



**TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC**

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

**Hà Nội, 11 - 11 - 2022**

**ERSD 2022**



**NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI**

## **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**  
**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**  
**Cục Bản đồ - Bộ Tổng tham mưu**  
**Hội Cơ học Đá 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 Địa chất Kinh tế Việt Nam**  
**Hội Khoa học và Công nghệ Mỏ Việt Nam**  
**Hội Khoa học Kỹ thuật Địa vật lý Việt Nam**  
**Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam**  
**Hội Trắc địa - Bản đồ - Viễn thám Việt Nam**  
**Viện Địa chất và Địa vật lý biển**  
**Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ**  
**Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai**  
**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. NGƯT Bùi Xuân Nam, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

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

### **Ủy viên**

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

GS.TS Đỗ Như Tráng, *Hội Cơ học Đá Việt Nam*

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

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

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

PGS.TS Nguyễn Công Giang, *Hội Công trình ngầm Việt Nam*

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

PGS.TS Phùng Mạnh Đắc, *Hội Khoa học và Công nghệ Mỏ Việt Nam*

PGS.TS. NGƯT Nguyễn Văn Lâm, *Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam*

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

PGS.TS. NGƯT Nguyễn Phương, *Hội Địa chất Kinh tế Việt Nam*

PGS.TS Đặng Trung Thành, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

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

PGS.TS Lê Đức Tình, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

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

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

TS Trần Thị Phúc An, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Đỗ Huy Cường, *Viện Địa chất và Địa vật lý biển*

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

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

TS Ngô Hồng Điệp, *Trường Đại học Thủ Dầu Một*

TS Nguyễn Đại Đồng, *Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam*  
TS Nguyễn Đắc Đồng, *Tổng hội Địa chất Việt Nam*  
TS Lê Quốc Hùng, *Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam*  
TS Lê Đại Ngọc, *Cục Bản đồ - Bộ Tổng tham mưu*  
TS Đào Hồng Quảng, *Viện Khoa học Công nghệ Mỏ*  
TS Lê Văn Quyền, *Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam*  
TS Bùi Thị Thu Thủy, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS Đặng Kim Triết, *Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai*

## **BAN KHOA HỌC**

### **Trưởng ban**

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

### **Phó trưởng ban**

PGS.TS. ĐỖ Ngọc Anh, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

### **Ủy viên**

GS.TSKH. NGUYỄN Hoàng Ngọc Hà, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
GS.TS. NGUYỄN Võ Trọng Hùng, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
GS.TS. NGUYỄN Trương Xuân Luận, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
GS.TS. ĐỖ Như Tráng, *Hội Cơ học Đá Việt Nam*  
PGS.TS. ĐỖ Văn Bình, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Phùng Mạnh Đắc, *Hội Khoa học và Công nghệ Mỏ Việt Nam*  
PGS.TS. Phạm Văn Hòa, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Lê Văn Hưng, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Hoàng Văn Long, *Viện Dầu khí Việt Nam*  
PGS.TS. Phạm Văn Luận, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Nguyễn Quang Minh, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Phạm Xuân Núi, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Khổng Cao Phong, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

PGS.TS. Bùi Ngọc Quý, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Ngô Xuân Thành, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. NGUYỄN Tạ Đức Thịnh, *Hội Địa chất Công trình và Môi trường Việt Nam*  
PGS.TS. Nguyễn Thế Vinh, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Nguyễn Văn Xô, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Lê Hồng Anh, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. ĐỖ Huy Cường, *Viện Địa chất và Địa vật lý biển, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam*  
TS. Nguyễn Đại Đồng, *Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam*  
TS. Công Tiến Dũng, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Mạnh Hùng, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Quốc Phi, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Phạm Đức Thọ, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Bùi Thị Thu Thủy, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

## **BAN BIÊN TẬP**

### **Trưởng ban**

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

### **Phó Trưởng ban**

TS. Nguyễn Viết Nghĩa, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

### **Ủy viên**

PGS.TS. Tống Thị Thanh Hương, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. Phạm Văn Luận, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

PGS.TS. Bùi Ngọc Quý, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
PGS.TS. ĐỖ Như Ý, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Tô Xuân Bản, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Thị Mai Dung, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Mạnh Hùng, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Quốc Phi, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Phạm Đức Thọ, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

## **BAN THƯ KÝ**

### **Trưởng ban**

PGS.TS. ĐỖ Ngọc Anh, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

### **Phó Trưởng ban**

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

### **Ủy viên**

PGS.TS. Phạm Văn Luận, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Tô Xuân Bản, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Lê Quang Duyên, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Mạnh Hùng, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Duy Huy, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Nguyễn Quốc Phi, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

TS. Ngô Thanh Tuấn, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Phạm Đức Thọ, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
TS. Trần Thị Hải Vân, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
ThS. Hoàng Thu Hằng, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
ThS. Nguyễn Thanh Hải, *Trường Đại học Mỏ - Địa chất*  
ThS. Phạm Đức Nghiệp, *Trường Đại học Mỏ - 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 Mở - Địa chất (HUMG) và các đối tác tổ chức 2 năm một lần với mục tiêu tạo ra một môi trường bổ ích để các nhà chuyên môn trong và ngoài nước tụ hội và giới thiệu những kết quả và hướng mới trong nghiên cứu khoa học, thảo luận về các xu thế phát triển, thách thức và cơ hội đối với nhiều lĩnh vực khác nhau của Khoa học Trái đất, Tài nguyên địa chất, khai thác, chế biến, sử dụng và quản lý tài nguyên địa chất, bảo vệ môi trường và các ngành khác có liên quan.

Tiếp nối thành công của Hội nghị lần thứ nhất năm 2018 (ERSD 2018) và lần thứ hai năm 2020 (ERSD 2020), Hội nghị Toàn quốc Khoa học Trái đất và Tài nguyên với Phát triển bền vững lần thứ ba (ERSD 2022) được Trường Đại học Mở - Địa chất (HUMG) đăng cai tổ chức với sự tham gia đồng tổ chức của nhiều cơ quan quản lý, tổ chức nghiên cứu khoa học, đào tạo, và doanh nghiệp có uy tín trong nước gồm Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản 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, Cục Bản đồ - Bộ Tổng tham mưu, Hội Cơ học Đá 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 Địa chất Kinh tế Việt Nam, Hội Khoa học và Công nghệ Mở Việt Nam, Hội Khoa học Kỹ thuật Địa vật lý Việt Nam, Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam, Hội Trắc địa - Bản đồ - Viễn thám Việt Nam, Viện Địa chất và Địa vật lý biển, Viện Khoa học và Công nghệ Mở, Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai, Trường Đại học Thủ Dầu Một, và với sự tham gia nhiệt tình 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 bền vững tài nguyên địa chất, Môi trường và các lĩnh vực khoa học khác có liên quan như Cơ - Điện, Xây dựng, Công nghệ thông tin, ... cũng như việc ứng dụng chúng vào phát triển bền vững trong nhiều lĩnh vực 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. Hơn 300 bản thảo báo cáo khoa học liên quan tới các chủ đề của Hội nghị đã được gửi tới Ban biên tập. Trên cơ sở đó, 206 báo cáo có chất lượng tốt đã được lựa chọn và xuất bản trong Tuyển tập các báo cáo toàn văn của Hội nghị với các chủ đề khoa học sau:

1. *Địa chất, Kiến tạo và Địa chất môi trường*
2. *Địa chất công trình - Địa kỹ thuật*
3. *Địa chất thủy văn và Tài nguyên nước*
4. *Tài nguyên địa chất và quản lý bền vững*
5. *Sinh thái môi trường và an toàn*
6. *Quản lý tài nguyên và môi trường*
7. *Công nghệ mới trong xử lý môi trường*
8. *Phát triển bền vững khoa học công nghệ mở và môi trường*
9. *Những tiến bộ trong khai thác mỏ bền vững và có trách nhiệm*
10. *Công nghệ tiên tiến trong chế biến khoáng sản và tái chế*
11. *Xây dựng công trình với phát triển bền vững*
12. *Dầu khí tích hợp*
13. *Kỹ thuật Trắc địa- Bản đồ và hệ thống thông tin địa lý*
14. *Khoa học Cơ bản trong lĩnh vực Khoa học Trái đất và Môi trường*
15. *Cơ khí - Điện - Tự động hóa*

Toàn bộ thông tin khoa học về hội nghị được tích hợp vào Website chính thức của Hội nghị tại địa chỉ: <http://ersd.humg.edu.vn/>.

Ban tổ chức xin trân trọng cảm ơn Trường Đại học Mở - Địa chất, với tư cách là đơn vị đăng cai tổ chức Hội nghị, cùng các đơn vị đồng tổ chức đã hợp tác chặt chẽ và góp phần quan trọng vào việc tổ chức Hội nghị này. Cảm ơn các nhà khoa học và nhà chuyên môn 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 các chuyên gia đọc bài đã có nhiều nỗ lực và đóng góp để nâng cao chất lượng khoa học của các báo cáo, góp phần quan trọng vào thành công của 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 và tổ chức hội nghị, chất lượng báo cáo, biên tập, và xuất bản kỷ yếu hội nghị nhằm nâng cao chất lượng của các hội nghị tiếp theo, góp phần thúc đẩy sự phát triển bền vững của hoạt động nghiên cứu khoa học và trao đổi học thuật thuộc các lĩnh vực Khoa học Trái đất và Tài nguyên và các lĩnh vực khoa học khác có liên quan.

*Hà Nội, tháng 11 năm 2022*  
**THAY MẶT BAN TỔ CHỨC**

**GS.TS Trần Thanh Hải**

**MỤC LỤC**

Tuổi đồng vị U–Pb và đặc điểm địa hoá của zircon trong đá biến chất nhiệt độ siêu cao thuộc phức hệ Kannack, địa khối Kontum, Việt Nam <i>Bùi Thị Sinh Vương, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi, Ipei Kitano</i> .....	01
Các đá granit liên quan với khoáng sản wolfram trong cấu trúc Lô Gâm MBVN: Minh chứng từ thạch học, địa hóa và tuổi đồng vị <i>Phạm Thị Dung, Nevolko P.A, Svetlistkaia T.V, Nguyễn Thế Hậu, Trần Trọng Hòa</i> .....	07
Sự kiện kiến tạo Neoproterozoic khu vực Tây Bắc Việt Nam và ý nghĩa với kiến tạo khu vực <i>Bùi Vinh Hậu, Yoonsup Kim, Ngô Xuân Thành</i> .....	14
Ảnh hưởng của vận động tân kiến tạo đến sự biến đổi dòng của các dòng sông, ứng dụng nghiên cứu trong lưu vực sông Hương, Thừa Thiên Huế <i>Bùi Vinh Hậu, Trần Thanh Hải, Ngô Thị Kim Chi, Phan Văn Bình</i> .....	20
Nghiên cứu hoạt động tân kiến tạo và các tai biến địa chất liên quan khu vực đô thị Hội An và lân cận <i>Ngô Thị Kim Chi, Trần Thanh Hải, Bùi Vinh Hậu, Nguyễn Quốc Hưng, Phan Văn Bình, Bùi Thị Thu Hiền, Nguyễn Xuân Nam, Hoàng Ngô Tự Do</i> .....	26
Đặc điểm Foraminifera trong trầm tích Holocen khu vực đồng bằng sông Cửu Long <i>Ngô Thị Kim Chi, Trần Thanh Hải, Nguyễn Trung Thành, Bùi Vinh Hậu, Bùi Thị Thu Hiền, Phan Văn Bình, Phạm Thị Thanh Hiền</i> .....	32
Bằng chứng kiến tạo hoạt động khu vực Mường Tè dựa trên chỉ số địa mạo dòng chảy trích xuất từ ảnh ALOS DEM <i>Vũ Anh Đạo, Ngô Xuân Thành, Đinh Thị Huệ, Phạm Thế Truyền, Bùi Thị Thu Hiền, Trần Trung Hiếu</i> .....	37
Two distinct mantle domains beneath Southeast Asia manifested by surface intraplate volcanism <i>Nghiêm Văn Dao, Thanh Xuân Ngo, Trinh Hai Son, Phạm Ngọc Dung</i> .....	43
Middle Cambrian Gabbro in the Tam Ky – Phuoc Son suture zone: Evidence from U-Pb zircon age <i>Bùi Vinh Hậu, Ngô Thị Kim Chi, Nguyễn Quốc Hưng, Phan Văn Bình, Đặng Quốc Huy, Ngô Xuân Thành</i> .....	50
Đặc điểm thạch địa hóa các đá magma gabbro khu vực Hiệp Đức: Bằng chứng về magma cung lục địa giai đoạn Cambri muộn <i>Ngô Xuân Thành, Nguyễn Quốc Hưng, Phan Văn Bình, Bùi Thị Thu Hiền</i> .....	55
Composition of relic spinel mineral from the Hiep Duc serpentized peridotite and its significance on petrogenesis <i>Nguyễn Quốc Hưng, Phan Văn Bình, Ngô Xuân Thành, Phạm Ngọc Dung, Nguyễn Thị Hồng Hạnh</i> .....	61
Nghiên cứu phát triển sản phẩm du lịch tại công viên địa chất Lạng Sơn <i>Phạm Thị Thanh Hiền, Đỗ Mạnh An, Phạm Trường Sinh, Nguyễn Trung Thành, Phan Văn Bình, Dương Thị Hồng Đài</i> .....	67
Đặc điểm địa mạo đảo Lý Sơn và tiềm năng phát triển du lịch địa chất <i>Phan Văn Bình, Ngô Xuân Thành, Bùi Thị Thu Hiền, Phạm Trường Sinh, Nguyễn Trung Thành, Phạm Thị Thanh Hiền, Dương Thị Hồng Đài</i> .....	72

Nghiên cứu đặc điểm môi trường địa hoá đất trồng khu vực Đại Thịnh - Mê Linh - Hà Nội phục vụ phát triển bền vững rau an toàn <b>Đặng Thị Vinh, Nguyễn Khắc Giảng</b> .....	78
Nghiên cứu đánh giá ô nhiễm môi trường sau khai thác ở một số mỏ pyrit và giải pháp giảm thiểu <b>Nguyễn Thị Liên, Phạm Tích Xuân, Phạm Thanh Đăng, Nguyễn Xuân Quả, Đoàn Thị Thu Trà, Nguyễn Văn Phổ</b> .....	85
Một số đặc điểm địa chất các thành tạo basalt-diabas Cẩm Thủy, Viên Nam mức tuổi Mesozoi muộn Tây Bắc Việt Nam <b>Lê Tiến Dũng, Nguyễn Hữu Trọng, Trương Đức Tuấn, Nguyễn Khắc Giảng, Trương Xuân Luận, Tô Xuân Bản, Phạm Trung Hiếu, Trần Văn Đức, Hà Thành Như, Nguyễn Thị Ly Ly, Trần Bá Duy, Phạm Văn Nam</b> .....	92
Quá trình phát triển trong các chu kỳ ngắn thời gian gần đây tại Cồn Nổi, huyện Kim Sơn, tỉnh Ninh Bình <b>Tô Xuân Bản, Phạm Quang Sơn</b> .....	100
Earthquake-induced landslide hazard assessment in Trung Chai commune, Sapa, Vietnam using a deterministic method <b>Binh Van Duong, Fomenko I. K., Kien Trung Nguyen, Dang Hong Vu, Zerkal O. V., Ha Ngoc Thi Pham</b> .....	107
Bàn về công tác thí nghiệm trong phòng xác định một số đặc trưng cơ lý của đất <b>Đỗ Minh Toàn, Phạm Thị Nhung, Nguyễn Anh Đức, Nguyễn Thị Bích Hạnh</b> .....	113
Đặc điểm điều kiện địa kỹ thuật thành phố Hải Dương phục vụ quy hoạch xây dựng thành phố đến năm 2030 <b>Đỗ Hồng Thắng, Nguyễn Văn Phóng, Đỗ Minh Toàn</b> .....	117
Đặc điểm biến đổi áp lực nước lỗ rỗng dư trong đất cát cho khu vực thành phố Quy Nhơn tỉnh Bình Định dưới tác dụng tải trọng chu kỳ <b>Hứa Thành Thân, Nguyễn Ngọc Phúc, Nguyễn Văn Phóng, Hoàng Công Vũ</b> .....	126
Possibility of replacing cement with rice husk ash in soft soil improvement using soil-cement column <b>Nguyen Thanh Duong, Bui Truong Son, Nguyen Thi Nu</b> .....	133
So sánh các phương pháp đánh giá chất lượng khối đá đường hầm thủy điện Đăk Mi 2, tỉnh Quảng Nam và đề xuất giải pháp gia cố <b>Bùi Trường Sơn, Đào Mạnh Tùng, Phùng Hồng Quảng, Đỗ Minh Tuấn, Nguyễn Thị Nụ</b> .....	140
Một số phương pháp dự báo độ lún bề mặt khi thi công đường hầm bằng khiên đào (TBM) <b>Nguyễn Văn Hiến</b> .....	148
Ứng dụng các phương pháp địa vật lý trong đánh giá hiện trạng đê hiện hữu phục vụ quản lý, duy tu đê điều <b>Nguyễn Thị Nụ, Phan Văn Quang, Bùi Trường Sơn</b> .....	155
Đặc trưng biến dạng động của đất yếu $am_{Q_2^{2-3}1}$ khu vực Vĩnh Châu, tỉnh Sóc Trăng <b>Nguyễn Văn Phóng, Lê Văn Quyền</b> .....	164
Đánh giá khả năng mất ổn định của đoạn tuyến Km40+650 – KM 40+ 950 đê Hữu Cầu, tỉnh Bắc Ninh hiện hữu phục vụ quản lý, duy tu đê điều <b>Nguyễn Thị Nụ, Bùi Trường Sơn, Tạ Thị Toán, Vũ Hoàng Dương</b> .....	174

Nghiên cứu cường độ bám dính của vữa sử dụng xỉ đáy lò nhà máy nhiệt điện <i>Nguyễn Văn Hùng</i> .....	180
Nghiên cứu khả năng ứng dụng công nghệ cọc Jet grouting đường kính lớn xử lý nền đất yếu. Lấy ví dụ tại cảng Vĩnh Tân, Đồng Nai <i>Nguyễn Thành Dương, Phạm Thị Ngọc Hà, Đỗ Như Tùng</i> .....	187
Baseflow separation using isotopic technique and recursive digital filter method: A case study in the Red River Delta Basin from Vinh Tuong to Hung Yen <i>Võ Thị Anh, Dang Duc Nhan, Ha Lan Anh, Mai Dinh Kien, Vu Hoai</i> .....	195
Nghiên cứu đề xuất các giải pháp công nghệ phục hồi, bảo vệ các nguồn nước karst bị suy thoái ở vùng núi cao khan hiếm nước khu vực phía Bắc <i>Đào Đức Bằng, Nguyễn Văn Trãi, Nguyễn Minh Việt, Nguyễn Văn Lâm, Vũ Thu Hiền</i> .....	202
Cơ sở khoa học quy hoạch công trình ngầm ở Hà Nội trên quan điểm Địa chất thủy văn <i>Đoàn Văn Cảnh, Nguyễn Tiếp Tân, Trần Vũ Long</i> .....	209
Early warning for groundwater depletion in the Lower Mekong river delta <i>Nguyen Thi Ha, Nguyen Thi Hoa, Nguyen Thanh Kim Hue, Tran Viet Hoan,</i> .....	215
Ứng dụng mô hình MIKE dự báo khả năng tiêu thoát, trữ lũ khu vực Rạch Bầu Hạ, thành phố Tuy Hòa theo các kịch bản biến đổi khí hậu <i>Vũ Thu Hiền, Đào Đức Bằng, Trần Vũ Long, Dương Thị Thanh Thủy, Kiều Thị Vân Anh, Nguyễn Thị Bình Minh, Đinh Anh Tuấn, Phạm Minh Hòa</i> .....	221
Đánh giá hiện trạng và đề xuất giải pháp bảo vệ tài nguyên nước dưới đất tỉnh Ninh Bình <i>Nguyễn Đức Huy, Thân Văn Đón</i> .....	227
Xác định thông số địa chất thủy văn theo tài liệu hút nước thí nghiệm từ giếng trong đới ven sông Hồng khi mực nước sông thay đổi <i>Triệu Đức Huy, Tống Ngọc Thanh, Nguyễn Văn Lâm, Đặng Đình Phúc, Phạm Bá Quyền, Hoàng Đại Phúc</i> .....	233
Xây dựng mô hình thủy văn thủy lực phục vụ tính toán ngập lụt trên các sông của tỉnh Ninh Bình <i>Đặng Đình Khá, Tô Xuân Bản</i> .....	239
Trữ lượng khai thác tiềm năng nước dưới đất vùng kinh tế trọng điểm Đồng bằng sông Cửu Long <i>Phan Chu Nam, Phạm Kim Trạch, Vũ Thị Hương, Đặng Văn Túc, Nguyễn Văn Tài, Nguyễn Thanh Hà</i> .....	245
Uncertainty in base flow separation by recursive digital filter – case study in the Sesan river basin, Mekong basin <i>Nguyen Y Nhu, Dang Dinh Kha</i> .....	251
Tính toán mực nước hạ thấp bổ sung và chiều sâu mực nước hạ thấp dự báo cho các giếng khai thác có lưu lượng biến đổi theo thời gian <i>Đặng Đình Phúc, Nguyễn Bách Thảo, Đặng Hữu Nghị, Bùi Thị Vân Anh</i> .....	258
Nghiên cứu áp dụng phương pháp thí nghiệm sử dụng khí nén (PST) thay thế hút nước thí nghiệm trong các lỗ khoan thăm dò thuộc TKV <i>Nguyễn Bách Thảo, Dương Thị Thanh Thủy, Vũ Viết Quyết, Nguyễn Thị Thanh Thủy, Trần Vũ Long, Đào Đức Bằng, Kiều Thị Vân Anh, Vũ Thu Hiền, Nguyễn Tân An</i> .....	262



Nghiên cứu quá trình xâm nhập mặn nước dưới đất vùng hạ lưu sông Lũy, tỉnh Bình Thuận và đề xuất các giải pháp khai thác hợp lý <i>Nguyễn Bách Thảo, Nguyễn Xuân Thanh</i> .....	268
Xác định lượng bổ cập cho tầng chứa nước Holocen vùng bán đảo Phương Mai, Quy Nhơn, Bình Định <i>Dương Thị Thanh Thủy, Nguyễn Thị Hồng, Đặng Trần Trung</i> .....	276
Đánh giá đặc điểm các tầng chứa nước vùng kinh tế trọng điểm Đồng bằng sông Cửu Long <i>Phạm Kim Trạch, Vũ Thị Hương, Lê Quang Đạt, Nguyễn Thị Hải Sâm</i> .....	282
Nghiên cứu phân tích đánh giá thực trạng suy giảm tài nguyên nước dưới đất trong các thành tạo bazan ở Tây Nguyên <i>Đặng Trần Trung, Thân Văn Đón</i> .....	289
Các loại hình du lịch địa học tại Công viên địa chất toàn cầu UNESCO Đắk Nông <i>Đỗ Mạnh An, Trần Đức Thanh, La Thế Phúc, Nguyễn Tiến Dũng, Bùi Hoàng Bắc, Nguyễn Thị Thanh Thảo</i> .....	295
Đặc điểm thạch học, tướng đá, địa hóa và mối quan hệ nguồn gốc của các thành tạo magma xâm nhập khu vực Đồng Văn, Hà Giang <i>Nguyễn Khắc Du, Hoàng Thị Thoa, Phạm Thị Thanh Hiền, Tạ Thị Toán, Hoàng Văn Dũng, Lê Tuấn Viên, Nguyễn Văn Tuyên</i> .....	303
Phương pháp định tuổi đồng vị U-Pb trong khoáng vật allanite để nghiên cứu địa chất các mỏ khoáng. Áp dụng xác định tuổi thành tạo quặng đất hiếm đi cùng quặng sắt đồng mỏ Sin Quyền, Lào Cai <i>Ngô Xuân Đắc, Khương Thế Hùng, Lê Thị Thu, Hoàng Thị Thoa, Bùi Thị Thu Hiền, Phạm Thị Thanh Hiền</i> .....	309
Tiềm năng tài nguyên quặng thiếc và wolfram khu vực Lâm Đồng - Khánh Hòa <i>Đỗ Văn Định, Nguyễn Phương, Lê Thị Hương, Hoàng Hải Yến, Nguyễn Trường Giang</i> .....	316
Đặc điểm ngọc học amethys Xuân Lẹ, Thường Xuân, Thanh Hóa và phương pháp nâng cấp chất lượng amethys trong vùng nghiên cứu <i>Phạm Thị Thanh Hiền, Tạ Thị Toán, Hoàng Thị Thoa, Lê Thị Thu</i> .....	323
Đặc điểm địa chất mỏ vàng Pác Lạng và triển vọng của chúng ở vùng Đông Bắc Việt Nam <i>Khương Thế Hùng, Nguyễn Văn Đạt, Ngô Xuân Đắc, Phạm Như Sang, Nguyễn Khắc Du</i> .....	329
Nghiên cứu khả năng hấp phụ $Zn^{2+}$ bằng khoáng sét halloysit vùng Thạch Khoán, Phú Thọ <i>Trịnh Thế Lực, Lê Thị Duyên, Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Phương Thảo, Vũ Thị Minh Hồng, Hà Mạnh Hùng, Nguyễn Hữu Hiệp, Bùi Hoàng Bắc</i> .....	337
Đặc điểm hình thái - cấu trúc các vỉa than và định hướng công tác thăm dò phát triển mỏ khu vực Núi Hồng, tỉnh Thái Nguyên <i>Nguyễn Phương, Nguyễn Mạnh Hùng, Nguyễn Phương Đông, Đỗ Xuân Kiên</i> .....	343
Một số kết quả nghiên cứu địa chất mới từ tổng hợp tài liệu và đề xuất công tác nghiên cứu tiếp ở bể than Quảng Ninh <i>Nguyễn Phương, Đào Như Chức, Nguyễn Mạnh Hùng, Hà Minh Thọ, Phạm Tuấn Anh</i> .....	349
Nguồn gốc trầm tích phía Tây Nam Biển Đông trong thời kỳ Đệ tứ muộn dựa trên nghiên cứu thành phần khoáng vật sét và đồng vị Sr-Nd <i>Phạm Như Sang, Khương Thế Hùng, Nguyễn Hữu Hiệp</i> .....	356

Đặc điểm chất lượng và tiềm năng tài nguyên quặng kaolin-felspat khu vực Nậm Phang, Hà Giang <i>Nguyễn Thị Thanh Thảo, Nguyễn Tiến Dũng, Phan Việt Sơn, Chu Ngọc Tuyền, Hồ Mạnh Cường</i> .....	362
Đặc điểm địa chất, quặng hóa và triển vọng thiếc gốc khu vực tây bắc huyện Quỳnh Hợp, tỉnh Nghệ An <i>Nguyễn Thị Thanh Thảo, Nguyễn Văn Lâm, Nguyễn Tiến Dũng, Đỗ Mạnh An, Hồ Trung Thành</i> .....	368
Đặc điểm quặng hóa Sn -W khu vực Hồ Quang Phìn, Đông Văn, Hà Giang <i>Hoàng Thị Thoa, Nguyễn Khắc Du, Lê Thị Thu, Tạ Thị Toán, Phạm Thị Thanh Hiền, Hoàng Văn Dũng, Lê Tuấn Viên, Nguyễn Bá Dũng</i> .....	375
Đặc điểm vàng tự sinh trong một số vùng địa kiến tạo của Việt Nam <i>Lê Thị Thu, Hoàng Thị Thoa, Phạm Thị Thanh Hiền, Tạ Thị Toán</i> .....	381
Nghiên cứu đặc điểm trầm tích tầng mặt và triển vọng vật liệu xây dựng khu vực đới ven bờ từ Hải Phòng - Thái Bình <i>Nguyễn Khánh Tùng, Lê Văn Đức, Phạm Thị Thanh Hiền, Nguyễn Khắc Du</i> .....	389
Thực trạng và giải pháp quản lý chất thải rắn tại một số khu công nghiệp trên địa bàn tỉnh Hải Dương <i>Đỗ Văn Bình, Hà Thị Luyến, Trần Thị Kim Hà, Đỗ Thị Hải</i> .....	395
Đánh giá khả năng hấp phụ ion chì ( $Pb^{2+}$ ) bằng vật liệu vi nhựa và biochar từ phụ phẩm nông nghiệp <i>Hoàng Hồng Hạnh, Phạm Công Đạt, Nguyễn Mạnh Trung, Phạm Minh Hẹn, Võ Hữu Công</i> .....	401
Đánh giá hiện trạng và dự báo các nguồn thải chất thải rắn không nguy hại từ sản xuất của tỉnh Sơn La đến năm 2025 <i>Nguyễn Mai Hoa</i> .....	405
Đánh giá hiện trạng đa dạng hệ sinh thái thủy sinh Đầm Thị Nại, tỉnh Bình Định và đề xuất biện pháp quản lý <i>Trần Thị Thu Hương, Phạm Thùy My, Đỗ Thị Hải, Bùi Thị Mai</i> .....	412
Quản lý tài nguyên bằng công cụ mã nguồn mở Orfeo Toolbox. Nghiên cứu tình huống rừng quốc gia Tam Đảo <i>Hạ Quang Hưng, Hạ Phú Thịnh, Nguyễn Đình Thương, Đỗ Thị Minh Tâm</i> .....	418
Tác động ô nhiễm không khí tiềm tàng từ những bãi chôn lấp rác thải tạm thời tại thành phố Hạ Long, tỉnh Quảng Ninh <i>Trần Anh Quân, Nguyễn Thị Hồng Ngọc</i> .....	425
Research and evaluate contents of heavy metals in water of Ba Che river, Quang Ninh province, Vietnam <i>Dao Trung Thanh, Nguyen Thi Hong</i> .....	431
Nghiên cứu đánh giá chất lượng trầm tích của Hồ Tây và đề xuất giải pháp quản lý <i>Trần Thị Thanh Thủy, Đỗ Anh Tú</i> .....	437
Quá trình đô thị hóa tại Việt Nam và một số vấn đề môi trường <i>Vũ Thị Lan Anh, Nguyễn Thị Hồng</i> .....	444
Ảnh hưởng của cây xanh và mặt nước đến sự khuếch tán bụi tại khu vực khai thác đồng – apatit, tỉnh Lào Cai <i>Nguyễn Thị Cúc, Nguyễn Phương, Hoàng Anh Lê</i> .....	449

Nghiên cứu quá trình vận chuyển đồng vị phóng xạ từ đất lên rau muống tại khu vực mỏ đất hiếm Mường Hum, Bát Xát, Lào Cai <i>Nguyễn Văn Dũng, Nguyễn Thị Thu Trang, Vũ Thị Lan Anh, Đào Đình Thuần</i> .....	456
Đánh giá mức độ ô nhiễm nước mặt sông Thái Bình đoạn chảy qua tỉnh Hải Dương bằng công nghệ GIS và tư liệu ảnh viễn thám <i>Nguyễn Thị Ánh Nguyệt, Vũ Mạnh Tường, Nguyễn Quốc Phi, Vũ Thị Phương Thảo, Nguyễn Thị Cúc</i> .....	464
Đánh giá giá trị kinh tế tài nguyên khoáng sản đồng khu vực Tả Phời, Lào Cai <i>Nguyễn Phương, Nguyễn Phương Đông, Vũ Thị Lan Anh, Nguyễn Thị Cúc, Hoàng Hải Yến, Nguyễn Phúc Tú</i> .....	474
Thành phần cơ giới đất và hàm lượng mùn trong một số loại đất canh tác nông nghiệp và đất rừng ở huyện Pắc Nặm, tỉnh Bắc Kạn <i>Vũ Thị Phương Thảo, Nguyễn Đức Thành, Phạm Duy Trung, Nguyễn Quốc Phi</i> .....	481
Đánh giá ảnh hưởng của động đất đến khả năng xuất hiện trượt lở tại khu vực hồ chứa thủy điện Lai Châu <i>Phạm Văn Tiền, Phạm Thế Truyền, Trần Văn Phong, Trần Trung Hiếu, Nguyễn Quốc Phi, Nguyễn Văn Dương, Hà Thị Giang</i> .....	486
Đánh giá hiện trạng môi trường phóng xạ khu vực Pom Lâu - Châu Bình và giải pháp phòng ngừa <i>Nguyễn Phương Đông, Nguyễn Phương, Trịnh Đình Huấn, Hoàng Hải Yến, Đào Hồng Phong, Bùi Văn Thế</i> .....	493
Nghiên cứu đánh giá hiệu quả kinh tế - môi trường và tiềm năng điện gió tại Việt Nam <i>Nguyễn Phương Đông, Trần Thị Ngọc, Vũ Tuấn Minh</i> .....	500
Dự báo nhu cầu sử dụng nước và xu thế biến động tài nguyên nước tỉnh Cao Bằng <i>Nguyễn Thị Hòa</i> .....	505
Đánh giá hiện trạng tai biến địa chất khu vực huyện Nguyên Bình, tỉnh Cao Bằng sử dụng các nguồn dữ liệu mở <i>Nguyễn Thị Hòa, Nguyễn Quốc Phi, Phạm Đình Mạnh</i> .....	511
Nghiên cứu khả năng loại bỏ ô nhiễm hữu cơ và vi sinh trong nước thải dệt nhuộm bằng than hoạt tính tổng hợp từ lá tre <i>Trần Thị Thu Hương, Trần Thị Thanh Thủy, Trần Anh Quân, Trần Thị Kim Hà</i> .....	516
Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang nano TiO <sub>2</sub> biến tính nguyên tố đất hiếm ứng dụng cho việc xử lý Cu <sup>2+</sup> trong nước <i>Nguyễn Hoàng Nam, Đặng Thị Ngọc Thủy, Nguyễn Mạnh Hà, Trần Thị Ngọc, Nguyễn Thị Hồng</i> .....	522
Hiện trạng và đề xuất giải pháp nâng cao hiệu quả công tác quản lý chất thải nguy hại trên địa bàn tỉnh Khánh Hoà <i>Trần Thị Ngọc, Nguyễn Thị Hồng, Đào Trung Thành, Vũ Ngọc Quân</i> .....	529
Mô hình số ảo xây dựng bằng phương pháp trắc lượng từ camera chuyên động, hướng đi cho bảo tồn di sản văn hóa Việt Nam <i>Hạ Phú Thịnh, Hạ Quang Hưng</i> .....	534
Mô phỏng khối trượt lớn gây ra do mưa tại hồ chứa nước Vạn Hội, tỉnh Bình Định <i>Phạm Văn Tiền, Lê Hồng Lượng, Trần Thanh Nhân, Đào Minh Đức, Nguyễn Quốc Phi, Nguyễn</i>	

<i>Châu Lâm, Đinh Thị Quỳnh, Trần Trung Hiếu, Nguyễn Đức Anh, Trần Nguyễn Hữu Nguyên, Nguyễn Thị Mai Hương</i> .....	539
Áp dụng hệ thống quản lý an toàn và đánh giá rủi ro trong khai thác đá lộ thiên <i>Nguyễn Đình An, Trần Đình Bảo, Phạm Văn Hòa, Trần Quang Hiếu, Đỗ Ngọc Hoàn, Nguyễn Anh Thơ</i> .....	545
Xác định kích thước chiều rộng mặt tầng công tác khi chuyển tải đất đá bằng năng lượng nổ mìn trong công tác bạt ngọt núi <i>Trần Đình Bảo, Nguyễn Anh Tuấn, Phạm Văn Việt, Nguyễn Đình An, Lê Thị Thu Hoa, Vũ Đình Trọng</i> .....	553
Xây dựng quy trình nhận diện mối nguy và đánh giá rủi ro an toàn lao động trong hoạt động khai thác đá vật liệu xây dựng công suất nhỏ <i>Đỗ Ngọc Hoàn, Lê Thị Thu Hoa, Nguyễn Anh Thơ, Nguyễn Đình An, Trần Quang Hiếu, Phạm Văn Việt, Lê Quý Thảo, Phonepasert Soukhanouvang</i> .....	561
Nghiên cứu lựa chọn phương án đóng cửa mỏ phù hợp cho các mỏ than lộ thiên vùng Hòn Gai, Quảng Ninh <i>Đoàn Văn Thanh, Trần Đình Bảo, Lê Bá Phúc, Đỗ Văn Triều, Nguyễn Đình An, Vũ Đình Trọng</i> .....	568
Phân tích ổn định bờ mỏ bằng thuật toán ngẫu nhiên và tính toán ổn định các khối bằng neo: áp dụng cho mỏ than Khe Sim, Quảng Ninh <i>Nguyễn Anh Tuấn, Phạm Văn Việt, Phạm Văn Hòa</i> .....	575
Xác định chỉ tiêu thuốc nổ phù hợp trong khai thác đá làm VLXD trên địa bàn tỉnh Hà Nam <i>Nguyễn Anh Tuấn, Phạm Văn Hòa, Lê Văn Quyển, Phạm Văn Việt, Trần Đình Bảo, Trần Quang Hiếu, Nguyễn Đình An, Lê Thị Thu Hoa, Nguyễn Duyên Phong, Khương Thế Hùng</i> .....	588
Đánh giá khả năng cưa đá granit bằng máy cưa đĩa qua ứng dụng phương pháp quyết định nhiều tiêu chí PROMETHEE <i>Phạm Văn Việt, Nguyễn Anh Tuấn, Trần Đình Bảo, Trần Hữu Trọng</i> .....	602
Nghiên cứu ứng dụng mô phỏng số cho dự báo các tai biến địa kỹ thuật trong khai thác mỏ hầm lò Việt Nam <i>Lê Tiến Dũng, Đào Văn Chi</i> .....	609
Nghiên cứu nâng cao hiệu quả nổ mìn khi thi công các đường lò lưu không tại mỏ Vi Kẽm, Lào Cai <i>Vũ Thái Tiến Dũng, Vũ Trung Tiến, Lê Tiến Dũng</i> .....	615
Nghiên cứu đề xuất giải pháp tổ chức sản xuất khi khai thác lò chợ cơ giới hóa vỉa 7 trong điều kiện địa chất đặc thù mỏ than Hà Lâm <i>Phạm Đức Hưng</i> .....	625
Nghiên cứu xác định ranh giới ảnh hưởng của khai thác lò chợ 31104 vỉa 11- Công ty cổ phần than Núi Béo <i>Phạm Đức Hưng, Bùi Thị Thu Thủy, Đỗ Anh Sơn, Lê Tiến Dũng, Vũ Trung Tiến, Nguyễn Cao Khải</i> .....	631
Đánh giá hiệu quả khai thác lò chợ xiên chéo bằng giàn ZRY tại Công ty 35 - Chi nhánh Tổng công ty Đông Bắc <i>Nguyễn Cao Khải, Nguyễn Phi Hùng, Phạm Đức Hưng, Lương Xuân Thành</i> .....	637

Giải pháp nâng cao hiệu quả thông gió khu mỏ Tây Nam Khe Tam Công ty 35 - Chi nhánh Tổng công ty Đông Bắc <i>Nguyễn Cao Khải, Nguyễn Văn Thịnh, Nguyễn Văn Quang, Đinh Thị Thanh Nhân</i> .....	646
Nghiên cứu dây truyền thiết bị máy khoan doa mở rộng thi công đào các lò thượng ở các mỏ than hầm lò vùng Quảng Ninh <i>Nguyễn Cao Khải, Vũ Thái Tiến Dũng</i> .....	652
Đề xuất giải pháp kỹ thuật và công nghệ khi khai thác vỉa than dưới điều kiện phức tạp tại mỏ than Mông Dương <i>Vũ Trung Tiến, Đỗ Anh Sơn, Phạm Đức Hưng</i> .....	659
Giải pháp nâng cao hiệu quả khai thác cho lò chợ vỉa 6 cánh Đông tại Mỏ Than Mạo Khê <i>Vũ Trung Tiến</i> .....	668
Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến độ thoát khí mê tan của vỉa 6A mỏ than Mạo Khê <i>Nguyễn Văn Thịnh</i> .....	676
Nghiên cứu kết cấu sập đỡ và độ ổn định của đá vách mềm yếu trong khai thác lò chợ vỉa 14 mỏ than Dương Huy <i>Bùi Mạnh Tùng</i> .....	683
Nghiên cứu thu hồi Cu trong xỉ nhà máy luyện đồng Lào Cai bằng phương pháp tuyển nổi <i>Vũ Thị Chinh, Nhữ Thị Kim Dung, Trần Văn Được, Phạm Thị Nhung, Phạm Thanh Hải</i> .....	689
Thử nghiệm các giải pháp công nghệ nhằm nâng cao chỉ tiêu thực thu và ổn định làm lượng tinh quặng đồng tại Nhà máy tuyển đồng Tả Phời – Lào Cai <i>Nhữ Thị Kim Dung, Phạm Văn Luận, Trần Văn Được, Lê Việt Hà, Phạm Mạnh Hà, Nguyễn Quý Nam</i> .....	696
Nghiên cứu thu hồi sắt từ bụi lò cao bằng quá trình tuyển bần đãi <i>Trần Văn Được, Nhữ Thị Kim Dung, Vũ Thị Chinh, Phạm Thanh Hải</i> .....	704
Định hướng phát triển bền vững ngành công nghiệp khai thác và chế biến quặng apatit tại Việt Nam <i>Lê Việt Hà, Phạm Văn Luận</i> .....	710
Determination the specific resistance of limestone filter cake by using Nutsche equipment <i>Thanh Hai Pham</i> .....	721
Tổng quan về các phương pháp tái chế và tái sử dụng phế thải của ngành công nghiệp khai khoáng <i>Phạm Văn Luận, Lê Việt Hà</i> .....	727
Một số giải pháp công nghệ nhằm nâng cao thực thu quặng tinh đồng tại Nhà máy tuyển đồng Tả Phời – Lào Cai <i>Phạm Thị Nhung, Nhữ Thị Kim Dung, Vũ Thị Chinh, Lê Việt Hà</i> .....	742
Nghiên cứu đánh giá khả năng sử dụng than Na Dương để hoàn nguyên quặng niken laterit <i>Phùng Tiến Thuật, Trần Trung Tới</i> .....	749
Mô phỏng số dự báo hệ số truyền nhiệt của bê tông khi chịu nén <i>Nguyễn Lê Đạt, Phạm Đức Thọ, Đặng Trung Thành</i> .....	756
Nghiên cứu độ ổn định của khối than đá xung quanh đường lò khi đào trong vỉa than có lớp kẹp sét mềm yếu <i>Đào Việt Đoàn</i> .....	762

Nghiên cứu độ ổn định khối đất đá – trạm quạt mức + 30 khi khai thác tận thu vỉa H10 Công Ty Cổ Phần Than Mông Dương – Vinacomin <b>Đào Việt Đoàn Vũ Trung Tiến, Đỗ Anh Sơn</b> .....	771
Ảnh hưởng của công nghệ kỹ thuật bơm vữa đến một số ứng xử cơ học của cọc đường kính nhỏ micropile: Nghiên cứu tổng quan <b>Bùi Văn Đức , Nguyễn Văn Mạnh</b> .....	782
Nghiên cứu ổn định nền móng và công trình ngầm có xét đến tính từ biến của đá <b>Nguyễn Huy Hiệp, Nguyễn Duyên Phong</b> .....	789
Nghiên cứu một số mô hình vật liệu nâng cao trong mô phỏng ứng xử của đất rời chịu tác dụng của tải trọng chu kỳ theo phương thẳng đứng <b>Phạm Văn Hùng</b> .....	795
Nghiên cứu những ứng xử cơ học của đất rời dưới tác dụng của tải trọng chu kỳ theo phương thẳng đứng <b>Phạm Văn Hùng, Vũ Minh Ngạn, Phạm Thị Nhân</b> .....	801
Nghiên cứu ảnh hưởng của cường độ bê tông gốc đến cường độ của bê tông sử dụng cốt liệu tái chế <b>Đặng Quang Huy, Phạm Đức Thọ, Vũ Minh Ngạn</b> .....	808
Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch khoan đến sự phân bố ứng suất của đá khô-nóng xung quanh giếng khoan ở tầng địa chất sâu <b>Trần Nam Hưng, Nguyễn Thị Thu Nga, Phạm Đức Thọ, Triệu Hùng Trường</b> .....	815
Nghiên cứu đề xuất các giải pháp nâng cao hiệu quả chống lò bằng vì neo trong các mỏ than hầm lò của TKV giai đoạn 2020-2025 <b>Đặng Văn Kiên, Trần Duy Học, Mai Xuân Thanh Tuấn, Võ Trọng Hùng, Nông Việt Trung</b> .....	822
Nghiên cứu ảnh hưởng của tương quan vị trí đường lò phía dưới bãi thải mặt mỏ đến ứng xử cơ học của kết cấu chống giữ đường lò tại vùng than Quảng Ninh <b>Đặng Văn Kiên, Đỗ Ngọc Anh, Lê Chí Kiên, Ngô Đức Quyền, Mai Xuân Thanh Tuấn, Nguyễn Hữu Sà</b> .....	830
Nghiên cứu chế tạo gạch không nung sử dụng chất kết dính geopolymer <b>Tăng Văn Lâm, Nguyễn Trung Hiếu, Võ Đình Trọng, Vũ Trọng Khang, Nguyễn Quốc Chuẩn</b> ...	840
Một số công nghệ tiên tiến trong thăm dò, nâng cấp và thay thế đường ống hạ tầng kỹ thuật tại các khu đô thị Việt Nam <b>Vũ Minh Ngạn , Đặng Quang Huy, Trần Hồng Hạnh, Phạm Văn Hùng, Lê Anh Quân</b> .....	846
Numerical simulation of a case of bored piles combined with ground anchor reinforcement for deep excavation <b>Pham Thi Nhan</b> .....	852
Nghiên cứu ảnh hưởng của đứt gãy đến sự biến đổi cơ học trong khối đá xung quanh công trình ngầm khi chịu động đất <b>Nguyễn Quang Phích, Nguyễn Ngọc Huệ, Nguyễn Quang Minh, Nguyễn Văn Mạnh, Trần Tuấn Minh</b> .....	858
Nghiên cứu ứng xử của đường hầm và kết cấu ngầm công trình lân cận trong điều kiện xây dựng đô thị <b>Đỗ Ngọc Thái, Nguyễn Huy Hiệp, Nguyễn Văn Quang</b> .....	864

Nghiên cứu, xây dựng mô hình trí tuệ nhân tạo sử dụng ANFIS để dự báo diện tích gương hầm sau khi nổ mìn <i>Nguyễn Chí Thành</i> .....	870
Nghiên cứu thực nghiệm ảnh hưởng của tải trọng đến hệ số thấm nước của bê tông nhẹ <i>Phạm Đức Thọ, Trần Thế Truyền</i> .....	876
Vật liệu Composite sợi công nghiệp nền gốc xi măng: Ứng dụng, tính toán thiết kế, mô phỏng ứng xử vật liệu <i>Trần Mạnh Tiến, Đỗ Ngọc Tú, Phạm Đức Thọ, Hoàng Đình Phúc, Nguyễn Đình Hải</i> .....	881
Ảnh hưởng của điều kiện liên kết giữa kết cấu chống và khối đất đến chuyển vị của đường hầm hình chữ nhật cong chịu tải trọng động đất <i>Phạm Văn Vĩ, Đỗ Xuân Hội, Đỗ Ngọc Anh, , Đỗ Ngọc Thái, Nguyễn Tiến Dũng</i> .....	889
Nghiên cứu bê tông thông minh cường độ cao có khả năng tự cảm biến sử dụng xi thép và sợi thép dưới tác dụng tải trọng nén <i>Lê Huy Việt, Nguyễn Văn Mạnh, Nguyễn Văn Khuây</i> .....	898
Amplitude anomalies in the central Song Hong basin <i>Anh Ngọc Le, Ngan Thi Bui, Oanh Thi Tran, Hang Thu Thi Nguyen, Hiep Quoc Le</i> .....	904
Công nghệ mới trong chế tạo chèo khoan PDC <i>Hoàng Anh Dũng, Lê Đức Vinh</i> .....	909
Nghiên cứu xác định vùng khai thác không sinh cát cho giếng QD-1P mỏ Hải Thạch <i>Lê Quang Duyên, Lê Đức Vinh</i> .....	915
Ứng dụng lý thuyết "Tối ưu hóa điểm dừng các quá trình ngẫu nhiên" vào lĩnh vực tìm kiếm thăm dò dầu khí <i>Trần Xuân Đào, Nguyễn Thế Vinh, Lê Đức Vinh</i> .....	922
Dự báo khả năng trượt lở đất tại Bản Mòng, Sapa bằng tài liệu thăm dò điện trở suất <i>Phạm Ngọc Đạt, Phạm Ngọc Kiên, Phạm Đức Nghiệp</i> .....	926
Đánh giá đặc trưng thống kê trường dị thường trọng lực khu vực miền Trung Việt Nam <i>Phan Thị Hồng, Petrov Aleksey Vladimirovich, Đỗ Minh Phương</i> .....	931
Ứng dụng phương pháp Georadar trong nông nghiệp <i>Phan Thiên Hương, Vũ Hồng Dương, Trần Danh Hùng, Trần Văn Khá</i> .....	937
Nghiên cứu ứng dụng mạng nơ-ron nhân tạo để dự báo phân bố đá chứa cát kết tuổi Oliogocen muộn khu vực bể Cửu Long <i>Nguyễn Duy Mười, Nguyễn Minh Hòa, Hà Quang Mẫn, Bùi Thị Ngân</i> .....	943
Nghiên cứu giải pháp khắc phục hiện tượng quay ngược khi dừng khẩn cấp máy nén khí CO <sub>2</sub> tại Nhà máy Đạm Cà Mau <i>Lê Vũ Quân, Hoàng Linh, Lê Thị Thu Hương, Nguyễn Văn Đô, Nguyễn Văn Thịnh</i> .....	949
Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ siêu kị nước trên cơ sở rGO và melamine ứng dụng trong xử lý nước nhiễm dầu <i>Ngô Hà Sơn</i> .....	955

Nghiên cứu giải pháp khắc phục hiện tượng quay ngược khi dừng khẩn cấp máy nén khí CO <sub>2</sub> tại Nhà máy Đạm Cà Mau <i>Nguyễn Văn Thịnh, Phạm Khánh Duy, Lê Đức Vinh, Hoàng Anh Dũng, Nguyễn Thanh Tuấn</i> ..961	
Nghiên cứu lựa chọn hệ thống thu nỏ địa chấn phản xạ 3D tại trũng Sông Hồng <i>Nguyễn Tuấn Trung, Nguyễn Văn Sang, Lại Mạnh Giàu, Kiều Duy Thông, Hoàng Văn Long</i> ....970	
Kiểm toán Hệ số an toàn Tải dọc trục khi Cứu kẹt Chuỗi cần khoan: Trường hợp giếng X, bể Nam Côn Sơn <i>Nguyễn Hữu Trường, Nhan Hoang Thịnh</i> .....978	
Nghiên cứu nâng cao hiệu quả ức chế sét của dung dịch polymer do Liên doanh Việt – Nga Vietsovpetro sản xuất <i>Trương Văn Từ, Nguyễn Tiến Hùng, Nguyễn Khắc Long</i> .....987	
Công tác thiết kế kỹ thuật quét Lidar tích hợp chụp ảnh số trên thiết bị bay không người lái phục vụ thành lập bản đồ địa hình tỷ lệ lớn <i>Trần Trung Anh, Trần Hồng Hạnh, Quách Mạnh Tuấn, Trần Trường Sinh</i> .....991	
Nghiên cứu khả năng triển khai giải pháp eLORAN ở Việt Nam <i>Kim Xuân Bách, Nguyễn Văn Đông, Đặng Huy Toàn</i> .....998	
Định hướng tuyệt đối gián tiếp trong công nghệ quét laser mặt đất áp dụng cho công trình dạng tuyến <i>Phạm Trung Dũng, Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Thị Kim Thanh, Trần Thùy Linh</i> .....1010	
Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Phát triển đô thị Thành phố Cần Thơ <i>Nguyễn Thị Hồng Diệp, Nguyễn Trọng Cần, Bùi Hoàng Phúc</i> .....1018	
Quy hoạch không gian ngầm – hướng đi tất yếu để đô thị Việt Nam phát triển bền vững <i>Lê Thị Thanh Hằng</i> .....1030	
Chuyên đổi kết quả bình sai lưới tự do ứng dụng trong phân tích biến dạng <i>Phạm Quốc Khánh</i> .....1037	
Công nghệ khảo sát, đo đạc, nghiên cứu đại dương sử dụng Sonar đa tia và Robot tự hành (AUV) <i>Martin Gutowski, Nguyễn Đình Hiếu, Vũ Hồng Cường</i> .....1043	
Hành trình hướng tới mục tiêu net zero: vai trò của công nghệ địa không gian <i>Võ Chí Mỹ, Bùi Xuân Nam, Nguyễn Quốc Long, Võ Ngọc Dũng</i> .....1056	
Phân vùng nguy cơ trượt lở khu vực huyện Đà Bắc, tỉnh Hòa Bình trên cơ sở phân tích thứ bậc AHP <i>Bùi Hạnh Thảo Phương, Nguyễn Quốc Định, Dương Anh Quân, Bùi Ngọc Quý</i> .....1063	
Xây dựng hệ thống cảnh báo sớm đa tai biến ở quy mô cấp huyện cho vùng núi Tây bắc trên cơ sở tích hợp công nghệ 4.0 và công nghệ đa phương tiện <i>Nguyễn Ngọc Thạch, Phạm Xuân Cảnh, Nguyễn Quốc Huy, Đặng Ngô Bảo Toàn, Nguyễn Thị Thu Hien</i> .....1075	
Sử dụng quy trình phân tích thứ bậc (AHP) trong lập bản đồ mức độ nhạy cảm địa chấn tỉnh Cao Bằng và kề cận trên cơ sở các chỉ số địa mạo <i>Cao Đình Trọng, Cao Đình Triều, Nguyễn Mạnh Lực, Dương Văn Thành</i> .....1091	
Phương pháp lọc nhiễu trong quan trắc tự động bằng công nghệ gnss <i>Dương Thành Trung, Lại Đức Trường, Hoàng Anh Tuấn</i> .....1099	



Thông kê R trong bài toán kiểm định tham số <i>Phạm Ngọc Anh</i> .....	1106
The experience of organizing EFL online teaching <i>Nguyen Thi Nguyet Anh</i> .....	1111
Đặc trưng dao động cưỡng bức của hệ lò xo - khối lượng trong mặt phẳng có tính đến ma sát với hiệu ứng Stribeck <i>Phạm Ngọc Chung, Nguyễn Như Hiếu</i> .....	1117
Tổng quan về một số phương pháp chế tạo vật liệu bán dẫn hệ thấp chiều <i>Nguyễn Xuân Chung</i> .....	1123
Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al <i>Công Tiến Dũng, Phương Thảo, Lê Thị Phương Thảo</i> .....	1128
Tổng hợp và nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 của màng phủ polypyrrole trong môi trường axit sulfuric <i>Phạm Tiến Dũng, Nguyễn Thị Kim Thoa, Hà Mạnh Hùng</i> .....	1134
Nghiên cứu khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ bằng hydroxyapatit tổng hợp <i>Lê Thị Duyên, Hoàng Thanh Bình, Trần Thị Thu Hương, Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Phương Thảo, Võ Thị Hạnh, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Thị Thu Hiền, Phạm Tiến Dũng, Công Tiến Dũng, Đinh Thị Mai Thanh</i> .....	1141
Mô hình hóa và thiết lập hệ phương trình chuyển động cho robot song song 3RRR có khâu đàn hồi <i>Đinh Công Đạt</i> .....	1147
Nghiên cứu quy trình chiết xuất L-tetrahydropalmatine trong cây Bình Vôi chữa bệnh mất ngủ <i>Nguyễn Thu Hà, Vũ Duy Thịnh</i> .....	1153
Common errors in using English collocations by students at Hanoi University of Mining and Geology <i>Le Thi Thuy Ha, Dang Thanh Mai</i> .....	1157
Tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ <i>Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Xuân Chung, Hồ Quỳnh Anh</i> .....	1161
Nghiên cứu khả năng xử lý ion $Ni^{2+}$ trong nước bằng vật liệu tự nhiên sericit ở mỏ Sơn Bình, Hà Tĩnh <i>Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Nguyễn Mạnh Hà, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Thị Thanh Thảo, Bùi Hoàng Bắc</i> .....	1167
Ước lượng xác suất đuôi của nghiệm mô hình CIR với nhiễu là chuyển động Brown phân thứ <i>Nguyễn Thu Hằng</i> .....	1173
Xây dựng thuật toán tiến cho bài toán quan sát đa mục tiêu MTT sử dụng HMM không tuần nhất <i>Nguyễn Thị Hằng</i> .....	1178
Ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái điện môi exciton trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide <i>Nguyễn Thị Hậu, Đỗ Thị Hồng Hải</i> .....	1184
Mối quan hệ giữa Glucocorticoid và tế bào tự diệt NK <i>Vũ Thị Minh Hồng, Phạm Tiến Dũng</i> .....	1190

Glucocorticoid và các tác động khi sử dụng <i>Vũ Thị Minh Hồng, Đỗ Thị Hải</i> .....	1196
Existence and asymptotic behavior of solutions to a class of semilinear degenerate parabolic equations with exponential nonlinearities <i>Nguyen Thi Hong, Dao Xuan Hung</i> .....	1202
Khả năng quang xúc tác và thu hồi của vật liệu tổ hợp $Ag_3PO_4/CoFe_2O_4$ <i>Nguyễn Mạnh Hùng, Đào Việt Thắng, Nguyễn Thị Diệu Thu, Hồ Quỳnh Anh</i> .....	1208
Tái sử dụng nước thải làng nghề tái chế nhôm bằng công nghệ màng <i>Nguyễn Việt Hùng, Nguyễn Hoàng Nam, Lê Thị Phương Thảo, Vũ Thị Minh Hồng Nguyễn Mạnh Hà</i> .....	1213
Dạng điệu biên của hàm Squeezing gần điểm biên lồi tuyến tính <i>Nguyễn Thị Lan Hương</i> .....	1219
ESP teachers' roles at a technical university from teachers' perspectives <i>Duong Thuy Huong</i> .....	1224
Độ đo xác suất trên $C[0,1]$ <i>Nguyễn Thế Lâm</i> .....	1230
Điều kiện tối ưu cho bài toán cực tiểu <i>Nguyễn Thùy Linh</i> .....	1234
Cấu trúc lõi/vỏ và tính chất vật lý của vật liệu composite $(1-x)PbTiO_3/xCoFe_2O_4$ <i>Ngô Thị Cẩm Linh, Đào Việt Thắng</i> .....	1238
The application of teaching English as an international language for HUMG students <i>Dang Thanh Mai, Le Thi Thuy Ha, Vu Thanh Tam</i> .....	1243
Nghiên cứu nâng cao hiệu suất truyền năng lượng không dây sử dụng tấm vật liệu biến hóa có cấu trúc lục giác ở vùng MHz <i>Bùi Hữu Nguyễn, Vũ Đình Lâm, Đào Việt Thắng, Lê Đức Tuyên, Nguyễn Mạnh Hùng, Tống Bá Tuấn, Nguyễn Đức Khoát</i> .....	1247
Improving HUMG students' speaking skills through the English prosodic features <i>Nguyen Dao Ly Nhan Phuc</i> .....	1253
Why do we only need to one of the accuracy measures? <i>Le Bích Phương, Ha Huu Cao Trinh, Nguyen Thi Mai Hoa</i> .....	1258
Convexity of ROC curves <i>Le Bích Phương, Ha Huu Cao Trinh, Nguyen Thi Mai Hoa</i> .....	1262
Finite time stability of fractional-order neural networks with time-varying delay <i>Nguyen Truong Thanh</i> .....	1266
Techniques for teaching culture for non-English major college students <i>Nguyen Thi Thao</i> .....	1271
Đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp mạ tổ hợp Ni-TiO <sub>2</sub> bằng phương pháp đo phổ tổng trở	

<b>Lê Thị Phương Thảo, Nguyễn Thị Kim Thoa</b> .....	1275
Ảnh hưởng của ion đất hiếm ( $Y^{3+}$ , $Nd^{3+}$ , $Sm^{3+}$ ) lên cấu trúc tinh thể, tính chất quang học và tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$	
<b>Đào Việt Thắng, Nguyễn Mạnh Hùng, Hồ Quỳnh Anh, Nguyễn Thị Diệu Thu</b> .....	1280
Nghiên cứu cấu trúc tinh thể, tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu $Bi_{0,95}RE_{0,05}Fe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (RE = La, Ho)	
<b>Đào Việt Thắng, Nguyễn Mạnh Hùng, Hồ Quỳnh Anh, Nguyễn Thị Diệu Thu</b> .....	1285
Nghiên cứu vai trò của cation kim loại chuyển tiếp và nhiệt động học của quá trình tạo phức	
<b>Vũ Duy Thịnh, Nguyễn Thu Hà</b> .....	1291
Nghiên cứu ảnh hưởng của lovastatin đến khả năng giải phóng lovastatin từ vật liệu tổ hợp chitosan/carrageenan	
<b>Nguyễn Thị Kim Thoa, Vũ Quốc Mạnh, Hà Mạnh Hùng, Võ Thị Hạnh, Vũ Quốc Trung</b> .....	1296
Kết quả nghiên cứu thành phần hóa học và đánh giá hoạt tính hạ đường huyết của loài Địa hoàng <i>Rehmannia glutinosa</i>	
<b>Vũ Kim Thư, Công Tiến Dũng, Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Thị Kim Thoa, Đỗ Thị Hải, Trương Thị Thanh Thủy</b> .....	1303
Các hợp chất phenolic phân lập từ loài Sóc xéo <i>Glochidion obliquum</i> Decne	
<b>Vũ Kim Thư, Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Thị Kim Thoa</b> .....	1309
Trải nghiệm ứng dụng Classkick trong dạy và học tiếng Anh trực tuyến tại trường Đại học Mở - Địa chất	
<b>Trương Thị Thanh Thủy</b> .....	1313
Tính tự chủ của sinh viên trong học tiếng Anh trực tuyến tại trường Đại học Mở - Địa chất	
<b>Trương Thị Thanh Thủy</b> .....	1318
Dao động tham số của hệ phi tuyến cấp ba có chứa ma sát Coulomb, ma sát động và cản nhớt cấp phân số	
<b>Bùi Thị Thúy</b> .....	1323
Bài toán dòng chảy một chiều đối xứng trục tới giếng khai thác	
<b>Trần Thị Trâm</b> .....	1329
Classifying the idioms concerning money according to their meanings	
<b>Nguyen Hong Van</b> .....	1334
Introducing new social media terminologies	
<b>Nguyen Hong Van</b> .....	1338
Tăng cường khả năng phát quang của vật liệu $YVO_4:Eu^{3+}$ ứng dụng trong y sinh	
<b>Lê Thị Vinh, Hà Thị Phương, Hoàng Thị Khuyên, Nguyễn Thanh Hương, Phạm Thị Liên, Trần Thu Hương</b> .....	1342
Kỹ thuật cộng gộp sóng mang trong truyền dẫn dữ liệu qua mạng di động 4G-LTE	
<b>Tống Ngọc Anh, Hà Thị Chúc</b> .....	1346
Thuật toán lọc sai số thô trong hệ thống đo ứng dụng công nghệ IOT Gateway	
<b>Đặng Văn Chí, Nguyễn Thế Lực</b> .....	1353

Xây dựng mô hình mô phỏng mạch bảo vệ tổng hợp động cơ không đồng bộ ba pha <i>Nguyễn Trường Giang, Kim Thị Cẩm Ánh</i> .....	1360
Một giải pháp loại trừ ảnh hưởng của điện dung cách điện đến đặc tính của thiết bị bảo vệ rò dòng dòng đo xoay chiều <i>Kim Ngọc Linh, Nguyễn Thạc Khánh, Nguyễn Trường Giang, Kim Thị Cẩm Ánh</i> .....	1365
Tính toán kiểm tra điều kiện đảm bảo an toàn điện giật khi thiết kế các mạng điện khu vực mỏ hầm lò <i>Kim Ngọc Linh, Nguyễn Thạc Khánh, Nguyễn Trường Giang, Kim Thị Cẩm Ánh</i> .....	1371
Tổng quan về công nghệ bán dẫn thế hệ thứ ba: GaN và SiC <i>Nguyễn Tiến Sỹ, Hà Thị Chúc</i> .....	1377
Bảo vệ mất pha cho động cơ điện không đồng bộ ba pha theo nguyên tắc xung <i>Đình Văn Thắng</i> .....	1382
Nghiên cứu, xây dựng mạch xác định pha bị chạm đất cho lưới điện trung áp 6kV Mỏ <i>Đình Văn Thắng</i> .....	1386

## Thống kê R trong bài toán kiểm định tham số

Phạm Ngọc Anh\*  
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 tôi sẽ giới thiệu một số hàm trong R giúp người sử dụng thực hiện các bài toán kiểm định giả thuyết.

*Từ khóa:* thống kê R; kiểm định giả thuyết thống kê.

### 1. Đặt vấn đề

Ta nghiên cứu dấu hiệu tổng thể bằng phương pháp kiểm định giả thuyết thống kê. Với những thông tin bổ sung thay vì ước lượng các tham số của tổng thể ta đưa ra một giả thuyết về tổng thể và dùng thông tin mẫu để kiểm định tính đúng đắn của nó, nhờ đó mà phương pháp này cho phép giải quyết nhiều bài toán đa dạng hơn liên quan đến dấu hiệu nghiên cứu của tổng thể.

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Cơ sở lý thuyết

##### 2.1.1. Giả thuyết thống kê

Giả thuyết thống kê là giả thuyết về dạng phân phối xác suất của biến ngẫu nhiên, về các tham số đặc trưng của biến ngẫu nhiên hoặc về tính độc lập của biến ngẫu nhiên.

Giả thuyết thống kê đưa ra kí hiệu là  $H_0$  – gọi là giả thuyết gốc.

Khi đưa ra một giả thuyết thống kê, người ta nghiên cứu kèm theo nó mệnh đề mâu thuẫn với nó, gọi là giả thuyết đối, kí hiệu là  $H_1$ .

##### 2.1.2. Tiêu chuẩn kiểm định giả thuyết thống kê

Từ biến ngẫu nhiên gốc  $X$  trong tổng thể lập mẫu ngẫu nhiên kích thước  $n$

$$W = (X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Và chọn lập thống kê

$$G = f(X_1, X_2, \dots, X_n, \theta_0)$$

Trong đó  $\theta_0$  là tham số liên quan đến giả thuyết cần kiểm định. Điều kiện đặt ra đối với thống kê  $G$  là nếu  $H_0$  đúng thì quy luật phân phối xác suất  $G$  là hoàn toàn xác định. Thống kê  $G$  gọi là tiêu chuẩn kiểm định.

##### 2.1.3. Miền bác bỏ giả thuyết

Sau khi chọn được tiêu chuẩn kiểm định  $G$ , do quy luật phân phối xác suất của  $G$  đã biết nên với một xác suất khá bé bằng  $\alpha$  cho trước (thường lấy  $\alpha$  bằng 0,05 hoặc 0,01) có thể tìm được miền  $W_\alpha$  tương ứng sao cho với điều kiện giả thuyết  $H_0$  là đúng xác suất để  $G$  nhận giá trị thuộc miền  $W_\alpha$  bằng  $\alpha$

$$P(G \in W_\alpha | H_0) = \alpha$$

Biến cố ( $G \in W_\alpha$ ) đóng vai trò như biến cố nói trên và vì  $\alpha$  khá bé nên theo nguyên lý xác suất nhỏ coi như nó không xảy ra trong một phép thử.

\* Tác giả liên hệ

Email: phamngocanhbmtuan@hmg.edu.vn

Giá trị  $\alpha$  gọi là mức ý nghĩa của kiểm định và miền  $W_\alpha$  gọi là miền bác bỏ giả thuyết  $H_0$  với mức ý nghĩa  $\alpha$

#### 2.1.4. Giá trị quan sát của tiêu chuẩn kiểm định

Thực hiện một phép thử đối với mẫu ngẫu nhiên  $W = (X_1, X_2, \dots, X_n)$  thu được một mẫu cụ thể  $w = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  và qua đó tính được một giá trị cụ thể của tiêu chuẩn kiểm định G.

$$G_{qs} = f(x_1, x_2, \dots, x_n, \theta)$$

Giá trị trên gọi là giá trị quan sát của tiêu chuẩn kiểm định

#### 2.1.5. Quy tắc kiểm định

Sau khi đã tính được giá trị quan sát  $G_{qs}$  của tiêu chuẩn kiểm định, ta so sánh giá trị này với miền bác bỏ  $W_\alpha$  và kết luận theo quy tắc sau:

Nếu giá trị quan sát của tiêu chuẩn kiểm định thuộc miền bác bỏ  $G_{qs} \in W_\alpha$  thì điều đó giải thích rằng  $H_0$  sai và do đó ta bác bỏ  $H_0$  thừa nhận  $H_1$ .

Nếu giá trị quan sát của tiêu chuẩn kiểm định không thuộc miền bác bỏ  $G_{qs} \notin W_\alpha$  thì điều đó chưa khẳng định được rằng  $H_0$  đúng mà chỉ có nghĩa là qua mẫu cụ thể này chưa khẳng định được rằng  $H_0$  sai. Do đó ta chỉ có thể nói: Qua mẫu cụ thể này chưa có cơ sở để bác bỏ  $H_0$  (trên thực tế vẫn thừa nhận  $H_0$ ).

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp chung để kiểm định một giả thuyết thống kê như sau: Trước hết giả sử  $H_0$  đúng và từ đó dựa thông tin của mẫu rút ra từ tổng thể tìm được một biến cố A nào đó sao cho xác suất xảy ra biến cố A bằng  $\alpha$  bé đến mức có thể sử dụng nguyên lý xác suất nhỏ tức là có thể coi A không xảy ra trong một phép thử về biến cố này. Lúc đó trên một mẫu cụ thể thực hiện một phép thử đối với biến cố A, nếu A xảy ra thì điều đó chứng tỏ  $H_0$  sai và bác bỏ nó, còn nếu A không xảy ra thì ta chưa có cơ sở bác bỏ  $H_0$ .

### 3. Kết quả và thảo luận

Bảng sau cho ta các hàm kiểm định trung bình trong R phân loại theo dữ liệu:

	Dữ liệu	
Phương sai	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. Kiểm định trung bình một tổng thể khi đã biết phương sai của tổng thể, dữ liệu sơ cấp

Khi phương sai của tổng thể đã biết, dữ liệu sơ cấp, kiểm định trung bình tổng thể được tìm qua hàm *z.test* với các tham số cần thiết:

$$z.test(x, sigma.x, mu, alternative)$$

trong đó

*x*: véc tơ dữ liệu mẫu.

*sigma.x*: độ lệch chuẩn của tổng thể.

*alternative*: Chuỗi kí tự chỉ giả thuyết đối, *alternative* = *c("two.sided", "less", "greater")* tương ứng là giả thuyết đối là hai bên, bên trái, bên phải, mặc định là "two.side"

*mu*: Giá trị trung bình xác định theo giả thuyết không, mặc định trung bình bằng 0.

**Ví dụ:** Một công ty bảo vệ môi trường Mỹ EPA (Environmental Protection Agency) đã công bố những con số về bụi không khí thu thập được ở một số thành phố nước Mỹ. Ở thành phố St.Louis, EPA khẳng định rằng số microgram những hạt bụi lơ lửng trên một mét khối không khí tuân theo phân phối chuẩn với trung bình là  $82\mu g/m^3$  và độ lệch chuẩn là  $9\mu g/m^3$ . Các quan chức thành phố St.Louis đã làm việc với các doanh nghiệp, với những người đi làm bằng xe bus và với các nhà máy nhằm giảm con số này. Sau một thời gian, các quan chức thành phố đã thuê một công ti môi trường đo ngẫu nhiên mật độ bụi của không khí trong một vài tuần và được bảng dữ liệu sau

81.6	66.6	70.9	82.5	58.3	71.6	72.4	96.6
78.6	76.1	80.0	73.2	85.5	73.2	68.6	74.0
68.7	83.0	86.9	94.9	75.6	77.3	86.6	71.7
88.5	87.0	72.5	83.0	85.8	74.9	61.7	92.2

Với mức ý nghĩa 1%, hãy kiểm định xem mật độ bụi trung bình trong không khí có giảm một cách có ý nghĩa so với thời điểm mà EPA công bố hay không?

Gọi *X*: "Số microgram những hạt bụi lơ lửng trên một mét khối không khí"

$X \sim N(\mu = 82, \sigma^2 = 9^2)$ - theo khẳng định của EPA

Xét bài toán :  $H_0: \mu = 82$ ;  $H_1: \mu < 82$

```
library(BSDA)
Matdobui=c(81.6,66.6,70.9,82.5,58.3,71.6,72.4,96.6,
78.6,76.1,80.0,73.2,85.5,73.2,68.6,74.0,
68.7,83.0,86.9,94.9,75.6,77.3,86.6,71.7,
88.5,87.0,72.5,83.0,85.8,74.9,61.7,92.2)
z.test(Matdobui,sigma.x=9,mu=82,alternative="less")
qnorm(0.01)
```

```
One-sample z-Test

data: Matdobui
z = -2.4356, p-value = 0.007434
alternative hypothesis: true mean is less than 82
95 percent confidence interval:
 NA 80.74195
sample estimates:
mean of x
 78.125

> qnorm(0.01)
[1] -2.326348
```

Đọc kết quả:

-Giá trị thống kê  $z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{n}} = -2.4356$ ;

- $p$  – giá trị của bài toán là  $p$  – value = 0.007434

-Mật độ bụi trung bình trong mẫu là 78.125

Để kết luận bác bỏ  $H_0$  ta có thể dựa vào giá trị thống kê  $z = -2.4356$  nhỏ hơn giá trị tới hạn  $-z_{0.01} = -2.33$  hoặc sử dụng  $p$  – giá trị bằng 0,007434 nhỏ hơn mức ý nghĩa  $\alpha = 0.01$

Vậy tại mức ý nghĩa  $\alpha = 1\%$ , ta có đủ bằng chứng thống kê để cho rằng mật độ bụi thành phố đã giảm đi so với thời điểm EPA công bố.

### 3.2. Kiểm định trung bình tổng thể, phương sai đã biết, dữ liệu thứ cấp

Khi phương sai tổng thể đã biết, dữ liệu thứ cấp, kiểm định trung bình tổng thể được tìm qua hàm `zsum.test` với các tham số cần thiết

```
zsum.test(mean.x, sigma.x, n.x, mu, alternative)
```

trong đó:

`mean.x`: trung bình mẫu;

`n.x`: cỡ mẫu;

`sigma.x`: Độ lệch chuẩn của tổng thể.

Ví dụ: Theo một nghiên cứu trước đây cho thấy thu nhập trung bình của các nhà kế toán trong nước là 74917\$ /năm. Vì cuộc điều tra đã được tiến hành cách đây hơn 7 năm nên các nhà nghiên cứu muốn kiểm tra xem con số này có thay đổi không. Một nhóm nghiên cứu đã tiến hành điều tra 112 nhà kế toán khắp cả nước thấy thu nhập trung bình của họ là 78965\$. Tại mức ý nghĩa  $\alpha = 5\%$ , hãy kiểm định xem thu nhập trung bình của các nhà kế toán bây giờ có thay đổi so với thời điểm 7 năm trước không, biết thu nhập của các nhà kế toán bây giờ tuân theo phân phối chuẩn với độ lệch chuẩn là 14530\$

Gọi  $X$ : “ Thu nhập hiện nay của nhà kế toán” ( đơn vị \$)

$$X \sim N(\mu, \sigma^2 = 14530^2)$$

Xét bài toán :  $H_0: \mu = 74917$ ;  $H_1: \mu \neq 74917$

```
library(BSDA)
zsum.test(mean.x=78965,sigma.x = 14530,n.x = 112,mu=74917,alternative = "two.sided")
qnorm(0.025,lower.tail = F)
```

```
One-sample z-Test

data: Summarized x
z = 2.9484, p-value = 0.003194
alternative hypothesis: true mean is not equal to 74917
95 percent confidence interval:
 76274.06 81655.94
sample estimates:
mean of x
 78965

[1] 1.959964
```

Đọc kết quả:

Để bác bỏ  $H_0$ , ta có thể dựa vào giá trị thống kê  $z = 2.9484$  lớn hơn giá trị tới hạn  $z_{0.025} = 1.959964$  hoặc sử dụng  $p - value = 0.003194$  nhỏ hơn mức ý nghĩa  $\alpha = 0.05$

Vậy với mức ý nghĩa 5% ta có đủ bằng chứng thống kê để cho rằng thu nhập trung bình của các nhà kê toán hiện tại đã khác so với thu nhập trung bình của họ vào 7 năm trước.

### 3.3. Kiểm định trung bình một tổng thể, phương sai chưa biết, dữ liệu sơ cấp $t.test(x, mu, alternative)$

Ví dụ: Theo những con số được công bố bởi Bộ Nông nghiệp một nước cho thấy quy mô trung bình của các trang trại tăng lên so với trước. Trong những năm trước, quy mô trung bình của các trang trại là 70 hecta. Gần đây, số những trang trại giảm đi nhưng lượng đất trồng trọt được vẫn không đổi, do đó các trang trại trở nên lớn hơn. Xu hướng này có thể được giải thích một phần là do những trang trại nhỏ không có khả năng cạnh tranh về giá và chi phí của những trang trại hoạt động trên quy mô lớn và những trang trại này cũng không tạo ra được mức thu nhập cần thiết đáp ứng mức sống cho những người nông dân. Một nhà nghiên cứu nông nghiệp nước này tin rằng quy mô trung bình của các trang trại gần đây là 190 hecta. Để kiểm định lại giả thuyết của mình, nhà nghiên cứu đã tiến hành khảo sát quy mô của 23 trang trại trên khắp cả nước và thu được bảng số liệu sau:

178	196	190	202	221	191
182	185	186	223	201	180
175	200	186	191	223	173
218	204	236	224	224	

Với mức ý nghĩa 1%, hãy kiểm định lại giả thuyết của nhà nông nghiệp trên biết quy mô của trang trại tuân theo phân phối chuẩn.

Gọi  $X$ : “Quy mô trang trại” (đơn vị hecta) (Số liệu theo năm 1997)

Xét bài toán:  $H_0: \mu = 190$ ;  $H_1: \mu < 190$

```

>>> {r}
QuymOTT=c(178,196,190,202,221,191,
182,185,186,223,201,180,
175,200,186,191,223,173,
218,204,236,224,224)
t.test(QuymOTT,mu=190,alt="less")
qt(0.05,22,lower.tail = F)

```

---

```

One sample t-test

data: QuymOTT
t = 2.434, df = 22, p-value = 0.9882
alternative hypothesis: true mean is less than 190
95 percent confidence interval:
 -Inf 206.2392
sample estimates:
mean of x
199.5217

[1] 1.717144

```

$$\text{Giá trị thống kê } t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{se(\bar{x})} = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}} = 2.434$$

Bậc tự do (df: degree freedom) của phân phối  $t$  là  $n - 1 = 22$   
 $p - value = 0,9882$

Để bác bỏ  $H_0$ , ta có thể dựa vào giá trị thống kê  $t = 2.434$  lớn hơn giá trị tới hạn  $-t_{22,0.05} = -1.717144$  hoặc sử dụng  $p - value = 0.9882$  lớn hơn mức ý nghĩa  $\alpha = 0.05$  (chấp nhận  $H_0$ )

Vậy với mức ý nghĩa 5% ta có đủ bằng chứng thống kê để cho rằng quy mô trung bình của các trang trại những năm 1997 đã lên đến 190 hecta

### 3.4. Kiểm định trung bình một tổng thể, phương sai chưa biết, dữ liệu thứ cấp $tsum.test(mean.x, s.x, n.x, mu, alternative)$

trong đó:

$s.x$ : Độ lệch chuẩn mẫu.

Ví dụ: Trong những năm trước đây, giá cho thuê trung bình của cửa hàng ở một thành phố lớn vào khoảng  $20USD/m^2$ . Một nhà đầu tư bất động sản muốn xác định xem con số này bây giờ có thay đổi không nên đã thuê một nhà nghiên cứu điều tra về vấn đề này. Nhà nghiên cứu đã tiến hành thu thập một mẫu gồm 27 cửa hàng trong thành phố và thu được giá cho thuê trung bình là  $21.7USD/m^2$  với độ lệch chuẩn là  $1.8USD$ . Với mức ý nghĩa  $\alpha = 5\%$  nhà nghiên cứu kết luận được điều gì nếu biết giá thuê một mét vuông cửa hàng ở thành phố này tuân theo phân phối chuẩn?

Gọi  $X$ : “Giá thuê một mét vuông cửa hàng” (đơn vị USD)

$$X \sim N(\mu, \sigma^2)$$



Xét bài toán :  $H_0: \mu = 20$ ;  $H_1: \mu \neq 20$

```
...{r}
library(BSDA)
tsum.test(mean.x = 21.7,s.x = 1.8,n.x = 27,mu=20,alternative = "two.sided")
qt(0.025,26,lower.tail = F)
...

One-sample t-Test

data: Summarized x
t = 4.9075, df = 26, p-value = 4.29e-05
alternative hypothesis: true mean is not equal to 20
95 percent confidence interval:
 20.98794 22.41206
sample estimates:
mean of x
 21.7

[1] 2.055529
```

Đọc kết quả:

Để bác bỏ  $H_0$ , ta có thể dựa vào giá trị thống kê  $t = 4.9075$  lớn hơn giá trị tới hạn  $t_{26,0.025} = 2.055529$  hoặc sử dụng  $p - value = 4,29.10^{-5}$  nhỏ hơn mức ý nghĩa  $\alpha = 0.05$  ( bác bỏ  $H_0$ )

Vậy với mức ý nghĩa 5% ta có đủ bằng chứng thống kê để cho rằng trung bình giá cho thuê của cửa hàng hiện tại khác xa so với giá trị trung bình vào những năm trước.

#### 4. Kết luận

Bài báo có những đóng góp mới sau đây:

- Dùng các lệnh trong R để kiểm định được tham số giá trị trung bình 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 kiểm định cho giá trị trung bình 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 kiểm định cho các tham số ta sẽ xây dựng bài toán kiểm định cho hiệu các tham số của hai tổng thể. 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.

Sangho Suh, 2016. *Learning Analytics and Educational Data Mining*. Computer Science, Korea

## ABSTRACT

### R statistics in parameters testing problem

Pham Ngoc Anh\*

*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; statistical hypothesis testing.

## The experience of organizing EFL online teaching

Nguyen Thi Nguyet Anh\*  
Hanoi University of Mining and Geology

---

### ABSTRACT

The article presents the experience of organizing EFL (English as Foreign Language) online teaching at Hanoi University of Mining and Geology based on the platform of Microsoft Teams combined with other appropriate softwares for designing learning activities. It is concluded that a modern technology platform plays an essential role in teaching online. It is also noted that the combination of other factors such as teachers, supportive teaching tools and assessment can lead to an increase in both interactive and independent learning. The author notes the high potential for the use of videos which makes most students involved in the learning process and they have opportunities to demonstrate their ability of the targeted language. The evaluation indicates that when teachers present clear learning objectives, follow a routine for most of the lessons, they can deliver more effective online teaching. In order to gain an in-depth understanding of a specific group of participants in the context of a university, the author has used the research method of a case study and qualitative analysis method for collecting data.

*Keywords:* online teaching, EFL (English as Foreign Language), experience, teaching tools.

---

### 1. Introduction

Information technology and the Internet have changed the educational process significantly. Many traditional teaching methods become less effective because of the availability of information technology and the Internet. Moreover, the Covid-19 pandemic has been spreading rapidly to many countries across the world. Therefore, online teaching has become the priority substitute for most of the educational institutions in Vietnam. A large number of universities all over the country have moved face-to-face classroom teaching to online teaching and teachers have to change the way of conducting teaching process. Hanoi University of Mining and Geology (HUMG) has provided teachers with the favourable condition to carry out online classes during the pandemic. This article presents the important aspects of EFL online teaching drawn from the reality of organizing teaching English online at HUMG.

### 2. Literature review of online teaching

#### 2.1. A review of definitions of the term “online teaching”

There are different approaches to the definition of the term “online teaching” as the followings:

- The educational approach that all the course materials are delivered online without physical or on-campus activities. (Qunxing Ding & Haiyan Zhu, 2021)
- Delivery of instruction using different web-based technologies, from the Internet or an intranet and other communication technologies, that enable students to participate in learning activities beyond the campus, from students’ homes to workplaces and other locations. (Danilo M. Baylen & Erping Zhu, 2009).
- Teaching that is conducted through online tools and methods (Rifat Kamasak & Tugce Ezgi Soyaltin, 2021).

#### 2.2. Key components to successful online teaching

Alex Weitzel (2020) suggests the following key components to a successful online course:

- Picking the right platform for a successful online course

The platform chosen should have the features and functions that teachers need for their courses. For example, if teachers would like to record some teaching sessions, they need to be sure that the platform they choose has a recording option.

- High class engagement

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthinguyetanh@humg.edu.vn

Online courses need to be interesting because students are not in the same physical place as teachers, it is easy for them to get bored and distracted. Text-heavy presentations are usually boring so teachers should incorporate online resources into their class materials.

- Easy access to course materials.

Having a platform where students can easily access class presentations and supplemental course materials is a key component of successful online courses.

- Secure attendance tracking

Attendance tracking methods like assignment submittal or email verification don't reflect exactly how long students were in the session. An attendance solution like CourseKey, however, can accurately track how long a student was in the session by enabling students to check themselves in and out with secure user verification.

- Virtual office hours

When instructors are presenting to the whole class, they don't always have time to address individual students' questions. Giving students the option to spend one on one time with instructors to get extra help and have their questions answered can be really influential to students' comprehension.

### **3. The experience of organizing EFL online teaching at HUMG**

In the academic year 2019 - 2020 and 2021 - 2022, the Centre for Foreign Languages & Information Technology (CFI) at HUMG had to fulfill the mission of organizing teaching English online for about 2.500 first year students whose grades of English in the high school graduation examination were under 5 out of 10. They were required to take an extra course called Supplementary English course to improve their English ability before taking part in the official English courses at the University. In this article, the author covers some important aspects of EFL online teaching drawn from the reality of organizing Supplementary English classes at HUMG. With these aspects, EFL teachers can plan and deliver effective online English lessons.

#### **3.1. Choosing a platform and some teaching tools**

Making decision of a platform to deliver the online classes is the first essential step of teaching online. There are several recommendations such as Google Classroom, Zoom, Microsoft Teams and the like. Some of these are free online learning management service, some are required to pay for use. Most of these facilitate creativity, collaboration and grading.

At HUMG, after taking the advantages and disadvantages of some platforms into consideration, teachers decided to choose the platform of Microsoft Teams. The choice of this network was due to the fact that one hundred percent HUMG students had accounts in this network and were regularly exchanging information there. Moreover, Microsoft Teams has some supportive functions such as: School Data Sync, OneNote Class Notebooks, End-to-end assignment management.

Besides choosing the suitable platform of Microsoft Teams, teachers used some online supportive tools to obtain specific teaching objectives. The strengths and weaknesses of each teaching tool were thoroughly discussed. Teachers were guided to apply so they could match the good points of the chosen tools to the teaching objectives they want to achieve in their courses. The following teaching tools were put into practice for each step of a lesson.

- For lead - in step, wordwall.net was applied. Wordwall is a free online teaching & learning tool for designing language activities. Teachers enter the topic that they will deliver in class into this web - based tool and receive a number of customisable activities such as word games, maze chases, match - ups, quizzes. In this stage, teachers are suggested that they should choose the vocabulary students have already learnt.

- For presentation step, classroomscreen.com was applied. This web - based tool allows teachers to show the instructions for their lessons in a visual way. There are variety of widgets in this tool to support class activities and guide students to get to learn.

- For practice step, classkick.com was applied. The strong point of this free application is to display teachers in real-time exactly what students are doing so they can provide them with instant feedback.

- For production & personalisation step, jamboard.google.com or padlet.com was applied. They are best described as digital notice boards that allow users to work with one another in real-time. Teachers and students can put notes containing images, pictures, links, videos, document files on the board.

#### **3.2. Instructing and training students using the platform and supportive tools**

Instructing and training participants using the platform and teaching tools is the next important step to a successful online class. There are various online video explainers. Teachers can use these introductory videos as a guide.

At HUMG, at the beginning of the Supplementary English course, teachers assisted students to get to grips with the technology. Teachers planned to spend at least one period on introducing and instructing some useful functions of the platform and teaching tools. It was not waste of time when explaining things over and over again. Teachers used some online introductory videos as a guide in the following links:

1. <https://www.youtube.com/watch?v=-eR27ihkwc0>
2. <https://www.youtube.com/watch?v=WMmVwTEiEtI>
3. <https://www.youtube.com/watch?v=qOsnzXgR9sg>
4. <https://www.youtube.com/watch?v=Z7VYbjGyMb4>
5. <https://www.youtube.com/watch?v=jKmANP0dGz4>
6. <https://www.youtube.com/watch?v=doFSpEITu7E>

In reality, some students were not willing to watch the videos and follow the instructions. Therefore, teachers had to use these introductory videos as listening activities or reading exercises, even simple tests to try out functionality.

### ***3.3. Delivering instructions and providing students with clear learning objectives***

It might be difficult for students to adjust to online learning, especially when they are joining classes from their homes. It is a good way for teachers to give clear learning objectives, share materials, documents, presentation slides to help them follow their lessons.

At HUMG, teachers brought students into their lessons by starting the classes with learning objectives. Teachers used chat boxes or interactive whiteboards to share what they would cover during the lesson and explained what they expected from students. Teachers asked students to confirm their understanding in chat boxes and spoke to individuals if they were unclear about what to do.

### ***3.4. Creating a routine for most of the lessons of the whole course***

A routine for most of the lessons will help students feel confident and ready right at the beginning of each lesson. It also helps teachers give instructions faster and more efficient.

At HUMG, the following routine was created for most of the lessons in the online Supplementary English classes.

Step 1 called “Lead – in”: In this step, teachers started with a warmer activity that involved all the students. The activities included word games, match – ups, quizzes, a review or some student-centred discussion questions. In this stage, teachers chose the vocabulary that students had already learnt or the topic students had studied in the previous lessons.

Step 2 called “Presentation”: In this step, teachers went into the lesson objectives. Some web – based tools helped teachers show the instructions and the main contents in a visual way.

Step 3 called “Practice”: In this step, students worked on assignments with their facilities such as laptops, computers while getting assistance from teachers instantly.

Step 4 called “Production & Personalisation”: In this step, teachers and students put notes containing images, pictures, links, videos, document files on the board. In this stage, students created personalized videos with personal messages or activities.

### ***3.5. In-class pair work, group work and using audios, videos***

Creating a variety of learning activities will keep the lessons much more interesting. Working in pairs, groups or using audios, videos is a good way of organizing effective activities. Many platforms allow teachers to put their students in pairs or groups to work together in small divided rooms. There are various online tools assisting students to create audios, videos for personal messages, activities and assignments.

In the Supplementary English course at HUMG, teachers used the function called Breakout Rooms in Microsoft Teams before or during the time of lesson. They dropped in or out of these rooms to control the activities and gave their feedback to divided groups or individuals just as they would be in regular classes. They assigned students to breakout rooms. They could set a time limit, send announcements to each room, move students to different rooms and chat with them. For using videos and audios as effective learning tools, teachers required students to create audios of reading practice, making conversations with friends. During the class time, teachers showed videos without sound and had students develop a very simple imagined dialogue.

### ***3.6. Testing and Assessment***

Testing and assessment play a key role in teaching process. No serious study is possible without testing and assessment as they are considered the best way of making a judgment about the quality of teaching program as well as proficiency of a student’s knowledge. Moreover, testing and assessment can be a motivation for students to reach a new target.

At HUMG, after completing the Supplementary English course, students' progress was evaluated with the final tests of four skills including reading, writing, listening and speaking. The exam was conducted in the form of online assessment with the use of the Internet. Speaking skill was assessed in face-to-face sessions online through Microsoft Teams. Writing skill was directly assessed by the teachers through a professional testing system called HUMG - eExams developed by IT experts from HUMG. The other skills including reading and listening were automatically evaluated online through HUMG - eExams. The tests used for assessing the students' achievement had the same format as Key English Test (KET) known as Cambridge English Test. According to this format, it took students one hour to carry out the test of reading & writing named Paper 1 with 7 parts of 32 questions. Students were required to understand simple written information such as magazines, signs, newspapers. This paper's marks accounted for 50 % of total. Listening test named Paper 2 lasted 30 minutes with 5 parts of 25 questions. This paper required students to understand announcements and other spoken materials. This paper's marks accounted for 25 % of total. Speaking test named Paper 3 with 2 parts of 10 questions took 8–10 minutes for students to carry out. In the first part, students answered 5 simple questions about daily life, hobbies, job and study. In the second part, students were given an image and they answered the examiner's questions based on the information on the image. The marks for speaking skill accounted for 25 % of total. The speaking test was conducted face-to-face online through Microsoft Teams with one student and one examiner, which made the test more realistic and more reliable in the condition of distance oral testing. To make the results of other skills such as reading, listening and writing as realistic and reliable as speaking skill, students were required to set up two cameras during the assessment to ensure that students could not treat or receive assistance from other people. The exams were also recorded by the HUMG – eExams and Microsoft Teams.

#### 4. Evaluation of the effectiveness of EFL online teaching

Assessing student learning is an essential component of effective teaching. Both the experimental group of 30 students and control group of 30 students carried out the final tests. The students took part in the examination under the condition as described in Testing and Assessment. Two cameras were set up during the exam procedure, two people were in the audience for the room of 15 students and the entire procedure was monitored by the exam organizers.

The test scores of the experimental and control groups allowed us to draw conclusions about the effectiveness of organizing online Supplementary English course at HUMG. Conclusions are based on independent evaluation.

Exam results are measured by the following indicators:

- Percentage of points scored for Paper 1 (reading, writing)
- Percentage of points scored for Paper 2 (listening)
- Percentage of points scored for Paper 3 (speaking)

The results of the assessment correspond to the experimental group of 30 students who enrolled in the Supplementary English course in the first academic semester from September to December 2021. In this course, the experience of eight aspects drawn from the reality of organizing EFL online teaching at HUMG was adapted. The results of the assessment aimed at the purpose of measuring the impact of the aspects on the learners' English ability.

#### Impact on the learners' English ability

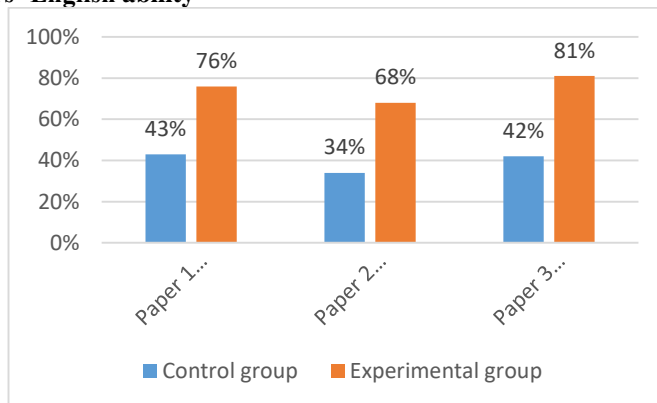


Fig 1. Comparison of the results of the control group and experimental group

Test scores demonstrate that the results of the experimental group are higher than the control group, especially in the practical part, Paper 3 (Fig. 1). Only 43% of students in control group got an equivalence

of level 2 according to The Common European Framework of Reference for Languages (CEFR) in reading & writing skills compared with 76% in the experimental group. Only 34% of students in control group got an equivalence of level 2 in listening skill compared with 68% in the experimental group. For speaking skill, 42% of students in control group got an equivalence of level 2 compared with 81% in the experimental group. The results can be seen in the Fig.1

#### **Learners' satisfaction with the course**

Thirty students of the experimental group were required to complete a satisfaction survey at the end of the Supplementary English course. The results were expressed in average percentages on a 5-point Likert scale with entirely agree, strongly agree, agree, disagree, entirely disagree. The questions in the satisfaction survey focused on the platform of Microsoft Teams, supportive teaching tools, motivation & guidance, in-class group work, feedback, achievement of learning goals, testing & assessment.

In order to collect more in-depth data from the participants, a semi-structured interview was organized. Thirty students were suggested to participate in the interview and provide some more information about the online Supplementary English course. The questions were mainly related to the students' viewpoints of the platform and teaching tools applied in the course, their preferred ways of interactions and feedback as well as their satisfaction with the course. The data from the interview were recorded and combined with the survey data in the same categories.

The overall results were favourable, showing a high level of satisfaction with 82% of students who strongly agreed that the platform of Microsoft Teams for learning allowed them to have more opportunities to improve their English abilities, especially most of the students in the interview realized that "Breakout Room" function in Microsoft Teams prevented them from being afraid of speaking English in front of other people. The same percentage of 82 % of students who agreed that the supportive teaching tools such as wordwall.net, classkick.com were a great help for them in the learning process. For the matter of learning goals, 78% of students were able to achieve the learning goals that they had made for themselves at the beginning of the course and they were satisfied with the experience that they had through most of the activities held by teachers. However, there was some negative feedback related to the assessment, 32% of students thought that the system of online assessment was not satisfactory. They found it difficult to access to the system of HUMG - eExams and technology including computers or a stable internet connection.

#### **5. Conclusion**

Online teaching will continue to play a key role in education due to the development of information technology and the Internet. The effectiveness of online teaching is always the subject for most of the teachers as well as researchers to seek and promote. By this article, the author would like to provide and recommend eight effective aspects of delivering online teaching process in the context of HUMG. Evaluation of the teaching effectiveness based on the experience of organizing Supplementary English classes has shown in-depth evidence and examples to teachers. Teachers can adapt the experience suggested in this paper to achieve higher results in online teaching environments in the specific time or normal teaching period. Although some in-depth evidence has been shown in the evaluation, there are some limitations in the study. The qualitative data is only from students' questionnaires and test results of a small number of 30 participants. A larger sample size would be a better way to ensure that the sample is considered the representative of a population and that the results can be generalized to a larger population.

#### **References**

- Alex Weitzel, 2020. *Five Key Components to a Successful Online Course*. Retrieved from <https://coursekey.com/blog/5-key-components-to-a-successful-online-course/>
- Cambridge ESOL, 2011. *Cambridge Key English Test, Examination Papers from University of Cambridge ESOL Examinations*. Cambridge: Cambridge University Press
- Danilo M. Baylen, Erping Zhu, 2009. *Encyclopedia of Distance Learning. Challenges and Issues of Teaching Online*. Second Edition. IGI Global Publisher of Timely Knowledge, USA DOI: 10.4018/978-1-60566-198-8.ch034
- Qunxing Ding, Haiyan Zhu, 2021. *Handbook of Research on Innovations in Non-Traditional Educational Practices. Flipping the Classroom in STEM Education*. IGI Global Publisher of Timely Knowledge, USA, DOI: 10.4018/978-1-7998-4360-3.ch008
- Rifat Kamasak, Tugce Ezgi Soyaltin, 2021. *Digital Pedagogies and the Transformation of Language Education. Promoting the Effectiveness of Language Teaching Through Online Academic Word Lists and Extensive Reading in the COVID-19 Pandemic*. IGI Global Publisher of Timely Knowledge, USA, DOI: 10.4018/978-1-7998-6745-6.ch009

## TÓM TẮT

### Kinh nghiệm tổ chức dạy học tiếng Anh trực tuyến

Nguyễn Thị Nguyệt Ánh\*  
*Trường Đại học Mở - Địa chất*

Bài báo trình bày những kinh nghiệm thực tế trong việc tổ chức dạy học tiếng Anh trực tuyến ở Trường Đại học Mở - Địa chất. Những kinh nghiệm này được tổng hợp thành những yếu tố cơ bản làm nên chất lượng dạy học trực tuyến như nền tảng công nghệ phù hợp, công cụ hỗ trợ giảng dạy hiệu quả, cách thức hướng dẫn và tương tác với học viên, sử dụng các phương tiện điện tử để thiết kế hoạt động dạy học và hình thức kiểm tra đánh giá. Tác giả áp dụng những kinh nghiệm trên vào việc dạy học cho một nhóm thực nghiệm và so sánh kết quả đạt được với một nhóm đối chứng. Tác giả sử dụng phương pháp nghiên cứu trường hợp và phương pháp nghiên cứu phân tích định tính để thu thập số liệu. Kết quả so sánh cho thấy những kinh nghiệm được trình bày trong bài báo này là hữu ích trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến.

*Từ khóa:* Dạy học trực tuyến, EFL (tiếng Anh dành cho người nước ngoài), kinh nghiệm, công cụ giảng dạy.

## Đặc trưng dao động cưỡng bức của hệ lò xo - khối lượng trong mặt phẳng có tính đến ma sát với hiệu ứng Stribeck

Phạm Ngọc Chung<sup>1\*</sup>, Nguyễn Như Hiếu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Mỏ - Địa chất

<sup>2</sup> Trường Đại học Phenikaa

---

### TÓM TẮT

Trong bài báo này, các tác giả đã phát triển một mô hình ma sát hai chiều với hiệu ứng Stribeck trong tính toán chuyển động phẳng với vận tốc thấp của một hệ lò xo - khối lượng chịu kích động cưỡng bức dạng tuần hoàn. Hiệu ứng Stribeck được biết đến trong chuyển động một chiều là hiện tượng mà lực ma sát giảm khi vận tốc tăng trong miền vận tốc tương đối thấp (tức vận tốc gần giá trị không). Với hiệu ứng Stribeck hai chiều, biến trạng thái trong mô tả chuyển động ở cấp độ micro của bề mặt tiếp xúc được tách làm hai thành phần theo hai phương khác nhau, mỗi thành phần tuân theo quy luật chuyển động đã biết từ mô hình một chiều. Phương trình vi phân chuyển động của hệ là phương trình vi phân phi tuyến và được giải bằng phương pháp số. Để đánh giá ảnh hưởng của lực kích động ngoài, các tác giả nghiên cứu đáp ứng hệ với các góc tác dụng khác nhau và các biên độ khác nhau của lực kích động. Kết quả chỉ ra rằng trong trường hợp biên độ kích động tương đối lớn, mô hình ma sát LuGre có thể trở về mô hình ma sát Coulomb đã biết.

**Từ khóa:** Dao động cưỡng bức; ma sát Coulomb; hiệu ứng Stribeck; biến trạng thái trong; nghiệm tuần hoàn

---

### 1. Giới thiệu

Ma sát là đối tượng xuất hiện trong hầu hết các lĩnh vực khoa học khác nhau có liên quan đến chuyển động giữa hai bề mặt (Brian, 1991; Dowson Duncan, 1997). Sự xuất hiện của ma sát có liên quan chặt chẽ đến cấu trúc tế vi của hai bề mặt và vận tốc chuyển động tương đối giữa chúng. Mô hình ma sát sớm nhất có lẽ được khám phá bởi Leonardo da Vinci năm 1490 (Leonardo da Vinci, 1509), tuy nhiên từ trước đó rất lâu, loài người đã từng lợi dụng hiện tượng bám dính giữa hai bề mặt để thực hiện vận chuyển nguyên vật liệu và hàng hóa, phục vụ cho việc xây dựng, phục vụ chiến tranh (Brian Feeny và đồng nghiệp, 1998). Ma sát có thể được phân làm hai loại: ma sát tĩnh và ma sát động. Ma sát tĩnh là ma sát xuất hiện giữa hai bề mặt tiếp xúc mà ở đó không có sự chuyển dịch tương đối giữa hai bề mặt với nhau. Ma sát động là ma sát xuất hiện khi hai bề mặt tiếp xúc chuyển động tương đối với nhau (Popova Elena và Popov Valentin, 2015). Mô hình ma sát động được biết đến nhiều nhất là mô hình ma sát Coulomb. Tuy nhiên mô hình này chỉ phù hợp với các chuyển động có vận tốc tương đối lớn. Đối với chuyển động với vận tốc thấp, mô hình ma sát Coulomb sẽ không còn phù hợp, thay vào đó người ta đề xuất các mô hình ma sát động khác, trong đó có sự xuất hiện của một biến trạng thái mới, gọi là biến trạng thái trong, để mô tả chuyển động ở mức độ vi mô giữa hai bề mặt. Mô hình ma sát động với tên gọi LuGre được đề xuất năm 1995 là một mô hình tương đối "mạnh" mà nó phù hợp với nhiều bài toán ma sát khác nhau (Canudas de Wit và đồng nghiệp, 1995). Điểm mạnh của nó là nó có thể bắt được hiệu ứng Stribeck trong chuyển động vận tốc thấp. Sau này, nhiều mô hình khác nữa được đề xuất dựa vào mô hình LuGre và đã áp dụng vào nhiều bài toán khác nhau của khoa học và kỹ thuật, chẳng hạn mô hình ma sát của Al-Bender (Al-Bender và đồng nghiệp, 2004), mô hình của Gonthier (Gonthier và đồng nghiệp, 2004), mô hình của Saha (Saha và đồng nghiệp, 2016). Trong các mô hình này, tác giả đều đưa ra một (hoặc nhiều) biến trạng thái trong và cách thức mô tả nó trong tính toán ma sát. Các mô hình đã nghiên cứu hầu hết dừng ở chuyển động trong không gian một chiều. Đối với không gian hai chiều mô hình ma sát nên được tiếp tục phát triển để bắt được tốt hơn nhiều hiện tượng xuất hiện trong đó mà mô hình một chiều có thể chưa phản ánh hết. Trong nghiên cứu này, các tác giả phát triển mô hình ma sát LuGre trong trường hợp một chiều đã biết sang bài toán hai chiều để tính toán chuyển động của một hệ lò xo - khối lượng chuyển động trong

\* Tác giả liên hệ

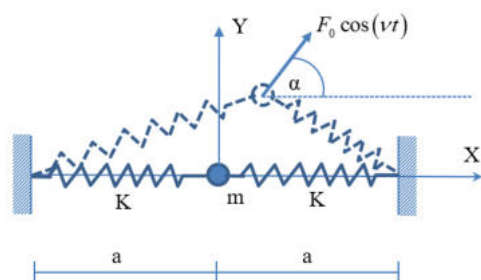
Email: phamngocchung@humg.edu.vn



mặt phẳng và chịu kích động ngoài tuần hoàn. Các ảnh hưởng của tham số kích động ngoài lên đáp ứng của hệ được nghiên cứu chi tiết.

## 2. Phương trình vi phân chuyển động

Xét hệ cơ học gồm vật khối lượng  $m$  gắn vào hai lò xo có cùng độ cứng  $K$  ở vị trí ban đầu nằm ngang và không co giãn như Hình 1. Vật  $m$  chịu tác dụng bởi một lực ngoài tuần hoàn  $F_{ex} = F_0 \cos(\nu t)$  nghiêng một góc  $\alpha$  so với phương ngang.



Hình 1. Mô hình hệ khối lượng - lò xo dưới tác động của lực ngoài tuần hoàn

Trong nghiên cứu này, bởi vì vật  $m$  chuyển động trong không gian hai chiều, các tác giả đã đề xuất sử dụng mô hình ma sát LuGre hai chiều để mô tả chuyển động của hệ. Lực ma sát được tách thành hai thành phần theo hai phương khác nhau  $\mathbf{F}_{fr} = (F_{fr,x}, F_{fr,y})$ , trong đó

$$F_{fr,x} = \Sigma_0 Z_x + \Sigma_1 \dot{Z}_x + \Sigma_2 \dot{X}, \quad F_{fr,y} = \Sigma_0 Z_y + \Sigma_1 \dot{Z}_y + \Sigma_2 \dot{Y} \quad (1)$$

với  $\Sigma_0, \Sigma_1, \Sigma_2$  lần lượt là hệ số độ cứng lông, hệ số cản của lông và hệ số cản nhớt trong chuyển động tương đối giữa hai bề mặt;  $(X, Y)$  là tọa độ vị trí của vật  $m$  trong hệ tọa độ OXY với O là gốc nằm ở giữa hai lò xo, trùng với vị trí ban đầu của  $m$  khi lò xo không co, không giãn;  $\dot{X}, \dot{Y}$  là hai thành phần vận tốc của vật. Biến trạng thái  $Z_x, Z_y$  được xác định từ các phương trình sau:

$$\dot{Z}_x = \dot{X} - \frac{\|\mathbf{V}\|}{G(\mathbf{V})} Z_x, \quad \dot{Z}_y = \dot{Y} - \frac{\|\mathbf{V}\|}{G(\mathbf{V})} Z_y \quad (2)$$

trong đó:  $\|\mathbf{V}\| = \sqrt{\dot{X}^2 + \dot{Y}^2}$  là độ lớn vận tốc của vật  $m$ ;  $G(\mathbf{V})$  là hàm Stribeck mô tả hiệu ứng Stribeck trong chuyển động vận tốc thấp, được xác định như sau:

$$G(\mathbf{V}) = \frac{1}{\Sigma_0} \left( F_c + (F_s - F_c) \exp \left\{ -\frac{\|\mathbf{V}\|^2}{V_s^2} \right\} \right) \quad (3)$$

với  $F_c = \mu_c N^*$ ,  $F_s = \mu_s N^*$  lần lượt là lực ma sát Coulomb, lực ma sát tĩnh được tính thông qua hệ số ma sát Coulomb  $\mu_c$ , hệ số ma sát tĩnh  $\mu_s$  và lực pháp tuyến  $N^*$ ;  $V_s$  là vận tốc Stribeck. Có thể thấy rằng nếu  $\|\mathbf{V}\| \rightarrow +\infty$  thì hàm Stribeck  $G(\mathbf{V})$  có dạng  $G(\mathbf{V}) = F_c / \Sigma_0$ , tức là mô hình ma sát Stribeck trở về mô hình ma sát Coulomb đã biết. Khi  $\|\mathbf{V}\| \rightarrow 0$  ta thu được  $G(\mathbf{V}) = F_s / \Sigma_0$ , tức là ta thu được mô hình ma sát tĩnh. Trong miền vận tốc gần không, hiệu ứng Stribeck được bộc lộ, có nghĩa là, khi vận tốc tăng thì ma sát giảm.

Sử dụng phương trình Lagrange kết hợp với biểu thức lực ma sát từ (1), ta thu được phương trình vi phân chuyển động của hệ như sau:

$$\ddot{x} = -\omega^2 (1+x) \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{(1+x)^2 + y^2}} \right) + \omega^2 (1-x) \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{(1-x)^2 + y^2}} \right) + \frac{1}{am} (\Sigma_0 Z_x + \Sigma_1 \dot{Z}_x + \Sigma_2 \dot{X}) + \frac{F_0 \cos \alpha}{am} \cos(\nu t) \quad (4.1)$$

$$\ddot{y} = -\omega^2 y \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{(1+x)^2 + y^2}} \right) - \omega^2 y \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{(1-x)^2 + y^2}} \right) + \frac{1}{am} (\Sigma_0 Z_y + \Sigma_1 \dot{Z}_y + \Sigma_2 \dot{Y}) + \frac{F_0 \sin \alpha}{am} \cos(\nu t) \quad (4.2)$$

trong đó:

$$x = \frac{X}{a}, y = \frac{Y}{a}, \omega = \sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (5)$$

Các đạo hàm theo thời gian  $\dot{Z}_x, \dot{Z}_y$  được xác định từ các phương trình (2), và (3);  $F_0 \cos(\nu t)$  là lực ngoài tuần hoàn với biên độ  $F_0$  và tần số  $\nu$ . Các phương trình (2) và (4) thiết lập được một hệ phương trình vi phân mô tả động lực học của vật  $m$  với các ràng buộc lò xo và các lực ma sát giữa hai bề mặt. Chú ý rằng hệ phương trình (4) và (2) là một hệ tương đối phức tạp bởi vì vừa có tính phi tuyến do đóng góp của phi tuyến hình học, vừa có đóng góp về tính phi tuyến của lực ma sát với hiệu ứng Stribeck thông qua hàm Stribeck  $G$ ; ngoài ra hệ còn chịu tác động của lực ngoài tuần hoàn. Để giải hệ này, các tác giả đã sử dụng thuật toán số Runge-Kutta, kết quả thu được sẽ được trình bày trong phần 3.

### 3. Phân tích đáp ứng hệ

Sử dụng phương pháp Runge-Kutta với tham số hệ được cho như trong Bảng 1, ta thu được kết quả đáp ứng được minh họa trên các Hình 2-8. Ta xét hai trường hợp sau đây ứng với hai góc khác nhau của  $\alpha$ : (i)  $\alpha = 90^\circ$ , (ii)  $\alpha = 60^\circ$ .

Bảng 1. Tham số hệ sử dụng trong mô phỏng số

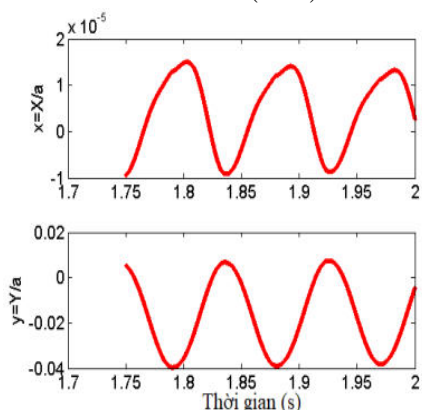
Tham số hệ/đơn vị	Ký hiệu	Giá trị
Độ cứng lòng (N/m)	$\Sigma_0$	100000
Hệ số cản lòng (Ns/m)	$\Sigma_1$	316.2278
Hệ số cản nhớt (Ns/m)	$\Sigma_2$	0.4
Khối lượng (kg)	$m$	0.2
Vận tốc Stribeck (m/s)	$V_s$	0.001
Hệ số ma sát tĩnh	$\mu_s$	0.61
Hệ số ma sát Coulomb	$\mu_c$	0.47
Chiều dài ban đầu lò xo (m)	$a$	0.2

#### 3.1. Đáp ứng hệ với góc $90^\circ$ của lực tác dụng

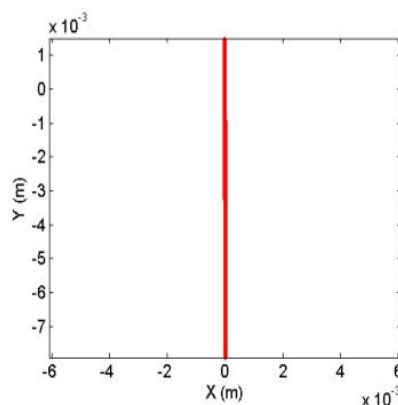
Trước tiên ta xét trường hợp góc của lực ngoài vuông góc với đường nối hai lò xo ở vị trí ban đầu. Vị trí ban đầu của vật có tọa độ là  $(X, Y) = (0, 0.04)$  (m), tức  $(x, y) = (0, 0.2)$ . Lúc này có thể "cảm nhận" trực quan là vật sẽ dao động theo phương vuông góc với đường nối hai lò xo, tức là dao động theo phương Y của hệ tọa độ. Độ cứng lò xo được lấy là  $K = 1000$  (N/m), với khối lượng của vật là  $m = 0.2$  (kg), tần số  $\omega$  của hệ tham chiếu một lò xo - một khối lượng tìm được là  $\omega = \sqrt{K/m} = 70.7107$  (rad/s). Giả sử tần số kích động được lấy là  $\nu = 70$  (rad/s) và biên độ kích động là  $F_0 = 5$  (N). Đáp ứng theo thời gian của tỉ số  $x = X/a$  và  $y = Y/a$ , trong đó  $a = 0.2$  (m) được minh họa trên Hình 2. Có thể thấy rằng các đáp ứng tỉ số  $x$  và  $y$  của hệ gần như tuần hoàn. Tuy nhiên giá trị của  $x$  khá nhỏ, vào khoảng dưới  $2 \times 10^{-5}$ , trong khi đó chuyển động của  $y$  là lớn hơn nhiều. Điều đó cho thấy chuyển dịch theo phương  $x$  gần như là không đáng kể. Mặc dù vậy giá trị của  $x$  khác không phản ánh một thực tế rằng, chuyển động của hệ vẫn bị lắc theo phương  $x$  do hiệu ứng của ma sát LuGre hai chiều. Theo phương Y dao động của hệ có giá trị lớn, tỉ số  $y = Y/a$  rơi vào khoảng từ  $-0.04$  đến  $0.01$ . Đồ thị quỹ đạo do đó sẽ gần như theo phương Y như minh họa trên Hình 3.

Hình 4 thể hiện tiến triển theo thời gian của các thành phần vận tốc và lực ma sát. Có thể thấy rằng, tại những vị trí vận tốc gần không, giá trị của lực ma sát thay đổi rõ rệt. Đó là do hiệu ứng Stribeck được tính đến. Chú ý rằng kết quả này được quan sát trong trường hợp tần số và biên độ của kích động được lấy như đã nói ở trên, tức là  $F_{ex}(t) = 5 \cos(70t)$  (N). Một điều đáng nói ở đây là các tác giả nhấn mạnh đến hiệu ứng Stribeck, nơi mà ở miền vận tốc thấp, hiệu ứng này được thể hiện. Trên Hình 5(a), các tác giả vẽ đường cong Stribeck theo lý thuyết dựa trên phương trình (3) và hiển thị các giá trị tính toán của đáp ứng vận tốc thu được từ Hình 4 và giá trị của hàm Stribeck tương ứng với vận tốc này. Rõ ràng rằng miền vận tốc có giá trị lớn làm cho hàm Stribeck gần như là hằng số, trong khi đó miền có giá trị vận tốc nhỏ làm

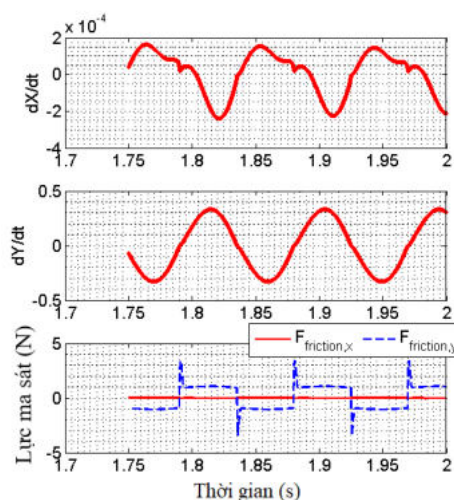
làm Stribeck có độ cao rõ rệt. Để thấy rõ hiệu ứng Stribeck, Hình 5(b) minh họa phần phóng to đối với miền vận tốc trong khoảng  $(-5,5) \times 10^{-3}$  (m/s).



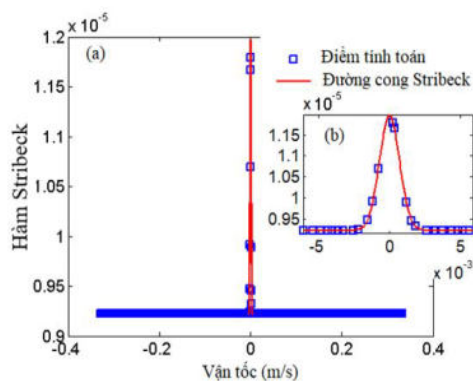
Hình 2. Tiến triển theo thời gian của các tỉ số  $x = X/a$  và  $y = Y/a$  ( $\alpha = 90^\circ$ )



Hình 3. Đồ thị quỹ đạo chuyển động của vật trong trường hợp góc kích động là  $90^\circ$



Hình 4. Tiến triển theo thời gian của thành phần vận tốc và lực ma sát ( $\alpha = 90^\circ$ )



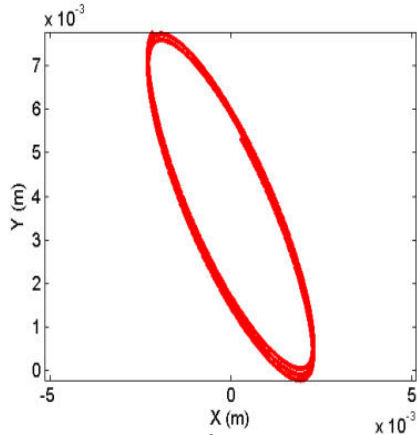
Hình 5. Đường cong Stribeck lý thuyết và tính toán

### 3.2. Đáp ứng hệ với ma sát hai chiều trong trường hợp góc tùy ý của lực tác dụng

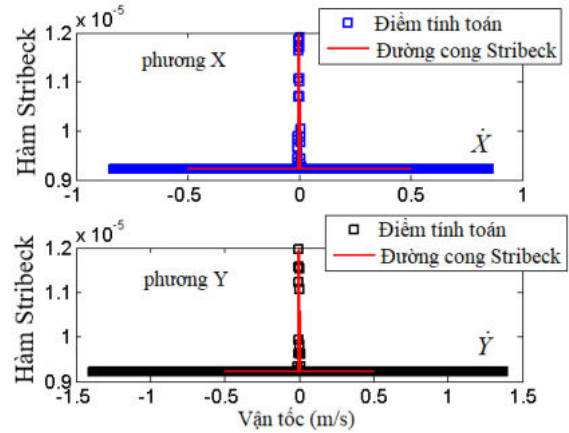
Trường hợp được xét ở đây là góc  $\alpha = 60^\circ \in (0, 90^\circ)$ . Với góc này, là chuyển động theo cả hai phương đều được thấy rõ, chẳng hạn trong Hình 6 minh họa quỹ đạo chuyển động của vật. Để thấy rõ hiệu ứng Stribeck, Hình 7 hiển thị hàm Stribeck theo các phương X, Y. Ta thấy rằng các điểm tính toán trùng với đường cong Stribeck được xây dựng. Như vậy trong trường hợp mô hình LuGre hai chiều, ta cũng thu được kết quả đáp ứng mà ở đó tồn tại miền vận tốc thấp gần giá trị không, và làm cho lực ma sát thay đổi tính chất so với ma sát Coulomb, tức ma sát giảm khi vận tốc tăng.

Để đánh giá ảnh hưởng của kích động ngoài, các biên độ kích động khác nhau được sử dụng trong tính toán. Hình 8 minh họa hàm Stribeck cho bốn giá trị khác nhau của biên độ  $F_0$ : (a):  $F_0 = 0.5$  (N); (b):  $F_0 = 1.0$  (N); (c):  $F_0 = 10$  (N); (d):  $F_0 = 50$  (N). Hình 8(a) nói lên rằng, với kích động biên độ nhỏ, vận tốc chuyển động của hệ khá thấp, do đó mô hình LuGre bắt giữ được hiệu ứng Stribeck khá rõ ràng. Các điểm tính toán hoàn toàn nằm trên phần đường cong chứ không phải là phần đường thẳng nằm ngang. Hình 8(b) ứng với biên độ kích động lớn hơn, tức  $F_0 = 1.0$  (N), cho thấy các điểm Stribeck bắt được dày đặc hơn Hình 8(a) và giá trị vận tốc vẫn nhỏ, nằm gần như trọn trên phần đường cong. Khi tăng biên độ kích động lên  $F_0 = 10$  (N), trên Hình 8(c), số điểm được tính toán trong miền vận tốc thấp bắt đầu giảm đi, thay vào đó là các điểm vận tốc tương đối lớn nằm trên phần gần như "thẳng" của đường cong Stribeck. Cuối cùng, trên Hình 8(d), với biên độ kích động tương đối lớn,  $F_0 = 50$  (N), thì miền vận tốc thấp với hiệu ứng Stribeck gần như không quan sát được. Giá trị lực kích động này lớn hơn nhiều so với lực ma sát tĩnh của vật khi tiếp xúc với mặt sàn, có vẻ như làm cho vật chuyển động với vận tốc tương đối

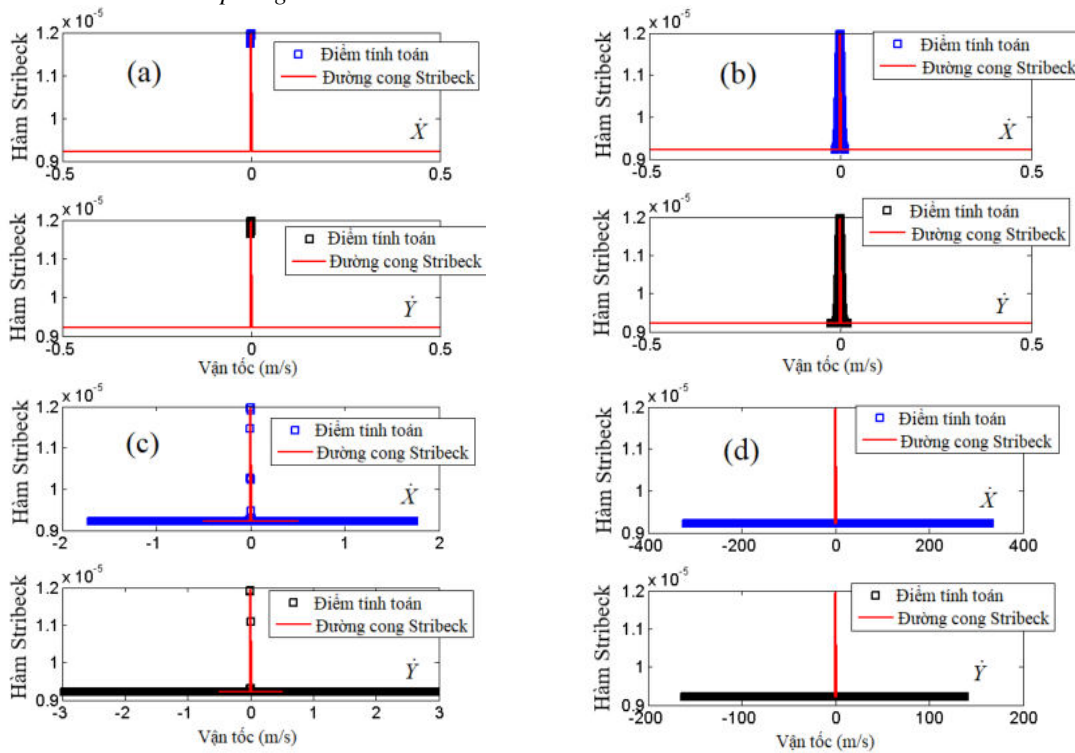
nhANH. Trong tình huống này, đường cong Stribeck sẽ trở về đường thẳng phản ánh lực ma sát Coulomb mà ở đó lực ma sát tăng khi vận tốc chuyển động của hệ tăng lên trong miền quan sát.



Hình 6. Quỹ đạo chuyển động của vật trong mặt phẳng XOY



Hình 7. Hàm Stribeck theo hai thành phần vận tốc



Hình 8. Ảnh hưởng của biên độ kích động ngoài đến sự xuất hiện của hiệu ứng ma sát Stribeck

#### 4. Kết luận

Dao động của hệ có tính đến ma sát là một bài toán phức tạp. Điểm mới của nghiên cứu này là đưa vào mô hình ma sát LuGre 2D để mô tả chuyển động của một hệ có cấu trúc hai lò xo và một khối lượng trong không gian hai chiều. Một lý do tương đối tự nhiên để sử dụng mô hình LuGre 2D là hệ chịu kích động của lực ngoài có góc nghiêng so với phương tham chiếu một góc tùy ý. Ở đây ảnh hưởng của kích động tuần hoàn lên đáp ứng hệ được nghiên cứu. Kết quả bài báo chỉ ra rằng, góc nghiêng và độ lớn biên độ lực kích động có ảnh hưởng đến chuyển động vận tốc thấp của hệ. Trong trường hợp biên độ kích động ngoài tương đối lớn, làm cho hệ chuyển động với vận tốc cũng tương đối lớn và do đó mô hình ma sát LuGre trở về mô hình ma sát Coulomb. Trong trường hợp kích động ngoài có biên độ nhỏ, chuyển động vận tốc thấp được quan sát và do đó mô hình LuGre bắt được hiệu ứng Stribeck.

#### Tài liệu tham khảo

Brian A.H.,1991. *Control of machines with friction*. New York: Springer Science+Bussiness Media.

Dowson Duncan, 1997. *History of Tribology* (2nd ed.). Professional Engineering Publishing. ISBN 978-1-86058-070-3.

Leonardo da Vinci, 1932. About Myself and My New Science, in *Pictorial Works of Art*, Vol. 1 (Academia, Moscow, 1932) [in Russian]

Brian Feeny, Arde'shir Guran, Nikolaus Hinrichs, Karl Popp, 1998. A Historical Review on Dry Friction and Stick-Slip Phenomena. *Appl. Mech. Rev.* 51(5): 321-341 (21 pages).

Popova Elena, Popov Valentin L., 2015. The research works of Coulomb and Amontons and generalized laws of friction. *Friction.*, 3(2): 183–190.

Canudas de Wit C., Olsson H., Åström K.J., Lischinsky P., 1995. A new model for control of systems with friction. *IEEE Trans Automat Contr.*, 40:419–25

Al-Bender F., Lampaert V., Swevers J., 2004. A novel generic model at asperity level for dry friction force dynamics. *Tribol Lett.*, 16:81–93.

Gonthier Y., McPhee J., Lange C., Piedbœuf J.C., 2004. A regularized contact model with asymmetric damping and dwell-time dependent friction. *Multibody Syst. Dyn.* pp, 11:209–33.

Saha A, Wahi P, Wiercigroch M, Stefanski A., 2016. A modified lugre friction model for an accurate prediction of friction force in the pure sliding regime. *Int J Non Linear Mech.* 80:122–31.

## ABSTRACT

### Characteristics of in-plane forced vibrations of a mass - spring system with Stribeck friction effect

Pham Ngoc Chung<sup>1,\*</sup>, Nguyen Nhu Hieu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup> Phenikaa University

In this article, the authors have developed a two-dimensional friction model with the Stribeck effect in calculating the low-velocity planar motion of a mass - spring system subject to periodic forced excitation. The Stribeck effect is known in unidirectional motion as the phenomenon where the friction force is decreasing as the velocity increases in the region of relatively low velocity (i.e., near-zero velocity). With two-dimensional Stribeck friction model, the state variable in the microscopic motion description of contact surface is split into two components in two different directions, each of which obeys the known friction laws from the one-dimension model. The differential equation system of motion is solved numerically. To evaluate the influence of the external excitation force, the authors examine the system response to different applied angles and different amplitudes of the excitation force. The results show that in the case of relatively large excitation amplitudes, the LuGre friction model can revert to the known Coulomb friction model.

**Keywords:** Forced vibration; Coulomb friction; Stribeck effect; internal state variable; periodic solution

## Tổng quan về một số phương pháp chế tạo vật liệu bán dẫn hệ thấp chiều

Nguyễn Xuân Chung\*  
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

### TÓM TẮT

Các vật liệu bán dẫn hệ thấp chiều là các vật liệu có kích thước cỡ nanomet như màng mỏng, dây nano, thanh nano hay chấm lượng tử, chúng có nhiều ứng dụng trong ngành Khoa học Vật liệu cũng như nhiều ngành khác. Các vật liệu này được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau với những thiết bị, quy trình công nghệ và yêu cầu về kỹ năng vận hành hệ thống khác nhau. Trong bài báo này, tác giả liệt kê các phương pháp phổ biến hiện nay trên thế giới để chế tạo vật liệu bán dẫn với cấu trúc nano, bao gồm có phương pháp phun xạ, đồng phun xạ, phương pháp bốc bay nhiệt, phương pháp ăn mòn hóa học, phương pháp ăn mòn điện hóa, phương pháp sử dụng ba pha rắn-lỏng-khí. Mỗi phương pháp chế tạo được phân tích và giải thích chi tiết về các thiết bị, nguyên lý hoạt động, quy trình kỹ thuật, các ưu và nhược điểm. Tình hình thực tế về ứng dụng của các phương pháp này tại các phòng thí nghiệm trên thế giới và tại Việt Nam cũng được bàn luận.

*Từ khóa:* Bán dẫn hệ thấp chiều, cấu trúc nano, phương pháp chế tạo mẫu, phun xạ, ăn mòn, bốc bay nhiệt.

### 1. Mở đầu

Vật liệu bán dẫn có rất nhiều ứng dụng trong các ngành khoa học, kỹ thuật như ngành điện tử, quang điện tử, y sinh... Các linh kiện truyền thống trong một mạch điện phổ biến là các transistor, diode, photodiode, tụ điện, điện trở có kích thước nhỏ để có thể được lắp ghép với nhau để tạo ra mạch điện, tuy nhiên chúng có thể được chế tạo kích thước khoảng vài chục micromet và được tích hợp trong một mạch điện nhỏ gọn được gọi là mạch tích hợp (IC). Với sự phát triển của khoa học công nghệ cũng như nhu cầu sử dụng, các thiết bị điện tử ngày càng cần thông minh hơn với nhiều yêu cầu như nhiều tính năng, tốc độ xử lý cao để giải được nhiều phép tính phức tạp, hiệu suất cao, kích thước nhỏ gọn để có thể tích hợp nhiều trong thiết bị và dễ mang đi, độ ổn định tốt hơn, tỷ số tín hiệu trên nhiễu cao,... Điều này đồng nghĩa với việc cần tích hợp nhiều linh kiện hơn, và việc giảm kích thước các linh kiện. Theo định luật Moore, số lượng transistor có trong mỗi chip tích hợp được tăng gấp đôi sau hai năm (Thompson, 2006). Định luật đã được nghiệm đúng trong các năm sau khi định luật ra đời. Ngày nay, kích thước của transistor đã được chế tạo từ 7-14 nm, điều này cho phép một số lượng rất lớn linh kiện có trong mỗi chip xử lý. Vật liệu bán dẫn với kích thước nano có thể đáp ứng được yêu cầu nói trên. Bán dẫn hệ thấp chiều thông dụng là các màng mỏng với độ dày vài chục nm, các dây, ống nano với đường kính vài chục nm và các chấm lượng tử với bán kính từ vài đến vài chục nm. Các vật liệu này có nhiều ứng dụng như đèn LED dùng màng mỏng chế tạo bằng phương pháp quang khắc (Mikulics, 2020), các hạt nano vàng được sử dụng trong việc trị liệu với bệnh nhân ung thư thông qua hiệu ứng plasmonics (Huang, 2010)... Khi vật liệu được chế tạo với kích thước nano, nhiều đặc tính mới xuất hiện, kích thước càng nhỏ thì hiệu ứng này càng rõ. Việc điều chỉnh kích thước được thông qua việc thay đổi các thông số chế tạo như thời gian chế tạo mẫu, tốc độ tạo vật liệu, nhiệt độ chế tạo, các chất xúc tác, điều kiện ánh sáng, dòng điện .... tùy thuộc vào từng phương pháp.

Trong một số ứng dụng sử dụng hiện tượng khuếch tán, vật liệu dạng hạt truyền thống có kích thước cỡ micromet khuếch tán không hiệu quả do kích thước lớn, tuy nhiên với công nghệ nano, các hạt nano được chế tạo với kích thước vài chục nm giúp cho quá trình khuếch tán diễn ra nhanh hơn. Như vậy có thể nói công nghệ nano sẽ cải thiện rất nhiều lĩnh vực trong khoa học, kỹ thuật và đời sống, vì vậy việc áp dụng và tìm hiểu về các phương pháp chế tạo bán dẫn hệ thấp chiều là rất quan trọng. Có rất nhiều phương pháp chế tạo với những phạm vi áp dụng, ưu nhược điểm khác nhau. Các vấn đề liên quan đến các phương pháp chế tạo sẽ được thảo luận dưới đây.

### 2. Các phương pháp chế tạo vật liệu bán dẫn thấp chiều

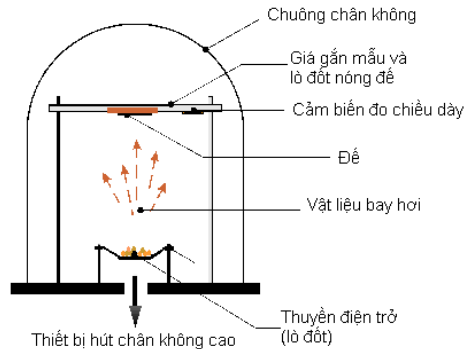
#### 2.1. Phương pháp bốc bay nhiệt

Phương pháp này được ứng dụng nhiều trong việc chế tạo các loại màng mỏng như các màng chế tạo

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenuanchung@humg.edu.vn

pin mặt trời perovskite (Vaynzof, 2020), màng silic (Yu, 2019)... Trong phương pháp này, một chuông chân không cao được sử dụng để tạo ra môi trường chân không trong quá trình vật liệu bốc bay. Vật liệu tạo màng được nung nóng chảy trên một thuyền đặt ở đáy của chuông nhờ vào dòng điện lớn chạy qua điện trở ở dưới đáy thuyền. Để được đặt đối diện với thuyền ở khoảng cách nhất định. Trên giá giữ để có gắn cảm biến để đo chiều dày của màng. Khi vật liệu được nung nóng và bay hơi, các phân tử vật liệu sẽ được dính trên bề mặt đế và tạo thành các lớp màng mỏng. Áp suất khí rất thấp, thường dưới  $10^{-5}$  Torr. Ở áp suất này, quãng đường tự do trung bình của các phân tử vật liệu lớn hơn nhiều so với khoảng cách từ đế và thuyền, do vậy các phân tử vật liệu không bị mất động năng trên quãng đường bay tới đế. Thông thường, các chất khí trong môi trường như oxy, ôxít cacbon... có thể phản ứng với các phân tử vật liệu ở nhiệt độ cao hoặc bị khuếch tán vào trong màng gây ra các sai hỏng, hoặc tạo thành các tạp bản làm giảm chất lượng màng. Tuy nhiên, chuông có chân không cao nên sẽ giảm thiểu tối đa nồng độ các chất khí không mong muốn, do vậy màng có độ tinh khiết cao.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ bốc bay nhiệt chế tạo màng mỏng

**Các ưu điểm của phương pháp bốc bay nhiệt:** hệ thiết bị sử dụng cho phương pháp này có cấu tạo đơn giản, chi phí ở mức độ trung bình, tốc độ tạo màng cao và độ tinh khiết của màng được đảm bảo tốt. Phương pháp có thể áp dụng được cho nhiều loại vật liệu khác nhau, bao gồm cả bán dẫn, kim loại và phi kim mà không cần quan tâm tới độ dẫn điện của vật liệu.

**Hạn chế của phương pháp bốc bay nhiệt:** do sử dụng điện trở để nung nóng và bay hơi vật liệu, nhiệt độ của thuyền bị hạn chế do dây điện trở có nhiệt độ nóng chảy xác định. Để khắc phục điều này, phương pháp bốc bay nhiệt chùm điện tử được áp dụng và khả thi cho nhiều vật liệu khác nhau, ngay cả những vật liệu bay hơi ở nhiệt độ rất cao. Bên cạnh đó, yêu cầu về điều khiển chính xác nhiệt độ của thuyền là một điểm rất khó thực hiện. Phương pháp này chủ yếu được áp dụng để chế tạo các màng đơn chất, đối với các màng hợp chất thì việc điều khiển tỷ lệ các vật liệu thành phần không khó thực hiện.

## 2.2. Phương pháp ăn mòn hóa học với xúc tác kim loại

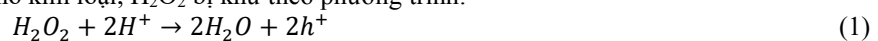
Phương pháp này còn được gọi là phương pháp ăn mòn ướt thường được dùng để tạo các dây nano bán dẫn silic (Jana, 2013; Chern, 2010; Huang, 2010). Trong phương pháp này, các hạt nano kim loại quý, thường là bạc hoặc vàng được sử dụng như chất xúc tác, chúng còn có tác dụng định vị các vị trí cần ăn mòn. Các hạt nano kim loại này có thể được hình thành một cách ngẫu nhiên trên đế Si hoặc cũng có thể được tạo dưới dạng ma trận bằng phương pháp quang khắc. Để thực hiện phương pháp này, dung dịch ăn mòn thường dùng là các axit như HF, HNO<sub>3</sub> trộn với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>..., các axit này thường không ăn mòn hoặc ăn mòn silic với tốc độ rất thấp khi không có chất xúc tác. Tại các vị trí có hạt nano kim loại, quá trình khử hạt nano kim loại, ôxi hoá Si tại vị trí tiếp xúc được diễn ra, các vị trí không có hạt bạc thì không xảy ra phản ứng hóa học này.



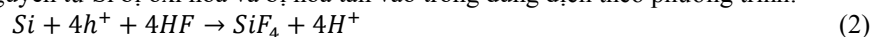
Hình 2. Cơ chế ăn mòn hóa học của đế silic với sự có mặt của chất xúc tác là các hạt Ag

Quá trình ăn mòn để silic có thể giải thích thông qua các phương trình phản ứng hóa học dưới đây. Trong các phương trình này, H<sup>+</sup> là ion hiđrô được tạo ra từ axit, h<sup>+</sup> là lỗ trống:

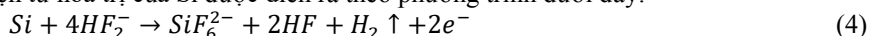
Tại bề mặt của hạt nano kim loại, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bị khử theo phương trình:



Bên phía đế Si, các nguyên tử Si bị ôxi hóa và bị hòa tan vào trong dung dịch theo phương trình:



Trong phương trình (2) và (3), một điện tử hóa trị của nguyên tử silic bị bứt ra và truyền sang hạt kim loại. Quá trình bứt hai điện tử hóa trị của Si được diễn ra theo phương trình dưới đây:



Như vậy, quá trình hòa tan của Si đã diễn ra với sự có mặt của chất xúc tác là các hạt nano kim loại. Quá trình hòa tan cần có sự trao đổi điện tử giữa đế Si và hạt nano kim loại, đế Si bị mất điện tử và các lỗ trống được hình thành. Hình 2 mô tả quá trình ăn mòn diễn ra tại vị trí của hạt nano bạc: các hạt nano Ag nhận điện tử từ đế Si, quá trình này là quá trình tạo lỗ trống trong đế Si. Trong trường hợp này, lỗ nano được hình thành.

Để tạo được dây nano, các vị trí mọc dây nano cần được phủ bởi các chất quang trở (photoresist) để bảo vệ bề mặt Si tại vị trí này. Màng Au được phủ trên bề mặt của đế Si và được nhúng vào trong dung dịch ăn mòn. Quá trình ăn mòn xảy ra tại nơi có màng Au trong khi vùng được bao phủ bởi quang trở không bị ăn mòn, cuối cùng dây nano silic được hình thành. Trong một số trường hợp, phần Si có thể được chiếu sáng để tạo ra thêm lỗ trống, thúc đẩy quá trình ăn mòn được dễ hơn. Khi đó, quá trình ăn mòn còn được điều khiển bởi thông số cường độ và bước sóng ánh sáng chiếu tới. Năng độ pha tạp của đế Si cũng là một thông số quan trọng ảnh hưởng tới quá trình ăn mòn hóa học.

*Ưu điểm của phương pháp:* phương pháp này không yêu cầu hệ thiết bị phức tạp, quy trình vận hành và tạo mẫu không quá phức tạp, tiết kiệm chi phí tạo mẫu.

*Hạn chế:* Phương pháp này cho tính lặp lại thấp, tính đồng đều của mẫu không cao, quá trình tạo mẫu sử dụng nhiều hóa chất và cần được xử lý tốt trước khi thải ra môi trường.

### 2.3. Phương pháp ăn mòn điện hóa

Phương pháp này tương tự như phương pháp ăn mòn hóa học, dưới tác dụng của dòng điện, quá trình phản ứng ôxi hóa khử được diễn ra nhanh hơn. Trong trường hợp bề mặt của đế không đồng nhất, cường độ điện trường lớn nhất tại những điểm có độ bề mặt gồ ghề, lồi lõm nhất, khi đó hạt nano kim loại có thể không nhất thiết phải sử dụng để định vị vị trí ăn mòn. Quá trình ăn mòn điện hóa trong điều kiện không có ánh sáng chiếu vào dựa trên hiệu ứng đánh thủng đế Si của dòng điện. Việc điều khiển tốc độ ăn mòn trong phương pháp ăn mòn điện hóa có thể thực hiện nhờ vào việc điều chỉnh cường độ dòng điện, dòng điện càng lớn thì quá trình ăn mòn càng nhanh. Tuy nhiên, thông thường tốc độ ăn mòn thường tỷ lệ tuyến tính với cường độ dòng điện trong phạm vi cường độ dòng điện nhỏ, khi dòng điện đạt đến giá trị ngưỡng nào đó thì tốc độ ăn mòn tăng đột biến và có thể làm cho mẫu bị phá hủy. Do vậy, việc xác định giá trị ngưỡng nói trên là rất quan trọng.

Cũng giống như phương pháp ăn mòn hóa học, phương pháp ăn mòn điện hóa cũng sử dụng ánh sáng chiếu để tăng cường số lỗ trống sinh ra và làm tăng tốc độ ăn mòn. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào cả cường độ ánh sáng và bước sóng ánh sáng. Đối với một số vật liệu có độ hấp thụ quang cao ở vùng tử ngoại và vùng nhìn thấy, ánh sáng cận hồng ngoại sẽ được sử dụng để ánh sáng có thể xuyên sâu vào trong chiều dày của đế silic.

Phương pháp ăn mòn điện hóa có ưu điểm là hệ gồm thiết bị đơn giản, có thể thay đổi dòng điện để thay đổi tốc độ tạo dây. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất là tính lặp lại rất thấp, bề mặt mẫu thường không phẳng lý tưởng mà có các điểm lồi lõm và chúng sẽ bị ăn mòn trước.

### 2.4. Phương pháp phún xạ cathode

Trong phương pháp này, quá trình phún xạ hình thành màng mỏng được diễn ra trong một bình có chân không cao (Kelly, 2000). Phương pháp này không sử dụng phản ứng hóa học hay quá trình bay hơi của vật liệu mà sử dụng các ion khí hiếm có khối lượng nguyên tử lớn được tăng tốc trong điện trường và va chạm với bia vật liệu. Trong quá trình va chạm này, động năng của ion được truyền tới các nguyên tử của bia (được làm bằng vật liệu cần chế tạo trên đế), làm cho các nguyên tử bị bật ra và bám vào đế, từ đó hình thành nên màng trên đế. Phương pháp phún xạ cathode được chia làm các loại như sau:

Phún xạ một chiều (DC): các ion khí hiếm được tăng tốc trong điện trường 1 chiều tạo bởi hiệu điện thế đặt giữa bia (cathode) và đế (anode). Phương pháp này được áp dụng cho các loại vật liệu dẫn điện.

Phún xạ xoay chiều (RF): đối với các vật liệu không dẫn điện thì phương pháp phún xạ DC không thể áp dụng được và cần sử dụng phương pháp phún xạ RF. Trong phương pháp này, một hiệu điện thế xoay chiều được đặt giữa bia và đế. Trong môi trường của giữa đế và bia có tồn tại các ion khí hiếm mang điện tích dương và các điện tử, trong mỗi chu kỳ của hiệu điện thế xoay chiều bia bị bắn phá bởi ion dương ở một nửa chu kỳ, và bởi electron ở nửa chu kỳ còn lại.

Phún xạ sử dụng từ trường (magnetron): hệ phún xạ này có cấu tạo tương tự như hệ phún xạ DC và RF, và được cải tiến thêm bằng cách đặt thêm thiết bị tạo ra từ trường mạnh mặt trên của bia, do đó sẽ làm tăng động năng của ion khí hiếm, và tăng hiệu suất bắn phá bia.

Các ưu điểm của phương pháp phún xạ: phương pháp phún xạ cathode sử dụng sự truyền động năng của các ion khí hiếm với bia, vì vậy có thể áp dụng được cho các loại vật liệu khác nhau kể cả các vật liệu có

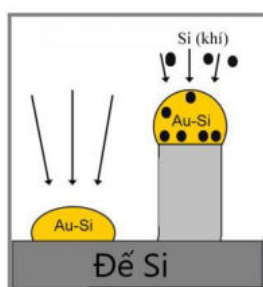


nhệt độ nóng chảy cao. Bằng cách sử dụng nhiều bia khác nhau mà các màng hợp chất được tạo ra theo đúng tỷ lệ các vật liệu như mong muốn. Phương pháp này cho phép điều khiển tốc độ, kiểm soát độ dày màng một cách chính xác. Màng tạo ra có độ đồng đều và độ tinh khiết cao.

Hạn chế của phương pháp: Hệ có cấu tạo phức tạp gồm nhiều thiết bị cần độ chính xác cao nên giá thành của hệ cao, quá trình bảo trì bảo dưỡng phức tạp, hiệu suất của hệ không cao do quá trình tổn thất nhiệt do va chạm giữa ion khí hiếm và bia.

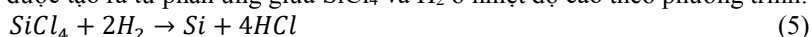
### 2.5. Phương pháp ba pha rắn-lỏng-khí (VLS)

Phương pháp VLS (vapor-liquid-solid) chủ yếu được sử dụng để chế tạo các dây nano bán dẫn (Wagner, 1964). Đối với quá trình chế tạo dây nano silic, các quá trình diễn ra được trình bày trên hình 3.



Hình 3. Cơ chế nuôi dây nano Si sử dụng phương pháp VLS

Ban đầu, màng vàng mỏng được tạo trên bề mặt của đế Si, sau đó được đưa vào lò nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ eutectic của hợp kim Au-Si. Màng vàng nóng chảy và co cụm lại thành các giọt hợp kim Au-Si, các vị trí này chính là vị trí mọc của các dây nano Si ở các bước tiếp theo. Sau khi đế Si có các mầm vàng, mẫu được đưa vào trong lò nung ở nhiệt độ cao. Trong lò các chất khí  $H_2$  và  $SiCl_4$  được bơm duy trì ở áp suất nhất định, phân tử Si được tạo ra từ phản ứng giữa  $SiCl_4$  và  $H_2$  ở nhiệt độ cao theo phương trình:



Các nguyên tử Si này khuếch tán vào bên trong giọt hợp kim Au-Si, theo thời gian nồng độ các phân tử Si tăng dần và bão hòa, chúng được lắng đọng ở phía đáy của giọt Au-Si và làm cho dây Si lớn lên.

Các ưu điểm của phương pháp VLS: đường kính của dây nano có thể điều khiển được thông qua điều khiển đường kính của mầm Au (bằng cách thay đổi chiều dày của màng Au trên đế Si). Nếu sử dụng quang khắc thì các mầm Au được tạo tại các vị trí mong muốn. Độ tinh khiết và đồng nhất của dây nano tốt, có thể áp dụng được đối với nhiều loại vật liệu khác nhau.

Các hạn chế của phương pháp VLS: Nhiệt độ lò phải ở trên nhiệt độ eutectic, do vậy với những vật liệu có điểm nóng chảy cao thì cần phải lựa chọn những lò nung phù hợp. Hệ thiết bị khá cồng kềnh và đắt, các bước vận hành cũng khá phức tạp.

### 3. Kết luận

Trên thực tế có rất nhiều phương pháp khác để chế tạo vật liệu nano hệ thấp chiều, các phương pháp trình bày ở đây chỉ là các phương pháp phổ biến. Tất cả các phương pháp đều có các ưu nhược điểm nhất định và có thể được áp dụng trong những điều kiện và yêu cầu nhất định. Để có màng chất lượng cao, độ đồng nhất tốt thì cần sử dụng phương pháp phun xạ cathode hoặc VLS, tuy nhiên các phương pháp này yêu cầu thiết bị đắt tiền, vận hành phức tạp, chi phí chế tạo mẫu khá đắt. Các phương pháp ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa đơn giản hơn nhưng chất lượng mẫu không được cao, tính lặp lại thấp. Vì vậy, việc lựa chọn áp dụng phương pháp chế tạo mẫu ở các phòng thí nghiệm ở nước ta cần phải cân nhắc giữa chi phí, hiệu suất và chất lượng của mẫu.

### Tài liệu tham khảo

Chern, W., Hsu, K., Chun, I.K., Zeredo, B.P., Ahmed, N., Kim, K.H., Zuo, J.M., Fang, N., Ferreira, P., Li, X., 2010, *Nonlithographic patterning and metal-assisted chemical etching manufacturing of tunable light emitting silicon nanowire arrays*, Nano Letters 10(5), 1582-1588.

Huang, X., Sayed, M., 2010, *Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy*, Journal of Advanced Research 1(1), 13-28.

Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., Boor, J., Gosele, U., 2010, *Metal-Assisted Chemical Etching of silicon: a review*, Advanced Materials 23(2), 285-308.

Jana, S., Mondal, S., Bhattacharyya, S., 2013, *Wetting and surface energy of vertically aligned silicon nanowires*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13(6), 3983-3992.

Kelly, P.J., Arnell, R., 2000, *Magnetron Sputtering: A review of recent developments and applications*, Vacuum 56(3), 159-172.

Mikulics, M., Sofer, Z., Winden, A., Trellenkamp, S., Forster, B., Mayer, J., Hardtdegen, H., 2020,

*Nano-LED induced chemical reactions for structuring processes*, NanoScale Advance 2, 5421-5427.

Thompson, S.E., Parthasarathy, S., 2006, *Moore's law: the future of Si microelectronics*, Materials Today 9(6), 20-25.

Vaynzof, Y., 2020, *The future of perovskite photovoltaics-thermal evaporation or solution processing*, Advanced Energy Materials 10(48), 2003073-2003082.

Wagner, R.S., Ellis, W.C., 1964, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Applied Physics Letters 4(5), 89-89.

Wang, H., Wang, X., He, W., Xu, L., Sun, L., Liao, L., Deng, L., 2019, *Influences of Nd doping on preparing Mg<sub>2</sub>Si semiconductor thin films by thermal evaporation*, Micro and Nano Letters 14(7), 737-739.

## ABSTRACT

### Review on the methods to fabricate low-dimension semiconductors

Nguyen Xuan Chung\*

*Hanoi University of Mining and Geology*

Low-dimension semiconductors are known as nano materials with nanosized structures, such as thin films, nanowires, nanobars and quantum dots with many potential applications in materials science and other fields. These materials with nanostructures can be fabricated by variety of methods, including (co-) sputtering, thermal evaporation, chemical etching, electrochemical etching, epitaxy, vapor-liquid-solid methods, etc. This report presents the details of these methods, including the required devices, the structure of setup, the necessary skills to operate the system. Besides the advantages, disadvantages of these methods as well as their application scopes are explained. The statements of using these methods in laboratories in the world and Vietnam, as well as the optimal way to select methods are discussed.

*Keywords:* low-dimension semiconductor, nanostructure, sample fabrication, sputtering, chemical erosion, thermal evaporation.

## Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al

Công Tiến Dũng<sup>1,\*</sup>, Phương Thảo<sup>2</sup>, Lê Thị Phương Thảo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>2</sup> PTN Hóa môi trường, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

---

### TÓM TẮT

Vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng. Vật liệu sau khi tổng hợp được đặc trưng bằng một số phương pháp vật lý hiện đại như phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp BET. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al điều chế được có kích thước hạt tương đối đồng đều, cấu trúc hình lục giác, dạng tấm với độ dày cỡ 50nm. Vật liệu có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường.

*Từ khóa:* Hydroxit lớp kép; Zn-Al; đồng kết tủa

---

### 1. Đặt vấn đề

Các hydroxit cấu trúc lớp kép (layered double hydroxide - LDH) đã được con người biết đến và sử dụng từ rất lâu trên thế giới. LDH còn được gọi là hydrotalcite theo tên gọi của một loại khoáng trong tự nhiên có công thức là  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Tên gọi khác của hợp chất này là khoáng sét anion để nhấn mạnh đến sự so sánh với các khoáng sét cation rất phổ biến trong tự nhiên. Vật liệu hydroxit lớp kép và các sản phẩm nung của chúng đã được nghiên cứu rộng rãi làm chất xúc tác, chất hấp phụ, phụ gia polyme và chất làm chậm quá trình cháy (Li F., 2006).

Công thức chung của LDHs có thể được biểu thị bằng  $[M_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ , trong đó  $M^{2+}$  và  $M^{3+}$  là các cation kim loại hóa trị II và III ở vị trí bát diện của các lớp giống brucit tạo ra điện tích dương lớn và  $A^{n-}$  là anion lớp đối xen phủ cân bằng điện tích dương trên các lớp (E. M. Seftel, 2018). Với diện tích bề mặt tương đối lớn, bề mặt lỗ xốp và khả năng trao đổi anion cao, các vị trí hấp phụ chọn lọc, hiện nay đã có nhiều quan tâm đáng kể trong việc sử dụng các hydroxit lớp kép LDHs để loại bỏ các phân tử tích điện âm bằng cả hấp phụ bề mặt và trao đổi ion. Mức độ hấp thu cao các anion có thể nhờ diện tích bề mặt lớn và dung lượng trao đổi anion (AEC) cao và tính linh động của khoảng cách lớp xen giữa. LDHs có thể hấp thu anion từ dung dịch bằng ba cơ chế khác nhau: hấp phụ bề mặt, trao đổi anion lớp xen giữa và xây dựng lại cấu trúc LDHs nung nhờ “khả năng nhớ”. “Khả năng nhớ” của LDHs là một trong những tính năng hấp dẫn nhất của họ này như là chất hấp phụ các loại anion. Ưu điểm chính so với các loại nhựa trao đổi anion truyền thống là giá trị dung lượng trao đổi anion cao hơn, khả năng chịu nhiệt ở nhiệt độ cao của LDHs (Jiabing Zhou, 2011; Sidra Iftekhar, 2018).

Do LDHs có ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau nên có nhiều công trình nghiên cứu điều chế theo phương pháp khác nhau như: phương pháp muối – bazơ, phương pháp muối – oxit, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp xây dựng lại cấu trúc... Trong đó, phương pháp đồng kết tủa tạo ra các tinh thể LDHs tốt nhất và có nhiều ưu điểm được sử dụng phổ biến (Sidra Iftekhar, 2018; Xiang Cheng, 2009; L. Lundehøj, 2019). Phương pháp này tiêu biểu cho một trong những phương pháp tổng hợp được dùng nhiều nhất để điều chế LDH bao gồm sự kết tủa đồng thời của các hydroxit, của hai hay nhiều cation kim loại hóa trị II và III. Tuy nhiên, cũng có tài liệu cho rằng khi cần đưa các anion có ái lực thấp vào lớp xen, thì phản ứng trao đổi anion dùng LDH như tiền chất hoặc phương pháp đồng kết tủa dùng các muối kim loại hòa tan như clorua và nitrat là không thích hợp. Phương pháp thủy nhiệt là hiệu quả trong những trường hợp như vậy bởi các hydroxit không tan, đảm bảo các anion mong muốn chiếm được khoảng không lớp xen giữa vì không có anion cạnh tranh nào khác có mặt. Phương pháp thủy nhiệt cũng được sử dụng để kiểm soát kích thước hạt và sự phân bố của nó, khi các muối tan được sử dụng cùng với dung dịch kiềm để điều chế LDH, đặc biệt có ích khi LDH được điều chế bằng cách sử dụng vật liệu ban đầu ở dạng bột. Từ tổng quan về các phương pháp tổng hợp hydroxit lớp kép, trong nghiên cứu này tập trung

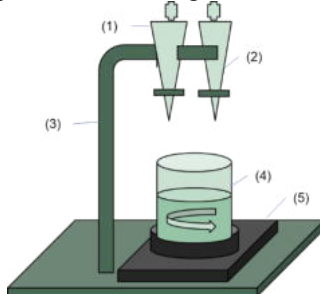
\* Tác giả liên hệ

Email: congtiendung@humg.edu.vn

xác định điều kiện tổng hợp vật liệu LDH Zn-Al bằng hai phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt, sau đó vật liệu được đánh giá đặc trưng tính chất thông qua các hình ảnh kính hiển vi điện tử quét, phổ EDX, phổ IR, giản đồ XRD, hấp phụ-giải hấp  $N_2$ .

## 2. Thực nghiệm

Sơ đồ thiết bị và quy trình tổng hợp vật liệu LDH Mg/Al được mô tả như trên hình 1.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị tổng hợp vật liệu hydroxit lớp kép Zn/Al: (1) thiết bị nhỏ giọt hỗn hợp dung dịch muối  $Zn(NO_3)_2$  và  $Al(NO_3)_3$ , (2) thiết bị nhỏ giọt dung dịch  $NaOH$ , (3) Giá đỡ, (4) Bình chứa dung dịch  $Na_2CO_3$ , (5) máy khuấy từ có gia nhiệt.

### 2.1. Quy trình tổng hợp hydroxit lớp kép Zn-Al bằng phương pháp đồng kết tủa

Dựa trên các kết quả nghiên cứu trước đây, vật liệu LDHs Zn/Al được tổng hợp với lớp anion đan xen được lựa chọn là  $CO_3^{2-}$ , tỉ lệ mol  $M^{2+}:M^{3+}$  là 2:1. Hydroxit lớp kép Zn-Al được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  và  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  theo tỷ lệ mol của  $Zn^{2+}:Al^{3+}$  là 2:1. Dung dịch  $NaOH$  và  $Na_2CO_3$  nồng độ 0,1 M được nhỏ đồng thời vào hỗn hợp dung dịch muối  $Zn^{2+}$  và  $Al^{3+}$  trong điều kiện pH bằng 10. Trong quá trình nhỏ từ từ dung dịch  $NaOH$  và  $Na_2CO_3$  (dung dịch được khuấy đều liên tục). Kết tủa sau đó được ủ trong 18 giờ ở nhiệt độ  $60^\circ C$ , được lọc và rửa bằng nước deion và etanol tới khi pH là trung tính. Vật liệu được nghiên cứu với các điều kiện nhiệt độ tổng hợp khác nhau từ 90 đến  $800^\circ C$ .

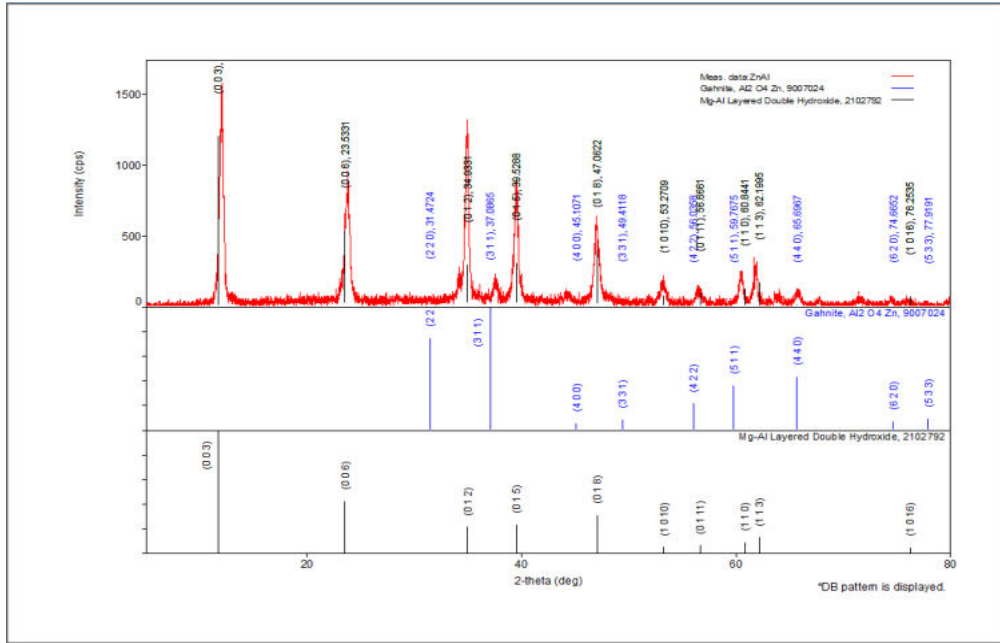
### 2.2. Quy trình tổng hợp hydroxit lớp kép Zn-Al bằng phương pháp thủy nhiệt

Các dung dịch muối của kim loại Zn và Al được chuẩn bị tương tự như trong quy trình tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Sau quá trình đồng kết tủa, hỗn hợp phản ứng được chuyển sang một bình thủy nhiệt và được đặt trong lò sấy ở  $60^\circ C$  trong 24 giờ. Sau 24h lọc rửa kết tủa với nước cất bằng máy lọc hút chân không nhiều lần đến khi đạt pH trung tính. Mẫu sau khi rửa sạch được sấy khô ở  $90^\circ C$  trong 15 giờ.

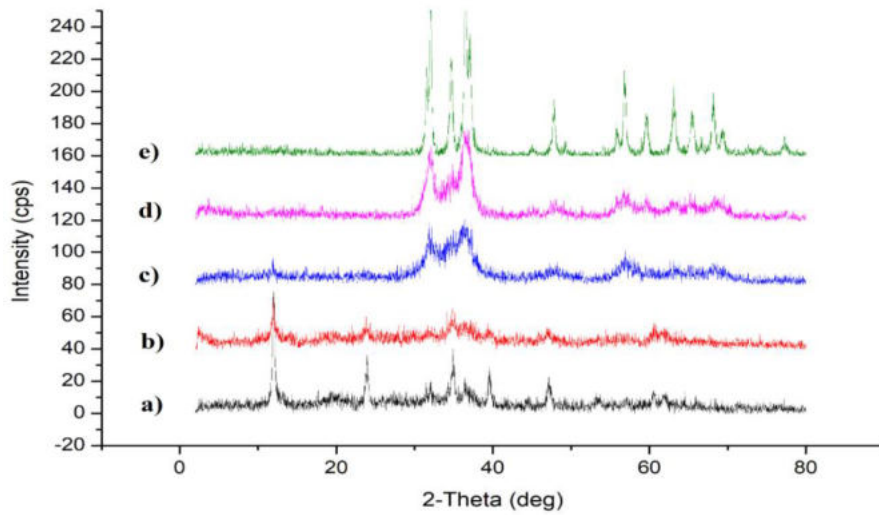
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen

Giản đồ XRD của hai mẫu vật liệu LDH Zn/Al tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt không có sự khác biệt rõ rệt (trên hình 2). Một loạt các đỉnh pic của mặt (001) xuất hiện sắc nét có cường độ cao ở giá trị  $2\theta$  thấp, phản xạ rõ ràng (110) ở giá trị  $2\theta$  cao là các đặc trưng cơ bản của vật liệu LDH giống hydroxide. Các pic tín hiệu đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu hydroxit lớp kép Zn/Al tại các góc  $2\theta = 31,98; 34,81; 36,46; 47,11$  tương ứng với các mặt mạng (009), (012), (015), (018) đều xuất hiện ở cả hai mẫu. Điều này cho thấy vật liệu LDH hệ Zn/Al tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa cũng như thủy nhiệt. Tương ứng với mặt mạng (003) và (006) đều xuất hiện pic với cường độ lớn chứng tỏ khoảng cách lớn giữa các lớp xen giữa. Khoảng cách giữa các lớp d003 và d006 của vật liệu được tìm thấy là 7,391 và 3,707 Å, d003 gấp đôi so với d006, cho thấy  $CO_3^{2-}$  đã đan xen vào giữa hai lớp. Giản đồ XRD của vật liệu nung ở các nhiệt độ khác nhau chỉ ra rằng pha LDH hoàn toàn biến mất và được thay thế bằng pha của các oxit kim loại sau khi nung ở trên  $400^\circ C$  trong 6 giờ. Vì hai phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt đều cho kết quả tương tự nhau nên để quy trình tổng hợp đơn giản, phương pháp đồng kết tủa được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



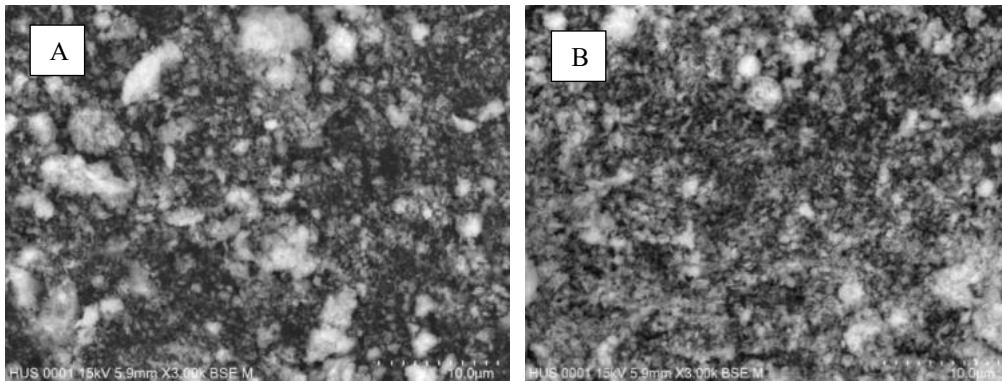
M-O

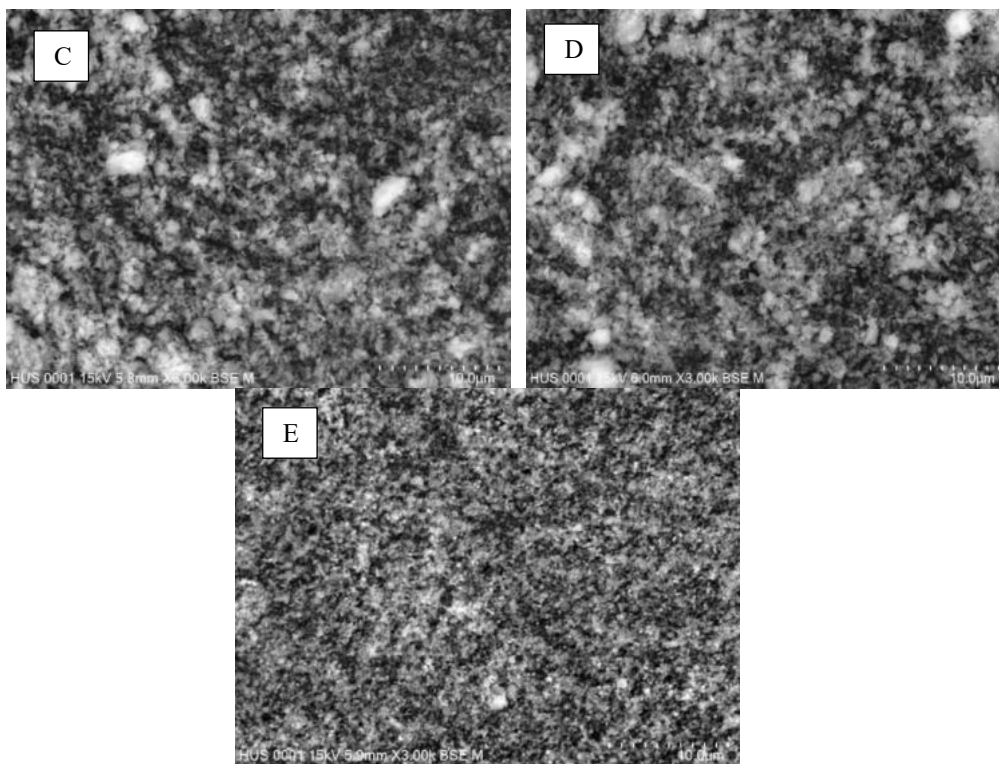


Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Zn/Al được tổng hợp ở điều kiện 1) thủy nhiệt và 2) đồng kết tủa ở các nhiệt độ a) 90°C b) nung 200 °C, c) nung 400 °C, d) nung 600 °C, e) nung 800°C.

### 3.2. Hình ảnh bề mặt vật liệu LDH Zn-Al qua kính hiển vi điện tử quét SEM và thành phần hóa học qua phổ EDX

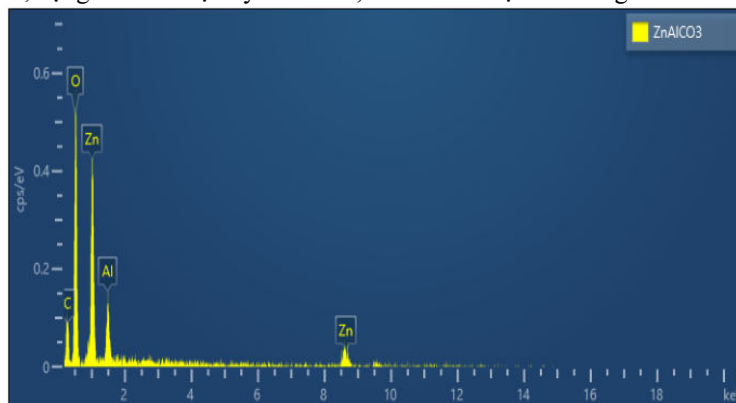
Hình ảnh bề mặt vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét thể hiện trên hình 3.





Hình 3. Hình ảnh bề mặt vật liệu Zn/Al qua kính hiển vi điện tử quét SEM. A) Zn/Al-90; B) Zn/Al-200; C) Zn/Al-400; D) Zn/Al-600; E) Zn/Al-800.

Kết quả hình ảnh bề mặt cho thấy, các tinh thể vật liệu tạo ra khá đồng đều, khi nhiệt độ nung càng tăng kích thước tinh thể càng nhỏ. Hình ảnh bề mặt khá tương đồng với các vật liệu hydroxit lớp kép Zn/Al đã được chế tạo thành công được công bố trước đây (Sidra Iftekhar, 2018). Hình thái của LDH có cấu trúc hình lục giác, dạng tấm với độ dày cỡ 50nm, kích thước hạt khá đồng đều.



Hình 4. Phổ EDX của vật liệu Zn/Al.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố vật liệu Zn/Al theo phổ EDX

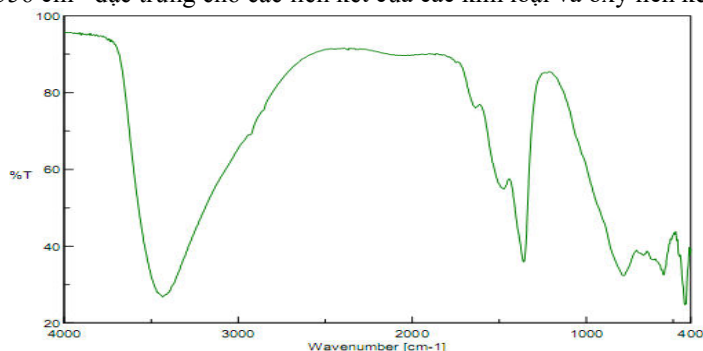
Nguyên tố	O	Zn	Al	C
% khối lượng	44,88	33,03	5,31	16,79

Phân tích EDX (hình 4) đã xác định được sự có mặt của các nguyên tố Zn, Al, C và O trong mẫu. Từ kết quả phân tích các nguyên tố trong mẫu (bảng 1), ta có thể xác định được  $x = 0,29$ . Do đó công thức vật liệu LDH tổng hợp được có thể là:  $Zn_{0,71}Al_{0,29}(OH)_2(CO_3)_{0,15}.mH_2O$ .

### 3.3. Phổ hồng ngoại FTIR

Trên phổ hồng ngoại của LDH Zn-Al (hình 5) xuất hiện dải hấp phụ rộng trong khoảng  $2500 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử LDH và của các phân tử nước hấp thụ giữa các lớp. Vạch  $1641 \text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động biến dạng cũng của liên kết OH và phân tử nước hấp phụ trong vật liệu. Vạch hấp thụ tại  $1361 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng của nhóm ion  $CO_3^{2-}$ . Vẫn xuất

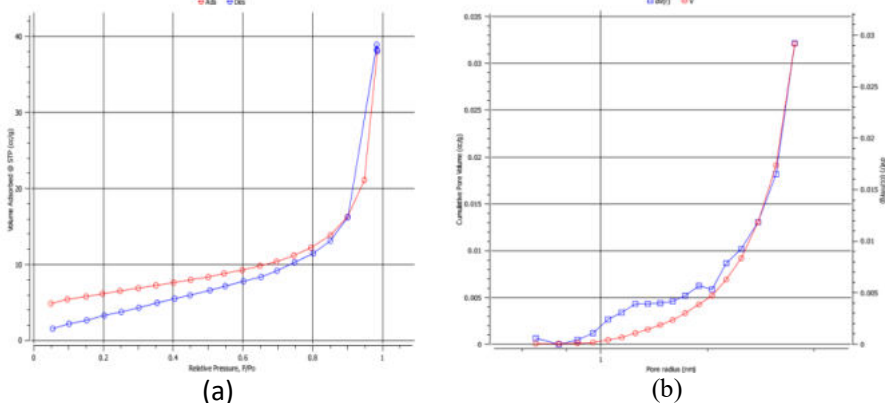
hiện một số vạch hấp thụ trong vùng dưới  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Vạch đặc trưng cho LDH với các cường độ ở khoảng  $780\text{ cm}^{-1}$  và  $556\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho các liên kết của các kim loại và oxy liên kết M-O.



Hình 5. Phổ FTIR của vật liệu LDH Zn-Al.

### 3.4. Kết quả hấp phụ-giải hấp phụ BET

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ  $\text{N}_2$  của các mẫu LDH Zn-Al đều có dạng trễ thuộc loại (III) không phổ biến, tương tác chất bị hấp phụ - chất hấp phụ là yếu. Theo phương pháp BET diện tích bề mặt riêng, phân bố kích thước mao quản và kích thước mao quản của vật liệu LDH Zn-Al trước và sau khi hấp phụ lần lượt là  $123,77\text{ m}^2/\text{g}$  và  $125,64\text{ m}^2/\text{g}$ ;  $0,060\text{ cm}^3/\text{g}$  và  $0,063\text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $1,544\text{ nm}$  và  $1,927\text{ nm}$ .



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ  $\text{N}_2$  (a) và phân bố kích thước mao quản của vật liệu LDH Zn-Al (b)

## 4. Kết luận

Hydroxit lớp kép Zn-Al đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp thủy nhiệt. Một số phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, SEM, FT-IR, BET đã được sử dụng để đặc trưng tính chất của vật liệu hydroxit lớp kép chế tạo được. Vật liệu có kích cỡ  $50\text{ nm}$ , dạng tấm cấu trúc lục giác và có công thức là  $\text{Zn}_{0,71}\text{Al}_{0,29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### Tài liệu tham khảo

Jiabin Zhou, Siliang Yang, Jiaguo Yu, Zhan Shu, 2011. *Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water*. Journal of Hazardous Materials, 192: 1114-1121.

Li, F.; Duan, X., 2006. *Applications of layered double hydroxides*. Struct. Bond., 119: 193-223.

L. Lundehøj, H.C. Jensen, L. Wybrandt, U.G. Nielsen, M.L. Christensen, 2019. *Layered double hydroxides for phosphorus recovery from acidified and non-acidified dewatered sludge*. Water Research, 153: 208-216.

E. M. Seftel, R. G. Ciocarlan, B. Michielsen, V. Meynen, S. Mullens, P. Cool, 2018. *Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified Zn-Al layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 165: 234-246.

Sidra Iftexhar, Mehmet Emin Küçük, Varsha Srivastava, Eveliina Repo, Mika Sillanpää, 2018. *Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: equilibrium, kinetic and thermodynamic*. Chemosphere, 209: 470-479.

Xiang Cheng, Xinrui Huang, Xingzu Wang, Bingqing Zhao, Aiyang Chen, Dezhi Sun, 2009. *Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides*. Journal of Hazardous Materials, 169: 958-964.

## ABSTRACT

### Preparation and characterization of Zn-Al layered double hydroxides material

Cong Tien Dung<sup>1,\*</sup>, Phuong Thao<sup>2</sup>, Le Thi Phuong Thao<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Hanoi University of Mining and Geology*

<sup>2</sup> *Laboratory of environmental chemistry, Faculty of chemistry, VNU Hanoi University of science*

Zn-Al layered double hydroxides materials were prepared by co-precipitation method at room temperature. The materials obtained were characterized by several physicochemical methods such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), BET method. The results show that Zn-Al layered double hydroxides materials prepared were uniform in the particle size of 50 nm with hexagonal plate shape. The materials can be potentially used as an adsorbant for environmental treatment purpose.

*Keywords:* Layered double hydroxides; Zn-Al; LHDs; coprecipitation.



## Tổng hợp và nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 của màng phủ polypyrrole trong môi trường axit sulfuric

Phạm Tiến Dũng, Nguyễn Thị Kim Thoa, Hà Mạnh Hùng\*  
*Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

---

### TÓM TẮT

Polypyrrole (Ppy) được tổng hợp trên thép CT3 bằng phương pháp trùng hợp điện hóa trong dung dịch chứa monome pyrrole, Sodium molybdate trong môi trường có chứa anion salicylate. Hình thái cấu trúc được xác định bằng ảnh SEM, phổ hồng ngoại IR cho thấy màng Ppy ở trạng thái oxi hóa. Độ bền nhiệt của màng Ppy được nghiên cứu bằng phép phân tích nhiệt TGA, cho thấy Ppy bền nhiệt đến hơn 600°C. Thành phần các nguyên tố được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X cho thấy molybdate đã được pha tạp vào Ppy. Tính chất điện hóa của màng Ppy được nghiên cứu bằng cách đo thế mạch hở OCP, đường phân cực Tafel trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Kết quả cho thấy việc pha tạp molybdate vào màng Ppy cho khả năng bảo vệ chống ăn mòn vượt trội.

*Từ khóa:* Polypyrrole, salicylate, chống ăn mòn, molybdate.

---

### Đặt vấn đề

Kim loại nói chung, thép carbon(CT3) nói riêng là vật liệu phổ biến nhất, được sử dụng trong mọi lĩnh vực của đời sống kinh tế, xã hội. Kim loại có những đặc tính tốt như bền, khó cháy, dẫn điện tốt. Một trong những nhược điểm lớn nhất là dễ bị ăn mòn trong môi trường khí quyển. Ăn mòn kim loại sẽ phá hủy các cấu trúc kim loại, giảm tuổi thọ của chúng và tiêu tốn một lượng kim loại đáng kể. Vì vậy, việc bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn luôn là một bài toán khó và tốn kém. Có nhiều phương pháp để chống ăn mòn kim loại. Phương pháp tạo màng phủ hữu cơ luôn được quan tâm vì chi phí thấp, dễ thực hiện và hiệu quả. Cơ chế chống ăn mòn của lớp phủ vô cơ, hữu cơ được giải thích bằng nhiều cơ chế khác nhau. Nhiều trường hợp còn đang tranh chấp, chưa rõ ràng. Nó phụ thuộc nhiều vào điều kiện thí nghiệm.

Kể từ khi phát hiện ra polyme dẫn điện của ba nhà khoa học A.J. Heeger, H. Shirakawa và A.G. MacDiarmid, những người đã tạo ra bước đột phá trong nghiên cứu vật liệu, được đánh dấu bằng giải Nobel Hóa học danh giá năm 2000, các polyme dẫn điện gần đây đã được chú ý như một vật liệu đa ứng dụng. Trong số đó, polypyrrole (Ppy) là một trong những polyme đã dẫn đến nhiều nghiên cứu do có nhiều đặc tính tuyệt vời và thân thiện với môi trường hơn polyaniline hoặc polythiophene. Sử dụng lớp phủ Ppy để bảo vệ chống ăn mòn đã trở thành một cách tiếp cận thú vị trong việc chống ăn mòn kim loại. Cơ chế thụ động anốt (Ryu H, 2012), rào cản vật lý (El Jaouhari A, 2017), tạo phức (Lei YH, 2018) và tự phục hồi (Grubač Z, 2016) đều đã được đề xuất để giải thích cơ chế ức chế ăn mòn của lớp phủ Ppy. Lớp phủ Ppy có thể cung cấp sự ổn định của màng thụ động trên nền kim loại thông qua tương tác ghép nối để lớp phủ Ppy có thể tăng cường khả năng ức chế ăn mòn trong môi trường xâm thực (S. A. Umoren, 2019).

Vai trò của các anion pha tạp trong việc cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các polyme dẫn điện đã được thảo luận nhiều (Hien NTL, 2005). Do đó, đặc tính bảo vệ của màng polyme dẫn điện có thể được kiểm soát bằng cách thay đổi các loại anion pha tạp khác nhau là chất ức chế ăn mòn. Tác nhân ức chế có thể tạo hiệu ứng rào cản và một số chất ức chế có thể tạo ra sự thụ động chất nền, chẳng hạn như dodecyl sulfat và các ion oxalat (Hien NTL, 2005), molybdate (Mrad M, 2011), phosphat (Le DM, 2013), polyvinylacetat (Adhikari A, 2008), oxalat (Castagno KRL, 2009). Ion salicylate đã được biết đến như chất ức chế được pha tạp của màng Ppy trên sắt một cách hiệu quả. Chúng có thể được giải phóng khỏi màng trong quá trình khử và giữ điện thế mạch hở của sắt trong vùng thụ động trong một thời gian dài. Mặc dù rất dễ tạo màng Ppy trên nền kim loại trơ như Au, Ag, Pt, nhưng thực sự rất khó tạo màng Ppy trên nền kim loại hoạt động như sắt vì kim loại sắt sẽ hòa tan rất nhanh trước khi các monome Py đạt đến thế phân cực. Điều này sẽ dẫn đến khả năng bám dính kém, thậm chí màng bị phá hủy. Các ion pha tạp có thể ức chế sự hòa tan của sắt và thúc đẩy quá trình oxy hóa các monome Py trên chất nền hoạt động.

\*Tác giả liên hệ

Email: hamanhhung@humg.edu.vn

Tuy nhiên, cơ chế rào cản không hoạt động nếu có một số khuyết tật trên lớp phủ. Sự ăn mòn diễn ra ở các khuyết tật và làm bong tróc lớp màng. Màng Ppy không thể bảo vệ nền sắt nữa. Vấn đề này có thể được giải quyết nếu các anion pha tạp đủ di động để dễ dàng thoát ra khỏi màng Ppy trong các phản ứng oxy hóa-khử và di chuyển đến vị trí khuyết tật. Sau đó, chất pha tạp và ion kim loại có thể tạo thành muối không hòa tan trong phân khuyết tật của bề mặt kim loại. Các khiếm khuyết được thụ động và chữa lành. Nó được gọi là lớp phủ tự phục hồi (W. Plieth, 2006).

Trong các công trình đã được công bố trước đây của nhóm chúng tôi, anion pha tạp molybdate có thể đóng vai trò như một chất ức chế lớp phủ thông minh. Anion molybdate được pha tạp riêng lẻ vào màng Ppy hoặc thông qua trao đổi anion bằng cách phân cực màng Ppy. Ngoài ra có thể pha tạp đồng thời cả anion salicylate và molybdate vào màng Ppy để bảo vệ chống ăn mòn cho thép carbon đây sẽ là một giải pháp thay thế tốt để tăng cường các đặc tính của màng. Theo tìm hiểu các tài liệu tham khảo chúng tôi nhận thấy phương pháp này vẫn chưa được tập trung nghiên cứu nhiều.

Trong nghiên cứu này, lớp phủ Ppy được tổng hợp điện hóa trên nền thép carbon thấp (CT3) trong dung dịch có chứa cả anion salicylate và molybdate. Đặc điểm cấu trúc màng Ppy được xác định bởi các phương pháp đo như chụp ảnh SEM, FTIR, TGA, EDX... Các thử nghiệm ăn mòn trên thiết bị điện hóa được tiến hành để đánh giá vai trò và tác dụng của chất pha tạp salicylate và molybdate trong việc bảo vệ chống ăn mòn cho thép CT3.

## **1. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu**

### **1.1. Xử lý chất nền**

Nền thép carbon (CT3) được chuẩn bị ở kích thước 30 mm × 30 mm × 1 mm, được đánh bóng cơ học bằng giấy SiC có các độ nhám khác nhau (600, 800, 1000, 1200, 1500), sau đó được tẩy dầu mỡ và làm sạch bằng axeton và nước siêu tinh khiết, cuối cùng được làm khô ở nhiệt độ phòng.

### **1.2. Hóa chất**

Pyrrole monome, sodium molybdate ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), sodium salicylate là loại tinh khiết phân tích (từ Aldrich Sigma). Pyrrole monome được chưng cất trước mỗi lần sử dụng để loại bỏ tất cả oligomer và chất bị oxy hóa, sau đó được giữ trong môi trường tối ở 4°C. Tất cả các dung dịch phân cực được pha bởi dung môi là nước cất.

### **1.3. Các phương pháp nghiên cứu**

Hình thái cấu trúc màng Ppy được xác định bằng chụp hiển vi điện tử quét SEM (SEM- Hitachi-4800 - Nhật Bản). Phổ hồng ngoại IR (IR Prestige – 21, hãng Shimadzu (Nhật Bản)). Thành phần, hàm lượng các chất trong mẫu được phân tích bằng phương pháp tán xạ tia X theo năng lượng EDX (Hitachi S4800 - Nhật Bản). Độ bền nhiệt của các mẫu được đánh giá trên thiết bị DTG-60H của hãng Shimadzu (Nhật Bản) với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Tính chất điện hóa và bảo vệ ăn mòn của màng Ppy được đánh giá qua kết quả đo trên máy đo tổng trở Zennium (Zaehner, Đức).

### **1.4. Điện phân Ppy trên CT3**

Màng Ppy được tạo ra ở nhiệt độ phòng bằng kỹ thuật phân cực dòng không đổi và quét thế vòng tuần hoàn (CV) bằng máy tổng trở Zahner (Đức). Các dung dịch điện trùng hợp được chuẩn bị, lần lượt chứa sodium salicylate 0,1 M + pyrrole 0,1 M (S1) và sodium salicylate 0,1 M +  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0,03M + pyrrole 0,1M (S2). Tất cả các dung dịch được sục bằng nitơ để loại bỏ oxy. Thời gian cho mỗi lần phân cực tạo màng là 60 phút. Sau khi điện trùng hợp, màng Ppy thu được được tráng bằng nước cất nhiều lần, được làm khô ở 60°C trong 5 giờ.

### **1.5. Đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn**

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng Ppy được đánh giá trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M ở nhiệt độ phòng bằng các phép đo thế mạch hở OCP, đường cong phân cực Tafel... Đối với phép đo Tafel, đường cong phân cực thu được bằng cách quét thế điện cực từ -400 mV đến 600 mV ở tốc độ quét 1 mV/s.

Tất cả các phép đo điện hóa được thực hiện với một tế bào ba điện cực, trong đó một tấm bạch kim hoạt động như điện cực đối (CE), một điện cực bạc là điện cực so sánh và CT3 được sử dụng làm điện cực làm việc (WE).

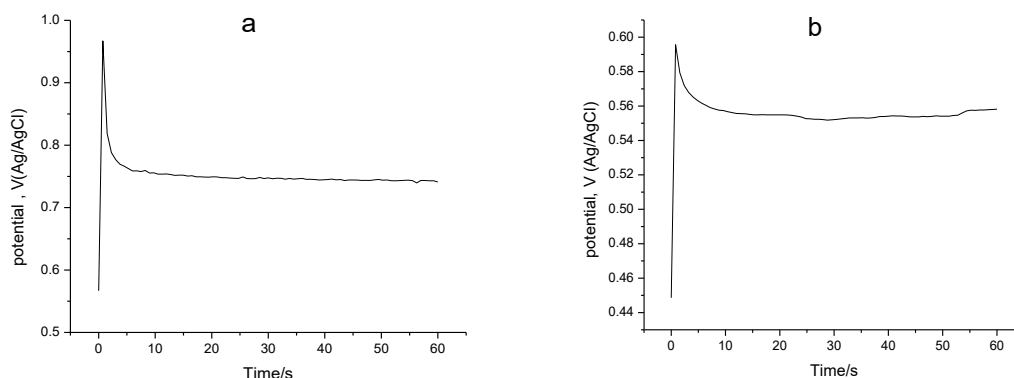
## **2. Kết quả và thảo luận**

### **2.1. Tạo màng Ppy**

Các đường cong phân cực thể hiện thế phân hồi theo thời gian trong quá trình tạo màng Ppy ở dòng không đổi  $I = 1\text{mA}/\text{cm}^2$  trong các dung dịch phân cực S1 và S2 được trình bày trong Hình 1.

Quan sát đường tổng hợp thấy rằng, khi áp dòng phân cực, điện thế tăng ngay lập tức do hiệu ứng tích điện hai lớp và quá trình tạo mầm. Sự thụ động điện cực ngay lập tức xảy ra. Và sau đó, điện thế bắt đầu

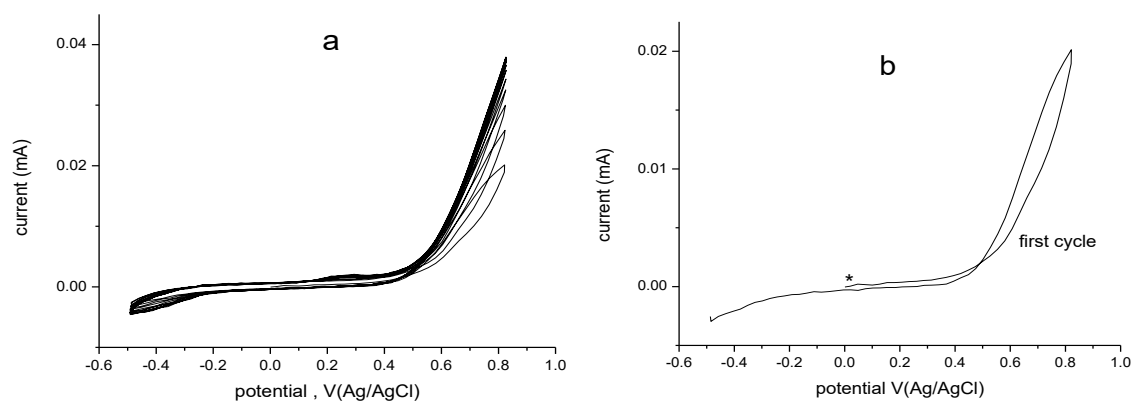
giảm xuống đến một giá trị không đổi của quá trình oxy hóa pyrrole. Quá trình phân cực điện hóa cho thấy sự hình thành lớp thụ động ở bề mặt kim loại.



Hình 1: Đường thế phản hồi theo thời gian của quá trình phân cực tạo màng Ppy trong dung dịch a) S1, b) S2

Với sự hiện diện của cả anion salicylate và molybdate trong chất điện phân (S2), điện thế tăng ngay lập tức khi đặt dòng điện. Các phản ứng phân cực là như nhau trong hai thí nghiệm. Màng Ppy thu được mỏng, mịn, đen và đồng nhất. Với sự hiện diện của molybdate, lớp thụ động trên CT3 đủ mạnh để bảo vệ sự hòa tan của thép, nhưng không ngăn cản quá trình trùng hợp của pyrrole. Lớp thụ động này không phải là rào cản của sự phát triển lớp phủ Ppy. Quá trình oxy hóa pyrrole diễn ra ở điện thế thấp hơn bình thường, khoảng +0,55V.

Quá trình điện trùng hợp của Ppy cũng được nghiên cứu bằng kỹ thuật CV. Các đường cong CV của Ppy tạo thành trong dung dịch S2 được thể hiện trong Hình 2.



Hình 2. Các đường cong thế vòng tuần hoàn của quá trình điện trùng hợp Ppy trong dung dịch S2. \* điểm bắt đầu của quá trình quét CV

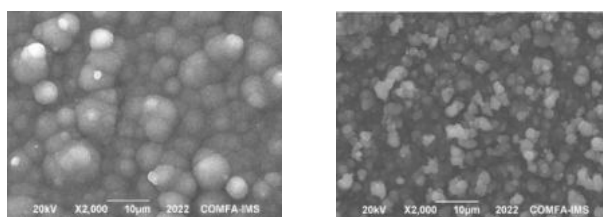
Hình 2, a cho thấy đường cong CV cho quá trình điện phân của lớp phủ PPy trong 0,1M salicylate + 0,03M molybdate + 0,1 M monome pyrrole (S2) với tốc độ quét 10 mV.s<sup>-1</sup>. Trong chu kỳ đầu tiên (Hình 2, b), dòng điện tăng nhanh ở khoảng +0,55 V, tương ứng với quá trình oxy hóa pyrrole. Điều thú vị là quá trình oxy hóa monome pyrrole xảy ra trên CT3 với qui luật tương tự trên điện cực trơ. Quá trình thụ động hóa diễn ra quá nhanh nên chúng tôi không nhìn thấy đỉnh oxy hóa (sự hòa tan) của sắt. Trong các chu kỳ tiếp theo, bề mặt của thép carbon ở trạng thái thụ động và polypyrrole được hình thành. Không có anion molybdate trong chất điện phân, đỉnh hòa tan của sắt được quan sát ở -0,25V (Z. Chen, 2018) và cần một thời gian nhất định để điện cực CT3 bị thụ động.

Những kết quả này chỉ ra rằng, salicylate, molybdate đã cải thiện các đặc tính của lớp thụ động trên CT3 làm ảnh hưởng đến thế oxy hóa của monome pyrrole. Đặc điểm này đảm bảo quá trình oxy hóa monome pyrrole và giảm nguy cơ oxy hóa quá mức. Làm sự hình thành màng có vẻ dễ dàng hơn trên CT3.

## 2.2. Hình thái học của màng Ppy

Ảnh SEM của màng Ppy thu được thể hiện trong Hình 3.

Cấu trúc khác biệt của các mẫu S1, S2 đã được quan sát trong Hình 3. Màng Ppy / Sa không đồng nhất, dày hơn, đặc hơn so với màng Ppy / Sa / Mo. Cấu trúc hình cầu lớn hơn có thể thu được khi Ppy pha tạp với salicylate. Cấu trúc súp lơ điển hình của màng Ppy đã được nhìn thấy đối với các mẫu Ppy / Sa / Mo.



Hình 3. Ảnh SEM của màng Ppy thu được trong dung dịch khác nhau a) S1; b) S2

Kết quả SEM cho thấy màng Ppy pha tạp cả anion salicylic và molybdate có cấu trúc đều đặn hơn. Điều này chỉ ra rằng sự hiện diện của anion molybdate làm chất pha tạp trong màng Ppy có thể cải thiện hình thái của màng trên thép. Điều này cho thấy phù hợp với các công trình đã công bố (K. Cysewska, 2017). Tỷ lệ phần trăm các nguyên tố trong các mẫu cũng được xác định bằng phương pháp EDX được thể hiện trong Bảng 1.

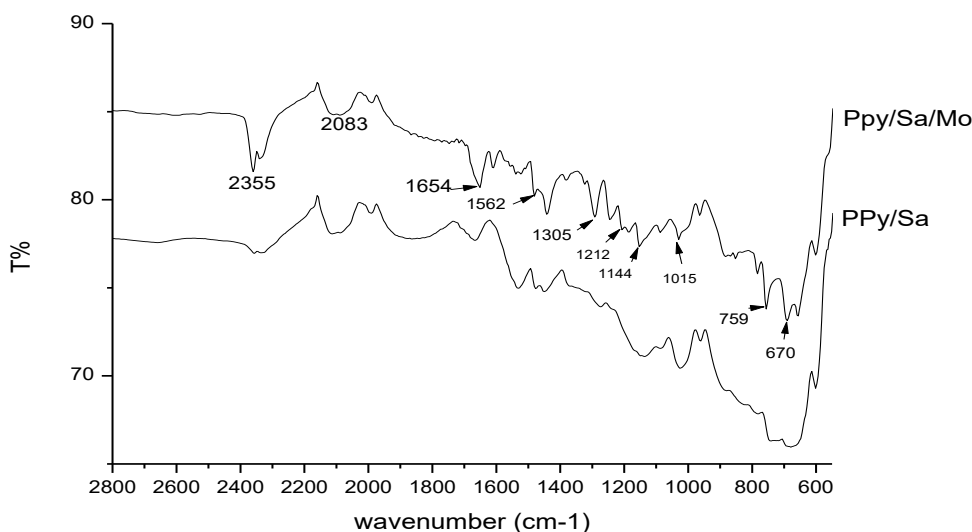
Bảng 1. Thành phần nguyên tố trong các mẫu Ppy

Mẫu	C (%)	O (%)	Fe (%)	Mo (%)
Ppy/Sa	75.02	21.31	3.36	0.0
Ppy/Sa/Mo	56.74	23.37	2.23	17.66

Từ dữ liệu phổ EDX cho thấy Mo đã được pha tạp vào màng Ppy / Sa / Mo với 17,66% theo khối lượng. Thành phần nguyên tố sắt trong Ppy / Sa / Mo nhỏ hơn trong Ppy / Sa. Đó là do molybdate đã được pha tạp trong lớp phủ và ức chế sự hòa tan của Fe.

### 2.3. Kết quả phổ hồng ngoại IR

Phổ IR của màng Ppy/Sa/Mo và Ppy/Sa trên nền CT3 được thể hiện trong Hình 4.



Hình 4. Phổ IR của Ppy/Sa/Mo và Ppy/Sa

Quan sát vân phổ trên 2 mẫu đều cho thấy các pic đặc trưng ứng với các dao động hóa trị của Ppy. Pic ở 2355  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C-H vòng thơm. Pic ở 1654  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm C=O trong anion salicylate; pic ở 1562  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết C=N và C=C vòng thơm; Pic đặc trưng cho liên kết C-H dao động không phẳng được tìm thấy ở 1015  $\text{cm}^{-1}$ . Với Pic ở 759  $\text{cm}^{-1}$  và 1305  $\text{cm}^{-1}$  có thể là dao động của nhóm  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

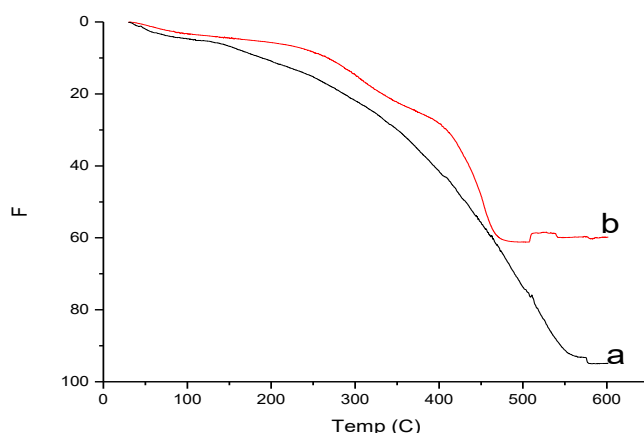
Qua phân tích phổ IR cho thấy màng Ppy đã được tổng hợp thành công và chất pha tạp salicylate và molybdate được đưa vào màng Ppy.

### 2.4. Phổ phân tích nhiệt TGA

Để đánh giá độ bền nhiệt của lớp phủ Ppy ta dùng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA.

Phạm vi giảm trọng lượng đầu tiên (50-250°C) được gán cho sự mất nước do sự bay hơi của nước tồn tại trong mẫu. Trong khoảng nhiệt độ tiếp theo (250-450°C) sự giảm nhiệt độ là do sự phân hủy của các oligome và thành phần pha tạp salicylate có trong mẫu. Ở khoảng nhiệt độ thứ ba (450-600°C) tại nhiệt độ này xảy ra quá trình phá vỡ các chuỗi liên kết C và sự phân hủy nhiệt của polyme. Tại thời điểm kết thúc

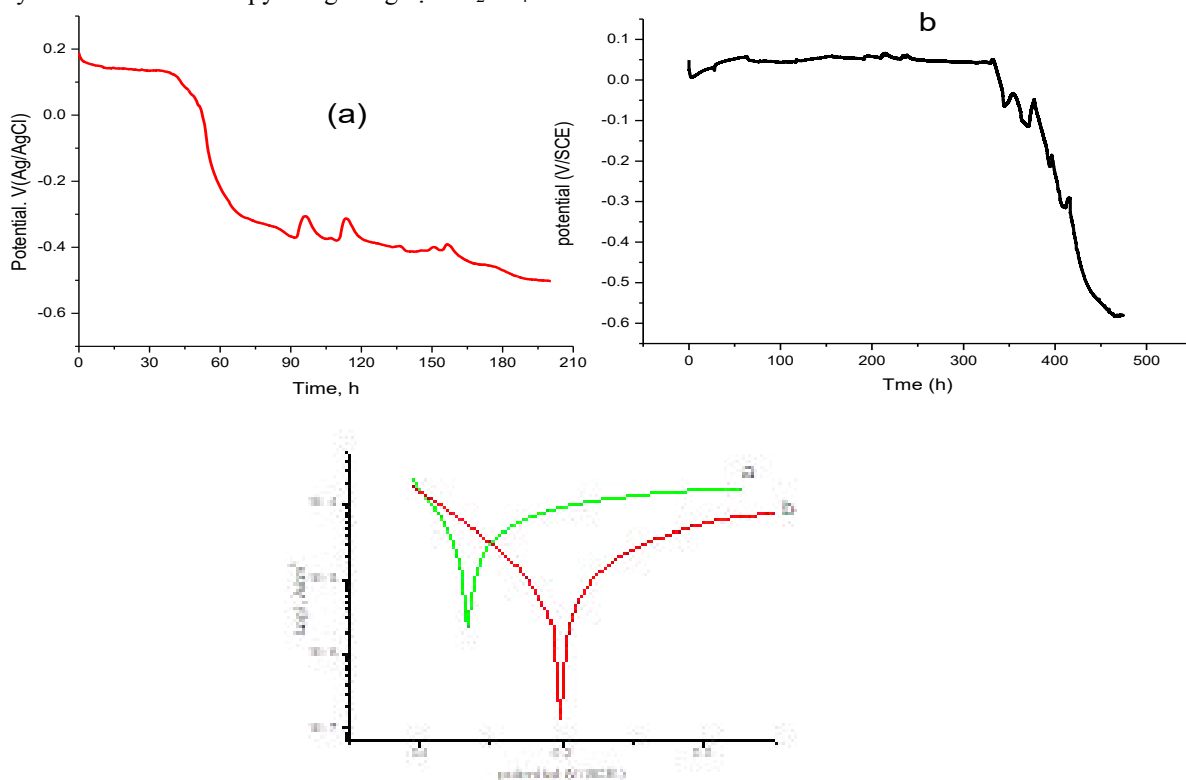
phân tích (600°C), có 40% (khối lượng) dư lượng của lớp phủ S2, trong khi chỉ có 5,1% của lớp phủ Ppy S1. Từ kết quả TGA, có thể thấy độ bền nhiệt của Ppy được cải thiện khi có mặt molybdate.



Hình 5. Đường cong TGA của Ppy / Sa (a) và Ppy / Sa / Mo (b)

### 2.5. Nghiên cứu ăn mòn

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng polypyrrole phủ trên CT3 đã được nghiên cứu. Hình 6 cho thấy OCP của các mẫu Ppy trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.



Hình 6. OCP, IE của S1 (a); S2 (b) trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M

Trong giai đoạn ngâm đầu tiên, cả hai mẫu đều duy trì OCP ở thế dương tương đối. Giai đoạn này có thời gian bảo vệ chống ăn mòn là 50 giờ, 350 giờ cho Ppy / Sa, Ppy / Sa / Mo tương ứng. Rõ ràng là màng Ppy có tác dụng bảo vệ chống ăn mòn cho nền CT3. Hay chất nền ở trạng thái thụ động và được bảo vệ tốt. Đặc biệt khi pha tạp Mo thời gian bảo vệ chống ăn mòn tăng lên đáng kể. Đồng thời theo thời gian quan sát thấy những dao động nhỏ trên đường OCP trong cả hai mẫu. Sự dao động trên đường OCP trong quá trình bảo vệ chống ăn mòn có thể được gọi là cơ chế tự phục hồi. Các khuyết tật trên lớp phủ có thể được phục hồi và thụ động liên tục. molybdate, salicylate đã được biết đến là chất pha tạp ức chế và có thể tự phục hồi khả năng bảo vệ của màng phủ (H. M. Hung, 2019).

Dòng ăn mòn và điện thế ăn mòn của Ppy/Sa và Ppy/Sa/Mo cũng được khảo sát trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (Hình 6)

Từ đường cong phân cực Tafel cho thấy điện thế ăn mòn của Ppy / Sa / Mo dịch chuyển về phía giá trị dương so với của Ppy / Sa. Ngoài ra, dòng ăn mòn cũng nhỏ hơn so với Ppy / Sa.

Từ phép ngoại suy các đường cong Tafel, mật độ dòng điện ăn mòn ( $I_{corr}$ ), điện thế ăn mòn ( $E_{corr}$ ) của Ppy / Sa, Ppy / Sa / Mo lần lượt là  $3,7 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ ,  $5,9 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ ,  $-0,2\text{V(Ag/AgCl)}$ ,  $-0,37\text{V(Ag/AgCl)}$  Giá trị  $I_{corr}$  của Ppy / Sa / Mo giảm mạnh khi có Mo trong lớp phủ. Nó lần nữa cho thấy sự kết hợp các anion Mo tăng cường đáng kể khả năng chống ăn mòn. Mo pha tạp đã giúp hình thành lớp phủ tạo thành hợp chất phức ngăn chặn phản ứng ăn mòn tại vị trí khuyết tật. Ngoài ra, màng thụ động có thể được tăng cường bởi muối sắt salicylate. Hiệu ứng này dẫn đến việc tăng cường khả năng bảo vệ chống ăn mòn của Ppy.

#### 4. Kết luận

Màng polypyrrole được tổng hợp trên nền thép CT3 trong dung dịch chứa sodiumsaliolate có và không pha tạp sodium molybdate. Kết quả phân tích phổ IR cho thấy các anion molybdate và salicylate đã pha tạp vào màng. Hình thái cấu trúc đặc trưng của Ppy được xác định bằng ảnh SEM, kết quả cho thấy Ppy có hình dạng hoa súp lơ. Màng Ppy mịn hơn, đặc hơn so với Ppy không có molybdate. Độ bám dính của màng khá tốt. Nghiên cứu cấu trúc Ppy cho thấy màng Ppy tồn tại ở dạng oxy hóa. Độ bền nhiệt của Ppy gia tăng khi được pha tạp thêm anion molybdate: mẫu Ppy-Sa-Mo là 600°C. Nghiên cứu tính chất điện hóa về khả năng bảo vệ chống ăn mòn trong dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M cho thấy Ppy pha tạp molybdate cho thời gian bảo vệ lâu hơn khi không có molybdate.

##### Tài liệu tham khảo

Adhikari A, Claesson P, Pan J, Leygraf C, Dédinaité A, Blomberg E. 2008, *Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel*, Electrochim Acta, 53: 4239–47

Castagno KRL, Azambuja DS, Dalmoro V, 2009, *Polypyrrole electropolymerized on aluminum alloy 1100 doped with oxalate and tungstate anions*, 2009, J. Appl. Electrochem, 39: 93–110.

El Jaouhari A, El Asbahani A, Bouabdallaoui M, Aouzal Z, Filotás D, Bazzaoui EA, et al, 2017, *Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole*. Synth Met, 226: 15–24

Flamini DO, Saugo M, Saidman SB, 2014, *Electrodeposition of polypyrrole on Nitinol alloy in the presence of inhibitor ions for corrosion protection*. Corros Sci, 81: 36–44.

Grubač Z, Rončević IS, Metikoš-Huković M. 2016, *Corrosion properties of the Mg alloy coated with polypyrrole films*, Corros Sci, 102: 310–6.

Hien NTL, Garcia B, Pailleret A, Deslouis C. 2005, *Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films*, Electrochim Acta, 50:1747–55.

H. M. Hung, D. K. Linh, N. T. Chinh, L. M. Duc, and V. Q. Trung, 2019, *Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3 mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants*, Prog. Org. Coatings, 131: 407–416.

K. Cysewska, M. Gazda, and P. Jasiński, 2017, *Influence of electropolymerization temperature on corrosion, morphological and electrical properties of Ppy doped with salicylate on iron*, Surf. Coatings Technol., 328: 248–255.

Lei YH, Sheng N, Hyono A, Ueda M, Ohtsuka T., 2018, *Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper from phytic solution for corrosion protection*, Corros Sci, 76: 302–9.

Le DM, Delamar M, Ferreira CA., 2013, *Improvement of the anticorrosion properties of polypyrrole by zinc phosphate pigment incorporation*, Prog Org Coat, 58: 64–69.

Mrad M, Dhoubi L, Montemor MF, Triki E., 2011, *Effect of doping by corrosion inhibitors on the morphological properties and the performance against corrosion of polypyrrole electrodeposited on AA6061-T6*, Prog Org Coat, 72: 511–516.

Ryu H, Sheng N, Ohtsuka T, Fujita S, Kajiyama H., 2012, *Polypyrrole film on 55% Al–Zn-coated steel for corrosion prevention*, Corros Sci, 56: 67–77.

S. A. Umoren and M. M. Solomon, 2019, *Protective polymeric films for industrial substrates, a critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites*, Prog. Mater. Sci., 104: 380–450.

W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, and L. M. Duc, 2006, *The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers*, Electrochim. Acta, 51: 2366–2372.

Z. Chen et al., 2018, *Corrosion behaviors and physical properties of polypyrrole-molybdate coating electropolymerized on carbon steel*, Prog. Org. Coatings, 122: 159–169.

## ABSTRACT

# Synthesis and study on protection against corrosion of CT3 steel of polypyrrole coating film in sulfuric acid environment

Pham Tien Dung, Nguyen Thi Kim Thoa Ha Manh Hung\*

*Hanoi University of Mining and Geology*

Polypyrrole (Ppy) was synthesized on CT3 steel by electrochemical polymerization in a solution containing pyrrole monomer, sodium molybdate in a medium containing salicylate anion. The structural morphology was determined by SEM images, IR spectroscopy showed that the Ppy film was in the oxidized state. The thermal stability of Ppy films was studied by TGA thermal analysis showing that Ppy is thermally stable to more than 600°C. The elemental composition was determined by X-ray diffraction spectroscopy showing that molybdate was doped into Ppy. The electrochemical properties of Ppy films were studied by measuring the OCP open-circuit potential, Tafel polarization curve in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The results show that molybdate doping in the Ppy film gives superior corrosion protection.

*Keywords:* Polypyrrole; salicylate; anticorrosion; molybdate.

## Nghiên cứu khả năng hấp phụ $\text{Ni}^{2+}$ bằng hydroxyapatit tổng hợp

Lê Thị Duyên<sup>1,2,\*</sup>, Hoàng Thanh Bình<sup>3</sup>, Trần Thị Thu Hương<sup>3</sup>, Nguyễn Việt Hùng<sup>1</sup>, Lê Thị Phương Thảo<sup>1</sup>, Võ Thị Hạnh<sup>1</sup>, Đỗ Thị Hải<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thu Hiền<sup>1</sup>, Phạm Tiến Dũng<sup>1</sup>, Công Tiến Dũng<sup>1</sup>, Đinh Thị Mai Thanh<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học cơ bản - Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>2</sup> Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao - Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>3</sup> Khoa Môi trường - Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>4</sup> Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội

### TÓM TẮT

Hydroxyapatit tổng hợp có màu trắng, dạng hình trụ, kích thước hạt trung bình 20x40 nm, sử dụng để nghiên cứu khả năng hấp phụ ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Ảnh hưởng của một số yếu tố đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  đã được nghiên cứu. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  đạt 81,0 % và 12,15 mg/g ở điều kiện thích hợp: khối lượng HAp 0,1 g/50 mL dung dịch, nồng độ ion  $\text{Ni}^{2+}$  ban đầu 30 mg/L, pH 5,57, thời gian tiếp xúc 60 phút ở nhiệt độ phòng (25 °C). Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ dựa trên hai mô hình Langmuir và Freundlich. Động học hấp phụ được nghiên cứu với hai mô hình động học giả bậc 1 và giả bậc 2.

*Từ khóa:* Hydroxyapatit; Hấp phụ; ion  $\text{Ni}^{2+}$

### 1. Đặt vấn đề

Ô nhiễm kim loại nặng trong nước đặc biệt là nước thải công nghiệp là vấn đề không chỉ của Việt Nam mà là vấn đề của toàn cầu. Sự gia tăng dân số, sự tăng trưởng mở rộng của các khu đô thị và công nghiệp, cộng thêm sự tăng cường của các hoạt động nông nghiệp là các tác nhân chính làm gia tăng tình trạng ô nhiễm nước, gây ảnh hưởng đến chất lượng nước và sức khỏe con người. Đã có nhiều nghiên cứu đưa ra các phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước như: phương pháp kết tủa hóa học, phương pháp kết tủa điện hóa, phương pháp tách bằng màng, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ, phương pháp sinh học v.v... Trong số các phương pháp này, phương pháp hấp phụ hiện nay đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Đặc biệt, trong một số năm gần đây những vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên như laterit, bazan, đất bùn đỏ, zeolit, bentonit, kaolin, apatit, halloysit..., các polymer tự nhiên: chitin, chitosan, tinh bột, ... và các vật liệu tái chế từ phụ phẩm nông nghiệp không những được các nhà khoa học Việt Nam mà trên thế giới hết sức quan tâm do có ưu điểm: chi phí thấp, hiệu quả hấp phụ cao, thân thiện với môi trường (Nguyễn Thị Đông và ntk, 2012; Nguyễn Thị Hải và ntk, 2016; Đỗ Trà Hương và ntk, 2016; Ioannis Anastopoulos và ntk, 2018; Nazarii Danyliuk và ntk, 2020; Paulina Maziarz và Jakub Matusik, 2016).

Canxi hydroxyapatit hay hydroxyapatit có công thức  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (viết tắt là HAp), một vật liệu được ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống. HAp tổng hợp có các đặc tính quý giá như: có hoạt tính và độ tương thích sinh học cao. Chính vì vậy mà HAp được dùng làm vật liệu y-sinh trong phẫu thuật nối, ghép xương, chỉnh hình sửa chữa xương và răng, bột HAp kích thước nano được dùng làm thuốc bổ sung canxi hiệu quả cao. Bên cạnh ứng dụng trong các lĩnh vực y-sinh, dược học, HAp còn được sử dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường với hiệu suất xử lý cao: có thể loại bỏ một số chất và ion gây ô nhiễm trong môi trường nước như  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Se(IV)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ , phenol, nitrobenzene, thuốc đỏ Công gô, .... Như vậy, HAp là chất hấp phụ thân thiện với môi trường, không gây độc đối với cơ thể người và hấp phụ hiệu quả.

Ở nước ta, đã có một số công trình nghiên cứu về HAp và các hợp chất tổng hợp trên cơ sở HAp như HAp pha tạp và nanocomposit HAp/polyme. Các nghiên cứu ứng dụng HAp, HAp pha tạp và nanocomposit HAp/polyme trong xử lý môi trường còn ít (Duyen Thi Le và ntk, 2019; Lê Thị Duyên và ntk, 2015; Han Duy Linh và ntk, 2021; Nguyen Hoc Thang và ntk, 2020) và chưa có công trình nào công bố khả năng xử lý  $\text{Ni}^{2+}$  trong môi trường nước dùng bột HAp tổng hợp.

### 2. Thục nghiệm và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Tổng hợp bột HAp và nghiên cứu đặc trưng hóa lý của vật liệu

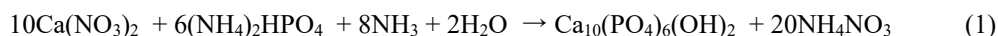
Bột HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học trong môi trường nước với nguyên liệu ban đầu từ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  và  $\text{NH}_3$  (phương trình 1). Dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  0,3M được bỏ

\* Tác giả liên hệ

Email: lethiduyen@humg.edu.vn



sung vào dung dịch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,5M với tốc độ 1 ml/phút. Trong suốt quá trình phản ứng, pH được giữ ổn định ở 10-12 bằng dung dịch  $\text{NH}_3$  đặc, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Sau khi thêm hết  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , tiếp tục khuấy trong 2 giờ, lưu mẫu (già hóa) trong 15 giờ, mẫu được rửa li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút cho đến khi pH trung tính. Sau đó mẫu được sấy ở 80 °C trong 24 giờ và nghiền trong cối mã nã thu được bột HAp màu trắng (Thi Thu Trang Phạm và nnk, 2013).



Bột HAp tổng hợp được nghiên cứu các đặc trưng hóa lý bằng các phương pháp phân tích: quang phổ hồng ngoại (FTIR) trên máy Thermo Nicolet tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới để phân tích các nhóm chức đặc trưng trong phân tử HAp, hình thái học của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) (Quanta 450 - FEI tại Trường Đại học Mỏ - Địa chất). Thành phần pha của hydroxyapatit được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) tiến hành trên máy D5005 Siemens tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.

## 2.2. Hấp phụ $\text{Ni}^{2+}$ bằng HAp

### 2.2.1. Xác định $\text{pH}_{\text{PZC}}$ của HAp

Giá trị pH mà tại đó bề mặt HAp trung hòa điện tích ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này 0,05 g nguyên liệu HAp được cho vào 50 mL dung dịch KCl 0,01 M có pH ban đầu ( $\text{pH}_0$ ) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc KOH 0,01 M. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ ở tốc độ 400 vòng/phút trong 30 phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH ( $\text{pH}_s$ ) của nước lọc, từ đó tính  $\Delta\text{pH}$  và vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của  $\Delta\text{pH}$  theo  $\text{pH}_0$ . Giá trị  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  là  $\text{pH}_0$  tại đó  $\Delta\text{pH} = 0$ .

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_s \quad (2)$$

### 2.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hấp phụ $\text{Ni}^{2+}$

Khả năng hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  của bột HAp được nghiên cứu bằng cách cho một lượng vật liệu HAp vào bình chứa 50 ml dung dịch chứa ion  $\text{Ni}^{2+}$  ở các điều kiện cần nghiên cứu. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như: thời gian tiếp xúc, pH, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ dung dịch  $\text{Ni}^{2+}$  ban đầu đã được khảo sát. Thời gian hấp phụ biến đổi từ 10 ÷ 120 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 2,45 ÷ 6,98, khối lượng bột HAp thay đổi 0,03 ÷ 0,2 g. Nồng độ của dung dịch thay đổi từ 10 ÷ 80 mg/L. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ 400 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion  $\text{Ni}^{2+}$  còn lại bằng phương pháp khối phổ Plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) (Thermo Scientific (Đức) ICAP Q ICP-MS tại Trường Đại học Mỏ - Địa chất).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (3) và (4) (R.R. Sheha, 2007).

$$Q = (C_0 - C) \cdot V/m \quad (3)$$

$$H = (C_0 - C) \cdot 100/C_0 \quad (4)$$

Trong đó: Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ;  $C_0$  (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion  $\text{Ni}^{2+}$  ban đầu và còn lại sau hấp phụ; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); m là khối lượng halosyt (g).

Khả năng hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  của halosyt được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich (R.R. Sheha, 2007).

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (5)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Với  $C_e$  (mg/L) là nồng độ ion  $\text{Ni}^{2+}$  ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng,  $Q_m$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại,  $K_L$  là hằng số Langmuir,  $K_F$  và n là các hằng số Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (phương trình 7) và mô hình giả bậc 2 (phương trình 8) (R.R. Sheha, 2007).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (8)$$

Trong đó,  $Q_e$  là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g),  $Q_t$  là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g),  $k_1$  và  $k_2$  lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 ( $\text{phút}^{-1}$ ) và bậc 2 ( $\text{g/mg/phút}$ ).

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Tổng hợp bột HAP

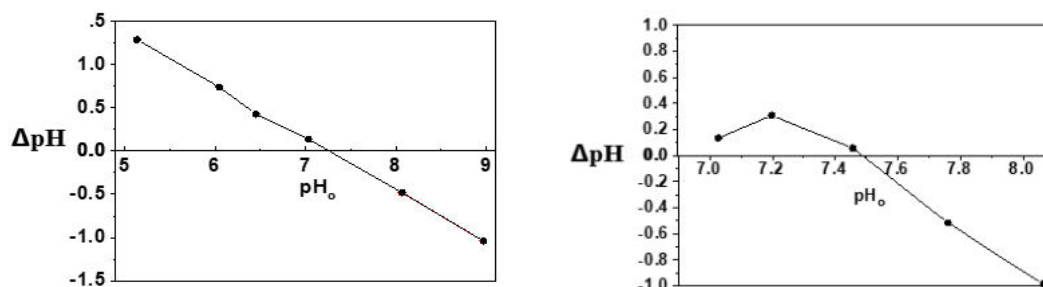
Bột HAP được tổng hợp theo phương trình 1 ở các điều kiện thích hợp đã được nghiên cứu một số đặc trưng hóa lý như: cấu trúc, thành phần, hình thái học. Kết quả cho thấy, bột có màu trắng, đơn pha, dạng hình trụ, kích thước hạt trung bình 20x40 nm.



Hình 1. Bột HAP tổng hợp

#### 3.2. Xác định $pH_{PZC}$ của bột HAP

Sự biến đổi của  $\Delta pH$  theo  $pH_0$  được giới thiệu trên hình 2. Từ đồ thị nhận thấy  $\Delta pH = 0$  tại giá trị  $pH_0$  bằng 5,99. Điều này có nghĩa là  $pH_{PZC}$  (giá trị pH tại đó bề mặt trung hòa điện tích) của bột HAP bằng 7,49.



Hình 2. Sự biến đổi  $\Delta pH$  theo  $pH_0$

#### 3.3. Ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ của bột HAP

##### 3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

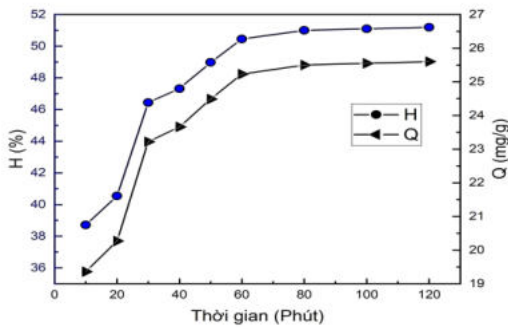
Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ  $Ni^{2+}$  của bột HAP theo thời gian hấp phụ được thể hiện trên hình 3. Kết quả cho thấy, khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 10 phút đến 120 phút, dung lượng hấp phụ tăng nhanh ở 30 phút đầu, sau đó tăng chậm hơn từ 30 đến 60 phút và sau đó gần như ổn định từ 60 phút trở đi do quá trình hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Do vậy, thời gian 60 phút được lựa chọn để hấp phụ  $Ni^{2+}$ .

##### 3.3.2. Ảnh hưởng của pH

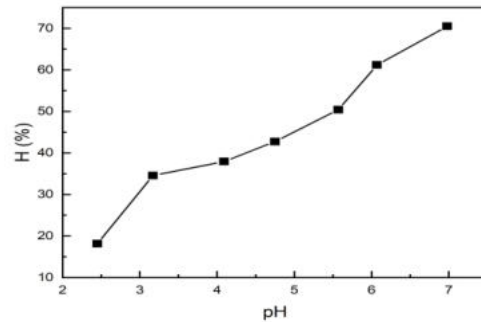
Việc loại bỏ ion  $Ni^{2+}$  phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Để tránh hiện tượng tạo kết tủa  $Ni(OH)_2$  trong môi trường kiềm, ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện  $pH \leq 7$ . Kết quả biến thiên hiệu suất hấp phụ theo pH được giới thiệu trên hình 4. Từ đây nhận thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất hấp phụ tăng khi pH tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, HAP bị proton hóa, khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương dẫn đến làm giảm số lượng tâm hấp phụ của HAP và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion  $H^+$  và ion  $Ni^{2+}$ , do đó làm giảm khả năng hấp phụ. Khi pH tăng, mật độ điện tích dương của bề mặt giảm dần, khả năng hấp phụ  $Ni^{2+}$  sẽ tăng dần cho đến khi  $pH > pH_{PZC}$  sẽ thuận lợi cho sự hấp phụ  $Ni^{2+}$ . Tuy nhiên, để có thể xử lý lượng lớn mà không phải điều chỉnh pH, giá trị  $pH = 5,57$  (pH ban đầu) được lựa chọn cho quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$  ở những nghiên cứu tiếp theo.

##### 3.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu HAP

Quá trình hấp phụ được tiến hành với khối lượng bột HAP thay đổi từ 0,03 g đến 0,2 g. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra trên hình 5. Khi khối lượng HAP tăng từ 0,03 đến 0,2 g, dung lượng hấp phụ giảm từ 39,94 xuống 12,67 mg/g, hiệu suất tăng từ 43,57% đến 92,16%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ thì hiệu suất gần như không đổi do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng còn dung lượng hấp phụ lại giảm dần. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ tương quan về độ lớn thích hợp (21,49 mg/g; 78,14 %), khối lượng 0,1 g HAP được lựa chọn để nghiên cứu hấp phụ ion  $Ni^{2+}$ .



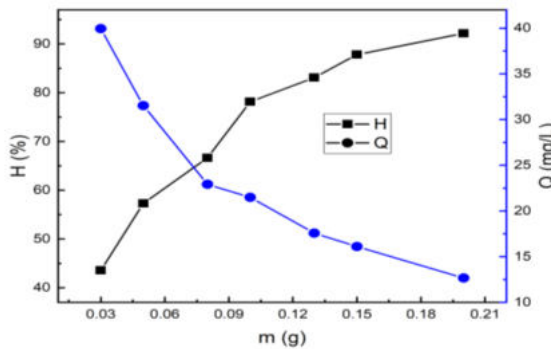
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $C_{Ni^{2+}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,57$ ,  $m_{\text{HAP}} = 0,05\text{g}$



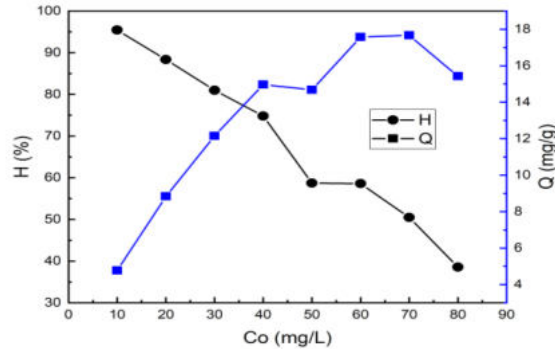
Hình 4. Ảnh hưởng của pH ban đầu đến hiệu suất hấp phụ  
 $m_{\text{HAP}} = 0,05\text{g}$ ,  $C_{Ni^{2+}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ phút}$

### 3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ $Ni^{2+}$ ban đầu

Nồng độ ion  $Ni^{2+}$  ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ với nồng độ  $Ni^{2+}$  ban đầu thay đổi từ 10 mg/L đến 80 mg/L cho thấy, khi nồng độ  $Ni^{2+}$  tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (hình 6). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, nồng độ  $Ni^{2+}$  thích hợp được chọn trong khoảng 30 ÷ 50 mg/L. Tại nồng độ  $Ni^{2+}$  30 mg/L, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 12,15 mg/g và 81,0 %.



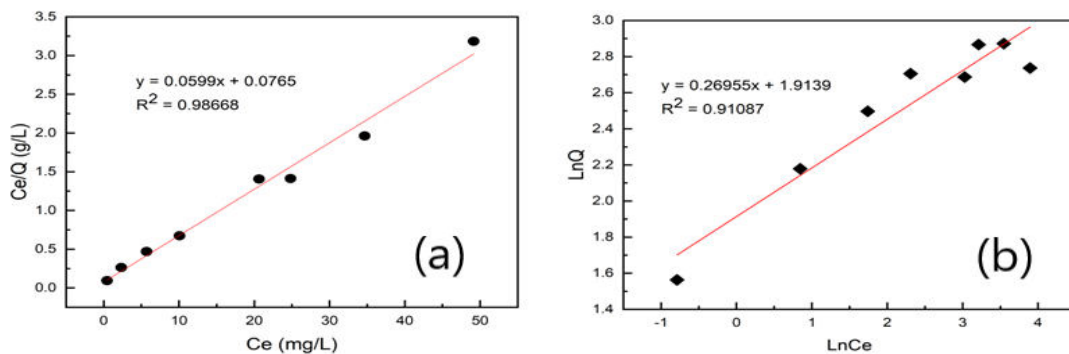
Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng HAP đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $C_{Ni^{2+}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ phút}$ ,  $\text{pH} = 5,57$



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ  $Ni^{2+}$  ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $m_{\text{HAP}} = 0,1\text{g}$ ,  $\text{pH} = 5,57$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ phút}$

### 3.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Tiến hành hấp phụ  $Ni^{2+}$  ở điều kiện thích hợp đã nghiên cứu: 0,1 g bột HAP/50 ml dung dịch  $Ni^{2+}$  có nồng độ ban đầu thay đổi với thời gian tiếp xúc 60 phút ở pH tự nhiên 5,57, nhiệt độ phòng ( $25^\circ\text{C}$ ), sau đó xác định nồng độ  $Ni^{2+}$  còn lại ở trạng thái cân bằng ( $C_e$ ), từ đó có thể tính được các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q$ , tỉ số  $C_e/Q$  và xây dựng phương trình đẳng nhiệt Langmuir (hình 7a) và Freundlich (hình 7b).



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $Ni^{2+}$  tại  $25^\circ\text{C}$  theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Dựa vào đồ thị của đường hấp phụ đẳng nhiệt, xác định được các hằng số thực nghiệm: dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir ( $Q_m$ ), hằng số Langmuir ( $K_L$ ) và các hằng số thực

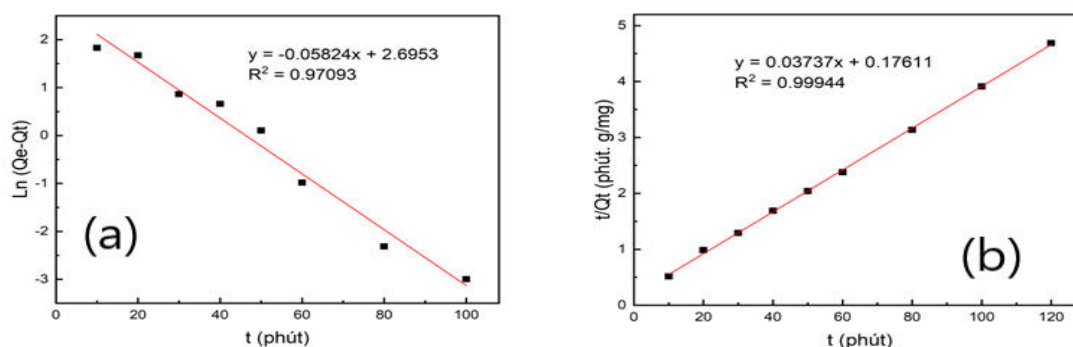
thực nghiệm Freundlich ( $K_F$ ,  $n$ ). Kết quả thu được đưa ra trên bảng 1 cho thấy, sự hấp phụ  $Ni^{2+}$  trên HAP tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ( $R^2 = 0,98668$ ), dung lượng hấp phụ cực đại 16,69 mg/g.

Bảng 1. Các hằng số thực nghiệm  $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $n$  trong phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$

$Q_m$ (mg/g)	Langmuir		Freundlich		
	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
16,69	0,783	0,98668	3,7099	6,779	0,91087

### 3.5. Động học của quá trình hấp phụ

Dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ  $Ni^{2+}$  trong điều kiện: nồng độ  $Ni^{2+}$  ban đầu 50 mg/L, khối lượng bột HAP 0,1 g ở pH = 5,57 và tại nhiệt độ phòng (25 °C), xây dựng được đồ thị của phương trình động học hấp phụ giả bậc một (theo phương trình 7) và bậc hai (theo phương trình 8), kết quả thể hiện ở hình 8.



Hình 8. Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Dựa vào các đồ thị thu được trên hình 7 tính được các hằng số tốc độ hấp phụ ( $k$ ) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng ( $Q_e$ ). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 2. Giá trị  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (14,81 mg/g) khác xa giá trị  $Q_e$  xác định từ thực nghiệm (25,6 mg/g), trong khi đó giá trị  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (26,76 mg/g) rất gần với giá trị  $Q_e$  xác định từ thực nghiệm, đồng thời hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 2 đạt  $R^2 = 0,99944 \approx 1$  còn hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 1 (0,97093) khác 1 nhiều hơn. Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$  dùng vật liệu bột HAP tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được có giá trị bằng 0,00793 g/mg/phút.

Bảng 2. Các giá trị  $k$  và  $Q_e$  tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

Phương trình động học giả bậc một			Phương trình động học giả bậc hai			$Q_e$ thực nghiệm (mg/g)
$Q_e$ (mg/g)	$k_1$ (phút <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg/phút)	$R^2$	
14,81	0,05824	0,97093	26,76	0,00793	0,99944	25,60

## 4. Kết luận

Hydroxyapatit với kích thước hạt trung bình 20x40 nm đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion  $Ni^{2+}$ . Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ  $Zn^{2+}$  ban đầu, khối lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc. Từ đó, lựa chọn được điều kiện thích hợp để xử lý  $Ni^{2+}$  trong môi trường nước: khối lượng HAP 0,1g/50 mL dung dịch, nồng độ  $Ni^{2+}$  ban đầu trong khoảng 30 ÷ 50 mg/L, thời gian tiếp xúc 60 phút, pH 5,57 tại nhiệt độ phòng (25 °C). Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại bằng 16,69 mg/g. Tại nồng độ  $Ni^{2+}$  30 mg/L ở điều kiện hấp phụ thích hợp đã nghiên cứu, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 12,15 mg/g và 81,0 %. Kết quả này cho thấy, có thể ứng dụng HAP để loại bỏ ion  $Ni^{2+}$  trong nước bị ô nhiễm.

### Lời cảm ơn

Cảm ơn đề tài cấp Bộ mã số B2022-MDA-03 đã giúp hoàn thiện nghiên cứu.

### Tài liệu tham khảo

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, 2019: 8620181.

Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Việt Hùng, Nguyễn Thu Phương, Cao Thị Hồng, Đinh Thị Mai Thanh, 2015. *Nghiên cứu khả năng xử lý flo trong nước của nanocomposit hydroxyapatit/chitosan tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ 53(6A): 58-69.

Nguyễn Thị Đông, Nguyễn Tiên An, Đỗ Trường Thiện, Đào Văn Bảy, 2012. *Loại bỏ ion kim loại Ni(II) khỏi dung dịch nước bằng chitosan deacetyl hóa hoàn toàn*, Tạp chí Hóa học, 50 (4B): 95 - 98.

Nguyễn Thị Hải, Đặng Ngọc Thăng, Nguyễn Thị Hoàng Hà, 2016. *Đánh giá khả năng xử lý đồng thời As, Cd và Pb trong điều kiện lọc qua hạt vật liệu chế tạo từ bùn thải mỏ sắt Bản Cưởn, tỉnh Bắc Kạn*. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường, 32 (2S): 198-205.

Đỗ Trà Hương, Đặng Văn Thành, Mai Quang Khuê, Nguyễn Thị Kim Ngân, 2016. *Hấp phụ Cr(VI) trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ bã chè biến tính KOH*, Tạp chí Hóa học, 54 (1): 64 – 69.

Ioannis Anastopoulos, Alok Mittal, Muhammad Usman, Jyoti Mittal, Guanghui Yu, Avelino Núñez-Delgado, Michael Kornaros, 2018. *A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater*, Journal of Molecular Liquids 269: 855–868.

Han Duy Linh, Cao Phuong Anh, Cao Viet, Le Thi Hong Phong, Nguyen Xuan Hoan, 2021. *Preparation of the magnetic composite materials Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Hydroxyapatite and its application for removal of 2,4-D and Chrysoidine crystal*, VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, 37(1): 35-43.

Nazarii Danyliuk, Jolanta Tomaszewska, Tetiana Tatarchuk, 2020. *Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications*, Journal of Molecular Liquids 309: 113077.

Paulina Maziarz and Jakub Matusik, 2016. *The effect of acid activation and calcination of halloysite on the efficiency and selectivity of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and As(V) uptake*, Clay Minerals 51: 385–394.

R.R. Sheha, 2007. *Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatite*, Journal of colloid and Interface Science, 310(1): 18-26.

Nguyen Hoc Thang, Dang Thanh Phong, 2020. *Characterizations of hydroxyapatite synthesized from calcium hydroxide and phosphoric acid as adsorbents of lead in wastewater*, Materials Science Forum 991: 159-165.

Thi Thu Trang Pham, Thu Phuong Nguyen, Thi Nam Pham, Thi Phuong Vu, Dai Lam Tran, Hoang Thai and Thi Mai Thanh Dinh, 2013. *Impact of physical and chemical parameters on the hydroxyapatite nanopowder synthesized by chemical precipitation method*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 4(3): 035014.

## ABSTRACT

### Adsorption behavior of Ni<sup>2+</sup> using synthetic hydroxyapatite

Le Thi Duyen<sup>1,2,\*</sup>, Hoang Thanh Binh<sup>3</sup>, Tran Thi Thu Huong<sup>3</sup>, Nguyen Viet Hung<sup>1</sup>, Le Thi Phuong Thao<sup>1</sup>, Vo Thi Hanh<sup>1</sup>, Do Thi Hai<sup>1</sup>, Nguyen Thi Thu Hien<sup>1</sup>, Pham Tien Dung<sup>1</sup>, Cong Tien Dung<sup>1</sup>, Dinh Thi Mai Thanh<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry - Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup> Centre for excellence in analysis and experiment - Hanoi University of Mining and Geology

<sup>3</sup> Faculty of Environment - Hanoi University of Mining and Geology

<sup>4</sup> Hanoi University of Science and Technology

Synthetic hydroxyapatite was white, cylinder shape with average size of 20x40 nm and used for research on adsorption behaviour of Ni<sup>2+</sup> ion. The effect of factors on the Ni<sup>2+</sup> adsorption efficiency and capacity was investigated. The adsorption efficiency and capacity obtained 81.0% and 12.15 mg/g respectively at suitable condition: hydroxyapatite mass of 0.1 g/50 mL solution, initial concentration of 30 mg/L Ni<sup>2+</sup>, pH 5.57, contact time 60 minutes at room temperature (25°C). Adsorption isotherm curves were studied based on Langmuir and Freundlich models. The kinetic of adsorption process was investigated follow the pseudo-first-order and pseudo-second-order models.

**Keywords:** Hydroxyapatite; Adsorption; Ni<sup>2+</sup> ion.

## Mô hình hóa và thiết lập hệ phương trình chuyển động cho robot song song 3RRR có khâu đàn hồi

Đinh Công Đạt\*  
Trường Đại học Mở - Địa chất

### TÓM TẮT

Báo cáo này trình bày việc thiết lập mô hình động lực của robot song song 3RRR có khâu đàn hồi. Mô hình hóa các phần tử đàn hồi bằng phương pháp Ritz – Galerkin. Hệ phương trình vi phân đại số mô tả chuyển động của robot được xây dựng dựa trên phương trình Lagrange loại 2.

*Từ khóa:* Robot song song, đàn hồi, khớp quay.

### 1. Đặt vấn đề

Robot song song là robot có cấu trúc vòng kín trong đó các khâu được nối với nhau bằng các khớp động. Trong robot song song, khâu thao tác được nối với giá cố định bởi một số mạch động học, tức là nối song song với nhau và cũng hoạt động song song với nhau. Robot song song điển hình gồm có bàn máy động được nối với giá cố định, dẫn động theo nhiều nhánh song song hay còn gọi là các chân. Thường robot song song có số chân bằng số bậc tự do, được điều khiển bởi nguồn phát động đặt trên giá cố định hoặc ngay trên chân. Nguồn phát động sẽ truyền chuyển động cho chân chủ động bằng momen hoặc lực.

Robot song song có nhiều ưu điểm như khả năng chịu tải trọng lớn, độ cứng vững cao do kết cấu hình học của chúng, có thể thực hiện các thao tác phức tạp và hoạt động với độ chính xác cao. Vì những ưu điểm đó, robot song song được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực của công nghiệp đặc biệt là trong lĩnh vực cơ khí - tự động hóa [Khang, 2020]. Tuy nhiên cùng với sự phát triển ngày càng cao đòi hỏi các robot phải được tối ưu hóa: hoạt động với tốc độ cao, mang tải trọng lớn, tốn ít năng lượng vận hành, chính vì thế các khâu của robot cần được thiết kế nhỏ gọn. Điều này dẫn đến các dao động đàn hồi không mong muốn trong một số khâu (dài, mảnh) và làm giảm độ chính xác trong hoạt động của robot. Vì vậy để có thể điều khiển được chính xác hoạt động của bàn máy động ta cần phải thiết lập được mô hình chính xác nhất cho bàn máy động, mà ở đó yếu tố đàn hồi là không thể bỏ qua trong một số khâu của bàn máy [Shabana, 1997].

Báo cáo này trình bày việc mô hình hóa các khâu đàn hồi của bàn máy động 3RRR bằng mô hình dầm Euler Bernoulli, sau đó rời rạc hóa phần tử đàn hồi bằng phương pháp Ritz – Galerkin. Cuối cùng sử dụng phương trình Lagrange loại 2 để đưa ra hệ phương trình vi phân đại số mô tả chuyển động của bàn máy động. Báo cáo gồm bốn phần, đầu tiên là phần mở đầu, phần thứ hai là mô hình hóa, tiếp đó là quá trình thiết lập hệ phương trình chuyển động và cuối cùng là phần kết luận.

### 2. Mô hình hóa

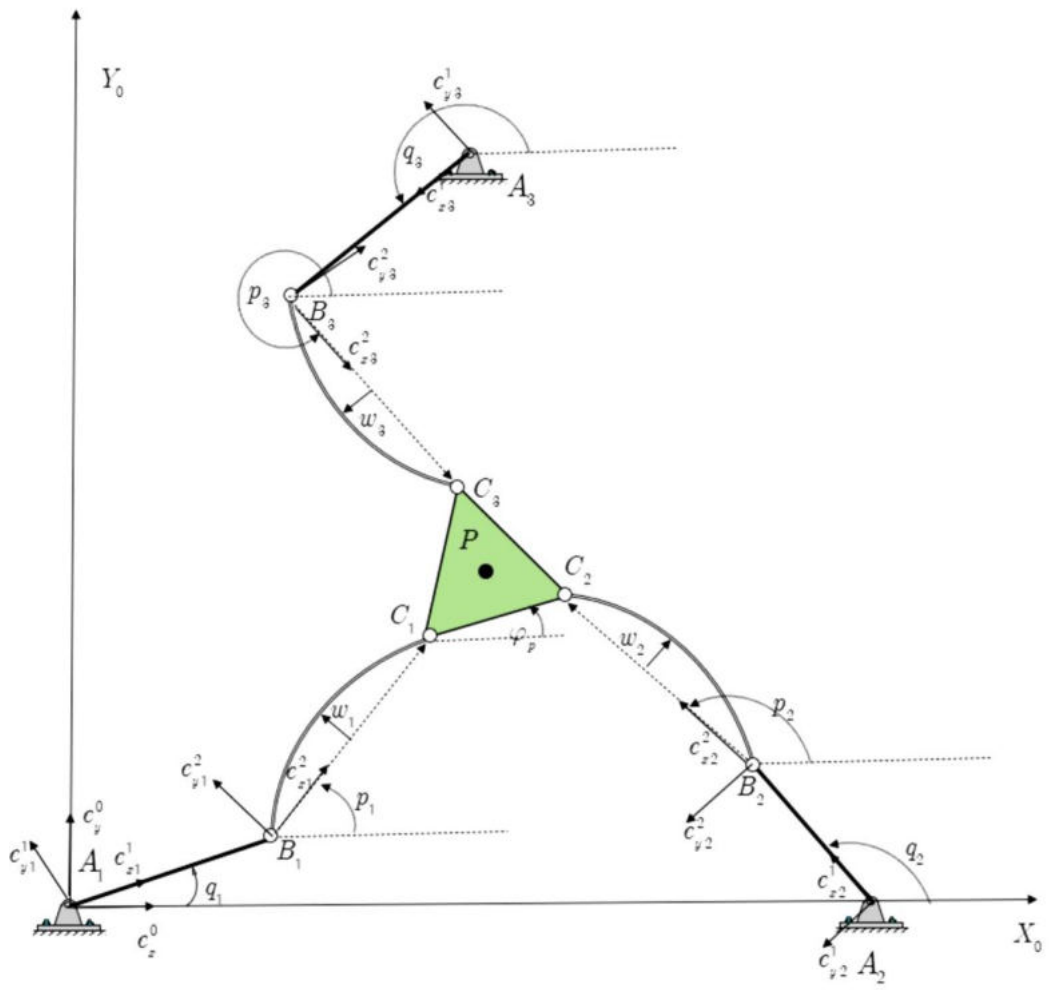
Xét một bàn máy động 3RRR chuyển động trong mặt phẳng ngang như hình 1. Các thanh  $A_iB_i$  coi như là các thanh rắn, chuyển động quay quanh các trục cố định đi qua  $A_i$  nhờ các mô men phát động. Bàn máy động hình tam giác đều chuyển động phẳng. Các thanh  $B_iC_i$  mô hình hóa như dầm Euler Bernoulli đàn hồi với hai đầu bản lề.

Chọn  $Ox_0y_0$  làm hệ cố định,  $q_i$  là góc hợp bởi thanh  $A_iB_i$  với trục  $Ox_0$ ,  $p_i$  là góc hợp bởi thanh  $B_iC_i$  với trục  $Ox_0$ , các hệ trục  $O_i x_i^1 y_i^1$  là các hệ quy chiếu động gắn với các thanh  $A_iB_i$ , các hệ trục  $O_i x_i^2 y_i^2$  là các hệ quy chiếu động gắn với các thanh  $B_iC_i$ . Vị trí của bàn máy được xác định trong hệ quy chiếu cố định bởi các tọa độ suy rộng:

$$\eta_p = \begin{bmatrix} x_p \\ y_p \\ \varphi \end{bmatrix} \quad (1)$$

\* Tác giả liên hệ

Email: dinhcongdat@h Umg.edu.vn



Hình 1. Bàn máy động 3RRR phẳng

Từ hình vẽ, ta có thể xác định được các công thức chuyển tọa độ giữa các hệ quy chiếu như sau

$$\begin{bmatrix} e_x^0 \\ e_y^0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos q_i & -\sin q_i \\ \sin q_i & \cos q_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{xi}^1 \\ e_{yi}^1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} e_{xi}^1 \\ e_{yi}^1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos q_i & \sin q_i \\ -\sin q_i & \cos q_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_x^0 \\ e_y^0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{bmatrix} e_x^0 \\ e_y^0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos p_i & -\sin p_i \\ \sin p_i & \cos p_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{xi}^2 \\ e_{yi}^2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\begin{bmatrix} e_{xi}^2 \\ e_{yi}^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos p_i & \sin p_i \\ -\sin p_i & \cos p_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_x^0 \\ e_y^0 \end{bmatrix} \quad (5)$$

### 3. Hệ phương trình vi phân chuyển động

#### 3.1. Động năng của hệ

Động năng của hệ bằng tổng động năng của các khâu robot

$$T = T_b + \sum_{i=1}^3 T_{A_i B_i} + T_{B_i C_i} \quad (6)$$

Trong đó động năng của bàn máy chuyển động phẳng

$$T_b = \frac{1}{2} m_P v_p^2 - \frac{1}{2} I_P \dot{\varphi}^2 \quad (7)$$

Động năng của các khâu rắn chuyển động quay

$$T_{A_i B_i} = \frac{1}{2} I_{i_i} \dot{q}_i^2 \text{ với } i=1,2,3 \quad (8)$$

Động năng của các khâu đàn hồi được xác định như sau

$$T_{B_i C_i} = \frac{1}{2} \mu_{2i} A_{2i} \int_0^{b_i} v_{N_i}^2 dx_i \text{ với } i=1,2,3 \quad (9)$$

Ta có véc tơ định vị của điểm  $N_i$  bất kỳ trên thanh  $B_i C_i$  được cho bởi

$$\begin{aligned} \vec{r}_{N_i} &= \overrightarrow{A_i B_i} + \overrightarrow{B_i N_i^*} + \overrightarrow{N_i^* N_i} = a_i \vec{e}_x^1 + x_i \vec{e}_x^2 + w_i \vec{e}_y^2 \\ \vec{r}_{N_i} &= a_i \cos q_i \vec{e}_x^0 + a_i \sin q_i \vec{e}_y^0 + x_i \cos p_i \vec{e}_x^0 + x_i \sin p_i \vec{e}_y^0 + w_i \cos p_i \vec{e}_y^0 - w_i \sin p_i \vec{e}_x^0 \\ \vec{r}_{N_i} &= a_i \cos q_i + x_i \cos p_i - w_i \sin p_i \vec{e}_x^0 - a_i \sin q_i + x_i \sin p_i - w_i \cos p_i \vec{e}_y^0 \end{aligned} \quad (10)$$

Vậy ta có tọa độ của điểm  $N_i$

$$\begin{bmatrix} x_{N_i} \\ y_{N_i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_i \cos q_i & x_i \cos p_i & w_i \sin p_i \\ a_i \sin q_i & x_i \sin p_i & w_i \cos p_i \end{bmatrix} \quad (11)$$

Đạo hàm phương trình (11) lên ta được:

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_{N_i} \\ \dot{y}_{N_i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_i \dot{q}_i \sin q_i & \dot{p}_i x_i \sin p_i & w_i \dot{p}_i \cos p_i & \dot{w}_i \sin p_i \\ a_i \dot{q}_i \cos q_i & \dot{p}_i x_i \cos p_i & w_i \dot{p}_i \sin p_i & \dot{w}_i \cos p_i \end{bmatrix} \quad (12)$$

Vậy vận tốc của điểm  $N_i$  được xác định như sau

$$\begin{aligned} v_{N_i}^2 &= \dot{x}_{N_i}^2 + \dot{y}_{N_i}^2 = a_i^2 \dot{q}_i^2 + x_i^2 \dot{p}_i^2 + w_i^2 \dot{p}_i^2 + \dot{w}_i^2 + 2x_i \dot{p}_i^2 \dot{w}_i + 2a_i \dot{q}_i \dot{p}_i x_i \cos q_i - p_i \\ &\quad + 2a_i \dot{q}_i \dot{p}_i \cos q_i - p_i + 2a_i \dot{q}_i w_i \dot{p}_i \sin q_i - p_i \end{aligned} \quad (13)$$

Thay (13) vào biểu thức (9) ta được động năng của các khâu đàn hồi:

$$T_{B_i C_i} = \frac{1}{2} \mu_{2i} A_{2i} \int_0^{b_i} \left( a_i^2 \dot{q}_i^2 - x_i^2 \dot{p}_i^2 - w_i^2 \dot{p}_i^2 + \dot{w}_i^2 + 2x_i \dot{p}_i^2 \dot{w}_i + 2a_i \dot{q}_i \dot{p}_i x_i \cos q_i - p_i \right. \\ \left. - 2a_i \dot{q}_i w_i \dot{p}_i \sin q_i - p_i + 2a_i \dot{q}_i \dot{p}_i \cos q_i - p_i \right) dx_i \quad (14)$$

Vậy động năng của toàn hệ trở thành

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_p \dot{x}_p^2 + \dot{y}_p^2 + \frac{1}{2} I_p \dot{\varphi}_p^2 - \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} I_{i_i} \dot{q}_i^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \mu_{2i} A_{2i} \int_0^{b_i} \left( a_i^2 \dot{q}_i^2 - x_i^2 \dot{p}_i^2 - w_i^2 \dot{p}_i^2 + \dot{w}_i^2 + 2x_i \dot{p}_i^2 \dot{w}_i + 2a_i \dot{q}_i \dot{p}_i x_i \cos q_i - p_i \right. \\ &\quad \left. - 2a_i \dot{q}_i w_i \dot{p}_i \sin q_i - p_i + 2a_i \dot{q}_i \dot{p}_i \cos q_i - p_i \right) dx_i \end{aligned} \quad (15)$$

### 3.2. Thế năng

Vì robot chuyển động trong mặt phẳng nằm ngang nên thế năng của hệ chỉ bao gồm thế năng đàn hồi của các thanh được cho dưới dạng [Kim, 2015]

$$U = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} E_{i2} I_{i2} \int_0^{b_i} \left( \frac{\partial^2 w_i}{\partial x_i^2} \right)^2 dx_i \quad (16)$$

### 3.3. Phương trình liên kết

Phương trình liên kết được xây dựng dựa trên việc xác định tọa độ khối tâm của bàn máy thông qua 3 chân một cách đồng lập, cụ thể ta được các phương trình liên kết như sau

$$f_1 = a_1 \cos(q_1) + b_1 \cos(p_1) - w_{B1} \sin(p_1) - \frac{1}{\sqrt{3}} l \cos(\varphi_p - \frac{\pi}{6}) - x_p \quad (17)$$

$$f_2 = a_1 \sin(q_1) + b_1 \sin(p_1) - w_{B1} \cos(p_1) + \frac{1}{\sqrt{3}} l \sin(\varphi_p + \frac{\pi}{6}) - y_p \quad (18)$$

$$f_3 = l_0 + a_2 \cos(q_2) + b_2 \cos(p_2) - w_{B2} \sin(p_2) - \frac{1}{\sqrt{3}} l \cos(\varphi_p - \frac{\pi}{6}) - x_p \quad (19)$$



$$f_4 = a_2 \sin(q_2) + b_2 \sin(p_2) - w_{B2} \cos(p_2) - \frac{1}{\sqrt{3}} l \sin(\varphi_p - \frac{\pi}{6}) - y_p \quad (20)$$

$$f_5 = \frac{l_0}{2} a_3 \cos(q_3) - b_3 \cos(p_3) - w_{B3} \sin(p_3) + \frac{1}{\sqrt{3}} l \sin(\varphi_p) - x_p \quad (21)$$

$$f_6 = \frac{\sqrt{3}}{2} l_0 + a_3 \sin(q_3) + b_3 \sin(p_3) - w_{B3} \cos(p_3) - \frac{1}{\sqrt{3}} l \cos(\varphi_p) - y_p \quad (22)$$

### 3.4. Rời rạc hóa phần tử đàn hồi

Giả thiết biến dạng là nhỏ, Sử dụng phương pháp khai triển theo các dạng riêng Ritz – Galerkin, dao động uốn tại một điểm tại vị trí  $x_i$  trên thanh đàn hồi có dạng [Shabana, 1997]:

$$w_i(x_i, t) = \sum_{k=1}^{N_i} X_{ki}(x_i) \cdot h_{ki}(t) \quad i=1,2,3 \quad (23)$$

Trong đó  $X_k$  là các hàm thỏa mãn điều kiện biên của dầm 2 đầu bản lề:

$$X_{ki} = \sin\left(\frac{k\pi}{l_i} x_i\right) \quad i=1,2,3 \quad (24)$$

Như vậy chuyển động thực của khâu nối đàn hồi  $B_iC_i$  bao gồm chuyển động lớn của tọa độ góc khâu và chuyển động bé của các biến dạng đàn hồi. Trong trường hợp sử dụng một dạng riêng đầu tiên cho các thanh đàn hồi :  $N_i=1$  với  $i=1,2,3$  động năng và thế năng của hệ trở thành:

$$\begin{aligned} T = & \frac{1}{4} b_1 \mu_{12} h_1^2 \dot{p}_1^2 - \frac{1}{2} b_1 \mu_{12} \dot{q}_1^2 a_1^2 + \frac{1}{6} b_2^3 \mu_{22} \dot{p}_2^2 + \frac{1}{4} b_2 \mu_{22} \dot{h}_2^2 - \frac{b_2^2 \mu_{22} \dot{p}_2 \dot{h}_2}{\pi} + \frac{1}{2} b_2 \mu_{22} \dot{q}_2^2 a_2^2 \\ & + \frac{1}{4} b_2 \mu_{22} \dot{p}_2^2 h_2^2 + \frac{1}{2} \dot{p}_1 \dot{q}_1 a_1 b_1^2 \mu_{12} \cos(p_1 - q_1) - \frac{2}{\pi} h_1 \dot{p}_1 \dot{q}_1 b_1 \mu_{12} \sin(p_1 - q_1) + \frac{1}{6} b_3^3 \mu_{32} \dot{p}_1^2 \\ & - \frac{1}{4} b_1 \mu_{12} \dot{h}_1^2 + \frac{b_1^2 \mu_{12} \dot{h}_1 \dot{p}_1}{\pi} - \frac{1}{2} I_b \dot{\varphi}_p^2 + \frac{1}{2} I_{11} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} I_{21} \dot{q}_2^2 + \frac{1}{2} I_{31} \dot{q}_3^2 - \frac{1}{2} I_{12} \dot{p}_1^2 + \frac{1}{2} I_{22} \dot{p}_2^2 \\ & + \frac{1}{2} I_{32} \dot{p}_3^2 + \frac{1}{2} M_b \dot{x}_p^2 + \frac{1}{2} M_b \dot{y}_p^2 - \frac{1}{2} \dot{q}_2 \dot{p}_2 a_2 b_2^2 \mu_{22} \cos p_2 - q_2 \\ & - \frac{2}{\pi} \dot{q}_2 \dot{p}_2 h_2 a_2 b_2 \mu_{22} \sin p_2 - q_2 + \frac{1}{6} b_3^3 \mu_{32} \dot{p}_3^2 + \frac{b_3^2 \mu_{32} \dot{p}_3 \dot{h}_3}{\pi} - \frac{1}{4} b_3 \mu_{32} \dot{h}_3^2 \\ & + \frac{1}{2} b_3 \mu_{32} \dot{q}_3^2 a_3^2 + \frac{1}{4} b_3 \mu_{32} \dot{p}_3^2 h_3^2 - \frac{1}{2} \dot{q}_3 \dot{p}_3 a_3 b_3^2 \mu_{32} \cos p_3 - q_3 - \frac{2}{\pi} \dot{q}_3 \dot{p}_3 h_3 a_3 b_3 \mu_{32} \sin p_3 - q_3 \\ & + \frac{2}{\pi} \dot{h}_1 \dot{q}_1 a_1 b_1 \mu_{12} \cos(p_1 - q_1) + \frac{2}{\pi} \dot{q}_2 \dot{h}_2 \cos(p_2 - q_2) a_2 b_2 \mu_{22} + \frac{2}{\pi} \dot{q}_3 \dot{h}_3 \cos(p_3 - q_3) a_3 b_3 \mu_{32} \end{aligned} \quad (25)$$

$$U = \frac{E_1 I_{12} \pi^4 h_1^2}{4b_1^3} + \frac{E_2 I_{22} \pi^4 h_2^2}{4b_2^3} + \frac{E_3 I_{32} \pi^4 h_3^2}{4b_3^3} \quad (26)$$

Phương trình liên kết lúc này có dạng:

$$f_1 = a_1 \cos(q_1) + b_1 \cos(p_1) + \frac{1}{\sqrt{3}} l \cos(\varphi_p + \frac{\pi}{6}) - x_p \quad (27)$$

$$f_2 = a_1 \sin(q_1) + b_1 \sin(p_1) + \frac{1}{\sqrt{3}} l \sin(\varphi_p - \frac{\pi}{6}) - y_p \quad (28)$$

$$f_3 = l_0 + a_2 \cos(q_2) + b_2 \cos(p_2) - w_{B2} \sin(p_2) - \frac{1}{\sqrt{3}} l \cos(\varphi_p - \frac{\pi}{6}) - x_p \quad (29)$$

$$f_4 = a_2 \sin(q_2) + b_2 \sin(p_2) - w_{B2} \cos(p_2) - \frac{1}{\sqrt{3}} l \sin(\varphi_p - \frac{\pi}{6}) - y_p \quad (30)$$

$$f_5 = \frac{l_0}{2} a_3 \cos(q_3) - b_3 \cos(p_3) - w_{B3} \sin(p_3) + \frac{1}{\sqrt{3}} l \sin(\varphi_p) - x_p \quad (31)$$

$$f_6 = \frac{\sqrt{3}}{2}l_0 + a_3 \sin(q_3) + b_3 \sin(p_3) - w_{B3} \cos(p_3) - \frac{1}{\sqrt{3}}l \cos(\varphi_p) - y_p \quad (32)$$

### 3.5. Phương trình vi phân chuyển động

Ta có tọa độ suy rộng tổng quát của hệ:

$$\eta = [h_1 \quad h_2 \quad h_3 \quad q_1 \quad q_2 \quad q_3 \quad p_1 \quad p_2 \quad p_3 \quad x_p \quad y_p \quad \varphi_p]^T \quad (33)$$

Phương trình Lagrange dạng nhân tử viết cho hệ hólônôm [Khang, 2007]

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_j} \right) - \frac{\partial T}{\partial \eta_j} = - \frac{\partial \Pi}{\partial \eta_j} - \left( \sum_{k=1}^2 \lambda_k \frac{\partial f_k}{\partial \eta_j} \right) - Q_j \quad j=1,2,\dots,12 \quad (34)$$

Tính các vi phân, đạo hàm và thay vào phương trình (34) ta được

Phương trình với các tọa độ đàn hồi:

$$b_1 \pi \mu_{12} \ddot{h}_1 - 4 \cos p_1 - q_1 a_1 b_1 \mu_{12} \ddot{q}_1 + 2b_1^2 \mu_{12} \ddot{p}_1 - h_1 \pi \dot{p}_1^2 b_1 \mu_{12} + 4\dot{q}_1^2 a_1 b_1 \mu_{12} \sin p_1 - q_1 - \frac{E_1 I_{12} \pi^5 h_1}{b_1^3} = 0 \quad (35)$$

$$b_2 \pi \mu_{22} \ddot{h}_2 - 4 \cos p_2 - q_2 a_2 b_2 \mu_{22} \ddot{q}_2 - 2b_2^2 \mu_{22} \ddot{p}_2 - h_2 \pi \dot{p}_2^2 b_2 \mu_{22} + 4\dot{q}_2^2 a_2 b_2 \mu_{22} \sin p_2 - q_2 - \frac{E_2 I_{22} \pi^5 h_2}{2\pi b_2^3} = 0 \quad (36)$$

$$b_3 \pi \mu_{32} \ddot{h}_3 - 4 \cos p_3 - q_3 a_3 b_3 \mu_{32} \ddot{q}_3 + 2b_3^2 \mu_{32} \ddot{p}_3 - h_3 \pi \dot{p}_3^2 b_3 \mu_{32} + 4\dot{q}_3^2 a_3 b_3 \mu_{32} \sin p_3 - q_3 - \frac{E_3 I_{32} \pi^5 h_3}{2\pi b_3^3} = 0 \quad (37)$$

Phương trình đối với các tọa độ khớp khâu rắn:

$$2 \pi a_1^2 b_1 \mu_{12} I_{11} \pi \ddot{q}_1 \left| \begin{array}{c} \pi a_1 b_1^2 \mu_{12} \cos p_1 - q_1 \quad 4h_1 a_1 b_1 \mu_{12} \sin p_1 - q_1 \\ 4a_1 b_1 \mu_{12} \cos p_1 - q_1 \quad \ddot{h}_1 \end{array} \right| \left[ \begin{array}{c} \pi a_1 b_1^2 \mu_{12} \sin p_1 - q_1 \quad 4h_1 a_1 b_1 \mu_{12} \cos p_1 - q_1 \\ 8h_1 a_1 b_1 \mu_{12} \sin p_1 - q_1 \quad \dot{p}_1 \end{array} \right] \ddot{p}_1^2 \quad (38)$$

$$2 \pi a_2^2 b_2 \mu_{22} I_{21} \pi \ddot{q}_2 \left| \begin{array}{c} \pi a_2 b_2^2 \mu_{22} \cos p_2 - q_2 \quad 4h_2 a_2 b_2 \mu_{22} \sin p_2 - q_2 \\ 4a_2 b_2 \mu_{22} \cos p_2 - q_2 \quad \ddot{h}_2 \end{array} \right| \left[ \begin{array}{c} \pi a_2 b_2^2 \mu_{22} \sin p_2 - q_2 \quad 4h_2 a_2 b_2 \mu_{22} \cos p_2 - q_2 \\ 8h_2 a_2 b_2 \mu_{22} \sin p_2 - q_2 \quad \dot{p}_2 \end{array} \right] \ddot{p}_2^2 \quad (39)$$

$$2 \pi a_3^2 b_3 \mu_{32} I_{31} \pi \ddot{q}_3 \left| \begin{array}{c} \pi a_3 b_3^2 \mu_{32} \cos p_3 - q_3 \quad 4h_3 a_3 b_3 \mu_{32} \sin p_3 - q_3 \\ 4a_3 b_3 \mu_{32} \cos p_3 - q_3 \quad \ddot{h}_3 \end{array} \right| \left[ \begin{array}{c} \pi a_3 b_3^2 \mu_{32} \sin p_3 - q_3 \quad 4h_3 a_3 b_3 \mu_{32} \cos p_3 - q_3 \\ 8h_3 a_3 b_3 \mu_{32} \sin p_3 - q_3 \quad \dot{p}_3 \end{array} \right] \ddot{p}_3^2 \quad (40)$$

Phương trình với tọa độ khớp khâu đàn hồi

$$\left[ \begin{array}{c} 3\pi a_1 b_1^2 \mu_{12} \cos p_1 - q_1 \quad 12h_1 a_1 b_1 \mu_{12} \sin p_1 - q_1 \\ 6b_1^2 \mu_{12} \ddot{h}_1 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} 3\pi a_1 b_1^2 \mu_{12} \sin p_1 - q_1 \quad 12h_1 a_1 b_1 \mu_{12} \cos p_1 - q_1 \\ 6\pi h_1 b_1 \mu_{12} \dot{h}_1 \dot{p}_1 \end{array} \right] \ddot{q}_1^2 \left| \begin{array}{c} \pi \quad 3h_1^2 b_1 \mu_{12} \quad 2b_1^3 \mu_{12} \\ 6I_{12} \end{array} \right| \ddot{p}_1 - 0 \quad (41)$$

$$\left[ \begin{array}{c} 3\pi a_2 b_2^2 \mu_{22} \cos p_2 - q_2 \quad 12h_2 a_2 b_2 \mu_{22} \sin p_2 - q_2 \\ 6b_2^2 \mu_{22} \ddot{h}_2 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} 3\pi a_2 b_2^2 \mu_{22} \sin p_2 - q_2 \quad 12h_2 a_2 b_2 \mu_{22} \cos p_2 - q_2 \\ 6\pi h_2 b_2 \mu_{22} \dot{h}_2 \dot{p}_2 \end{array} \right] \ddot{q}_2^2 \left| \begin{array}{c} \pi \quad 3h_2^2 b_2 \mu_{22} \quad 2b_2^3 \mu_{22} \\ 6I_{22} \end{array} \right| \ddot{p}_2 - 0 \quad (42)$$

$$\left[ \begin{array}{c} 3\pi a_3 b_3^2 \mu_{32} \cos p_3 - q_3 \quad 12h_3 a_3 b_3 \mu_{32} \sin p_3 - q_3 \\ 6b_3^2 \mu_{32} \ddot{h}_3 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} 3\pi a_3 b_3^2 \mu_{32} \sin p_3 - q_3 \quad 12h_3 a_3 b_3 \mu_{32} \cos p_3 - q_3 \\ 6\pi h_3 b_3 \mu_{32} \dot{h}_3 \dot{p}_3 \end{array} \right] \ddot{q}_3^2 \left| \begin{array}{c} \pi \quad 3h_3^2 b_3 \mu_{32} \quad 2b_3^3 \mu_{32} \\ 6I_{32} \end{array} \right| \ddot{p}_3 - 0 \quad (43)$$

Phương trình với tọa độ của bàn máy

$$M_b \ddot{y}_p - \lambda_1 - \lambda_3 - \lambda_5 = 0 \quad (44)$$

$$M_b \ddot{x}_p - \lambda_2 - \lambda_4 - \lambda_6 = 0 \quad (45)$$

$$I_b \ddot{\varphi}_p - \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_1 l \sin \left( \varphi_p - \frac{\pi}{6} \right) + \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_2 l \cos \left( \varphi_p + \frac{\pi}{6} \right) - \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_3 l \cos \left( \varphi_p + \frac{\pi}{3} \right) - \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_4 l \sin \left( \varphi_p + \frac{\pi}{3} \right) - \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_5 l \cos \varphi_p + \frac{\sqrt{3}}{3} \lambda_6 l \sin \varphi_p = 0 \quad (46)$$

Như vậy ta thiết lập được hệ 12 phương trình vi phân (35)-(46) và 6 phương trình đại số liên kết (27)-(32) biểu diễn chuyển động của hệ

#### 4. Kết quả và thảo luận

Bài báo này tập chung giải quyết bài toán động lực của bàn máy động phẳng có khâu đàn hồi. Mô hình cơ học của bàn máy động được đưa ra bằng cách sử dụng mô hình dầm Euler – Bernoulli cho phần tử thanh đàn hồi. Sau đó biến dạng đàn hồi được biểu diễn thông qua phương pháp Ritz – Galerkin. Sử dụng các liên hệ hình học ta được các phương trình liên kết, các phương trình vi phân chuyển động được thiết lập dựa trên phương trình Lagrange loại 2 dạng nhân tử. Cuối cùng ta được một hệ 12 phương trình vi phân và 6 phương trình đại số mô tả chuyển động của hệ. Dựa vào đó ta có thể giải quyết bài toán động lực học thuận, ngược và điều khiển chính xác bàn máy động có khâu đàn hồi.

#### Tài liệu tham khảo

- Ahmed A. Shabana, 1997. *Flexible Multibody Dynamics. Review of Past and Recent Developments*. Multibody System Dynamics 1, 189–222.
- 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.
- Đình Công Đạt, 2020. *Động lực học và điều khiển tay máy robot hai khâu đàn hồi*. Hội nghị Toàn quốc Khoa học trái đất và tài nguyên với phát triển bền vững.
- Nguyen Van Khang, 2007. *Dynamics of Multibody Systems (in Vietnamese)*. Science and Technics Publishing House, Hanoi.
- Nguyễn Văn Khang, Chu Anh Mỹ, 2020. *Robot công nghiệp*. NXB Khoa học kỹ thuật
- Santosha 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.
- 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.

## ABSTRACT

### Modeling and dynamic of 3RRR parallel robot with flexible links

Dinh Cong Dat\*

Hanoi University of Mining and Geology

This paper presents the dynamic modeling of 3RRR parallel robot with flexible links. The flexible links are modeled by Euler-Bernoulli beam theory and Ritz-Galerkin method. The system of algebraic differential equations describing the motion of the robot is built based on the Lagrange equation.

**Keywords:** parallel robot; flexible; dynamic.

## Nghiên cứu quy trình chiết xuất L-tetrahydropalmatine trong cây Bình Vôi chữa bệnh mất ngủ

Nguyễn Thu Hà<sup>1</sup>, Vũ Duy Thịnh<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Mỏ - Địa chất

<sup>2</sup> Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

---

### TÓM TẮT

Củ Bình Vôi (*Stephania rotunda Lour*) trồng tại Thị trấn Hát Lót, huyện Mai Sơn, tỉnh Sơn La được sử dụng làm nguyên liệu để chiết xuất L-tetrahydropalmatine (tên hoạt chất rotundin)  $C_{21}H_{25}NO_4$  là một Alcaloid có tác dụng an thần, gây ngủ, giảm mất trí nhớ. Mục đích của nghiên cứu mong muốn tìm ra một quy trình chiết xuất Rotundin đơn giản, hiệu quả, rẻ tiền để có thể ứng dụng được rộng rãi trong thực tế. Kết quả cho thấy:

- Phương pháp ngâm chiết alcaloid dưới dạng base bằng dung môi hữu cơ không phân cực với tỉ lệ 1/7 giữa bột khô củ Bình Vôi và thể tích dung dịch HCl 1% cho hiệu suất trích ly cao nhất là 0,32%.
- Phương pháp trao đổi ion tách rotundin nguyên chất.
- Định tính hợp chất thu được trên tiêu bản thực vật sử dụng thuốc thử Bouchardat đạt độ tinh khiết 96%.

*Từ khóa:* Bình Vôi, mất ngủ

---

### 1. Đặt vấn đề

Cây Bình Vôi có tên khoa học là *Stephania rotunda Lour*, thuộc họ tiết dẻ (*Menispermaceae*), cây dây leo, dài từ 2-6m. Lá mọc so le, phiến lá hình bầu dục, hình tim hoặc hơi tròn. Hoa tự tán nhỏ, đơn tính khác gốc, màu vàng cam, quả hình cầu, khi chín có màu đỏ tươi trong có chứa một hạt hình móng ngựa có gai. Bình Vôi có phần gốc thân phát triển to thành củ nặng khoảng từ 20-30 kg, có vỏ ngoài màu đen, khi cạo vỏ ngoài thịt củ có màu xám. Hình dáng củ thay đổi tùy theo từng nơi củ phát triển. Cây mọc hoang phân bố cả ba miền Bắc, Trung, Nam. Thường gặp ở các vùng núi đá vôi ở nước ta, mọc nhiều ở vùng Ninh Bình, Thanh Hóa, Hòa Bình, Tuyên Quang, Cao Bằng, Sơn La, Nghệ An... Thành phần hóa học chính của Bình Vôi là Alcaloid, trong đó chủ yếu là L-tetrahydropalmatin hay còn gọi là Rotundin, Stepharin, Roemerin, Crycleanin, Cepharantin, hoạt chất chính có tác dụng an thần, dưỡng huyết, thanh nhiệt, giải độc, giảm đau là L-tetrahydropalmatine (Rotundin). Đối với hệ thần kinh trung ương với liều dùng thấp Rotundin có tác dụng an thần gây ngủ, giảm trạng thái căng thẳng thần kinh, hạ nhiệt hạ huyết áp, kéo dài thời gian ngủ. Liều cao có tác dụng chống co giật do corasol, strychnin, và sốc điện gây nên.

Giấc ngủ điều chỉnh đồng hồ sinh học của cơ thể, giúp cho bộ não được nghỉ ngơi, loại trừ stress, tăng cường khả năng tập trung, trí nhớ và sự sáng suốt. Nếu mất ngủ kéo dài sẽ gây ra nhiều tác hại nguy hiểm cho sức khỏe của chúng ta. Có rất nhiều loại tân dược chữa bệnh mất ngủ tuy nhiên sử dụng một thời gian dài người bệnh sẽ bị lệ thuộc vào thuốc... Bình Vôi là một trong những vị thuốc tự nhiên chữa bệnh mất ngủ rất tốt và an toàn. Theo y học cổ truyền Bình Vôi có tác dụng an thần, tuyên phế, gây ngủ chữa đau nhức, sốt nóng, đau dạ dày, tốt cho tim mạch, chữa ho kéo dài, hen suyễn, khó thở hạ huyết áp, chống co giật...

Chất Rotundin trong củ Bình Vôi có tác dụng an thần, gây ngủ. Chất này còn có tác dụng điều hòa tim mạch, chống co quắp, chống co thắt cơ vành, hạ huyết áp có tác dụng trị hen suyễn vì có tác dụng điều hòa hô hấp (Bộ Y Tế, 2009; Đỗ Huy Bích, 2004).

Hiện nay, có khá nhiều loại thuốc điều trị mất ngủ. Nhóm tân dược kê toa có Seduxen, Valium, Stinox, Xanax... Nhưng thường được các bác sĩ chuyên khoa chỉ định trong thời gian ngắn vì người bệnh có thể bị lệ thuộc thuốc, giảm trí nhớ nếu sử dụng kéo dài và gây ra một số tác dụng phụ như mệt mỏi, buồn ngủ ban ngày, nhức đầu, hoa mắt, buồn nôn, khô miệng, vụng về, giảm tập trung... Nhóm các dược liệu an thần được sử dụng phổ biến trong y học cổ truyền gồm có Lạc Tiên, Vông Nem, Bình Vôi...

Trong y học cổ truyền xa xưa, củ Bình Vôi đã được sử dụng rất nhiều dưới dạng thuốc sắc, hay ngâm rượu, đun nước cùng với Lạc Tiên, Vông Nem uống hàng ngày chữa chứng mất ngủ, an thần, nhức đầu,

\* Tác giả liên hệ

Email: vuduythinhbk@gmail.com

đau bụng... Hiện nay Rotundin được sử dụng rộng rãi chủ yếu để chữa mất ngủ và an thần, Rotundin có nguồn gốc tự nhiên và có rất nhiều ưu điểm vượt trội, khả năng giảm độc tính tốt, sự dung nạp thuốc tốt, mang lại cho bệnh nhân giấc ngủ sinh lý tốt, phục hồi trí nhớ.

## 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Phương pháp chiết alkaloid dưới dạng bazơ bằng dung môi hữu cơ không phân cực

Giai đoạn 1: Chuẩn bị nguyên liệu

Chúng tôi nghiên cứu quy trình chiết xuất và tinh chế rotundin trích từ củ Bình Vôi (*Stephania rotunda Lour*) trồng tại Sơn La bằng dung môi không phân cực là Cloroform đã được axit hóa bằng axit HCl 1%.

Nguyên liệu: Củ Bình Vôi (*Stephania rotunda Lour*) tươi được thu hái tại huyện Hát Lót, tỉnh Sơn La vào tháng 2 năm 2022.

Mẫu được giám định tên khoa học dựa vào đặc tính hình thái mô tả trong các tài liệu về thực vật và được điền (Đỗ Tất Lợi, 2004; Đỗ Huy Bích, 2004; Bộ Y Tế, 2009)

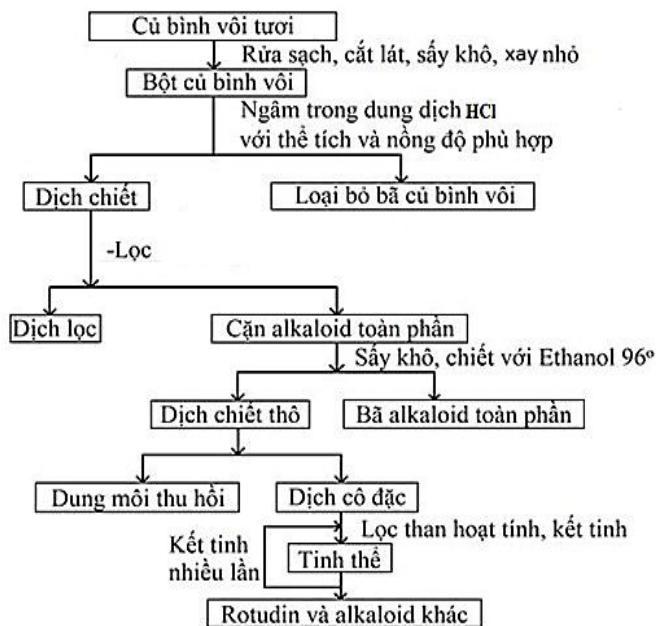
Sau khi thu hái tại Sơn La, nguyên liệu được rửa sạch để loại bỏ đất, cắt bỏ những phần dược liệu không đủ chất lượng, để ráo nước rồi cắt lát mỏng sau đó đem sấy khô, say nhỏ rồi được bảo quản hút chân không ở nhiệt độ phòng trong túi nilon.

Chế bột và chiết xuất có chứa Rotundin thô. Để tăng khả năng chiết chúng tôi xay nhỏ củ Bình Vôi trước khi chiết nhằm làm tăng bề mặt tiếp xúc giữa pha rắn và pha lỏng, đẩy nhanh quá trình khuếch tán. Tuy nhiên, nếu ta chia nhỏ dược liệu quá dung môi sẽ khó chuyển động qua được khối dược liệu và rất khó thu được dịch chiết.

Kiểm hóa và làm trương nở củ Bình Vôi bằng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  để chuyển hóa alkaloid trong nguyên liệu sang dạng alkaloid base.

Giai đoạn 2: Chiết nguyên liệu

Sử dụng dung môi chiết là dung môi hữu cơ không phân cực (các dung môi không hòa lẫn nước).



Chiết bột củ Bình Vôi sau khi đã được kiểm hóa bằng dung môi không phân cực là Cloroform.

Sử dụng bình gạn và các dụng cụ chiết chất lỏng bằng bình ngấm kiệt.

Gộp các dịch chiết muối alkaloid lại rồi kiểm hóa để chuyển alkaloid sang dạng base, lắc nhẹ với dung môi hữu cơ thích hợp nhiều lần để lắng kiệt alkaloid base. Sau khi lấy riêng lớp dung môi hữu cơ có chứa alkaloid base, chúng tôi loại nước bằng muối trung tính khan nước  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , rồi cất thu hồi dung môi hoặc bốc hơi dung môi sẽ thu được cặn Alkaloid thô (Đỗ Huy Bích, 2004)

Giai đoạn 3: Tinh chế

Tinh chế thu được các alcaloid bằng cách chuyển dạng muối với axit và chuyển dạng base bằng kiềm và phân chia chúng giữa hai pha dung môi hữu cơ không phân cực và nước để loại bỏ các tạp chất không phải là Alcaloid.

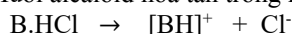
Alcaloid thô được tinh chế bằng cách chuyển nó nhiều lần từ dung môi hữu cơ sang dung môi nước và ngược lại, cuối cùng làm bốc hơi dung môi bằng cách thủy thu được alkaloid dạng tinh khiết.

Chúng tôi sử dụng phương pháp trao đổi ion để tách riêng Rotundin.

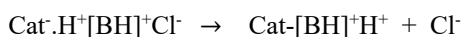
## 2.2. Phương pháp trao đổi ion

Phương pháp trao đổi ion dựa vào sự trao đổi thuận nghịch giữa các ion trong dung dịch muối alcaloid và các ion đã bị hấp phụ trên chất mang (nhựa trao đổi ion).

Các nhựa trao đổi ion (inonit) được dùng là các cationit (những cao phân tử rắn mang nhóm axit có khả năng hấp thụ các cation) và các anionit (những cao phân tử rắn mang nhóm base có khả năng hấp thụ các anionit). Các nhựa trao đổi này không tan trong nước và các dung môi hữu cơ (Đỗ Tấn Lợi, 2004; Đỗ Huy Bích, 2004). Muối alcaloid hòa tan trong nước tạo ra các cation lớn:



Quá trình trao đổi của dung dịch muối alcaloid với nhựa trao đổi ion khi sử dụng cationit xảy ra như sau:



Nhựa cationit hấp phụ rotundin tạo ra muối và sẽ được đẩy ra khi có dung dịch kiềm hoặc amoniac theo phương trình sau:



Rotundin là alcaloid base không hòa tan trong nước, được giữ lại trong cột và sau đó được chiết ra bằng dung môi hữu cơ

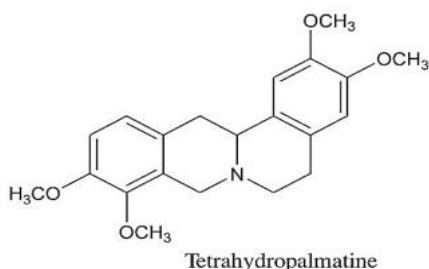
## 2.3. Định tính rotundin trên tiêu bản thực vật

Dùng thuốc thử Bouchardat. Vì protid cũng có thể cho kết tủa với thuốc thử này nên để có kết luận chắc chắn chúng tôi dùng hai tiêu bản:

Một tiêu bản thứ nhất. Ngay sau khi cắt, nhỏ một giọt thuốc thử Bouchardat, đợi một lúc rồi soi kính hiển thu được kết tủa màu nâu.

Một tiêu bản thứ hai. Dem ngâm vào rượu Tactric, sau đó rửa sạch rượu Tactric bằng nước cất rồi đặt lên phiến kính rồi nhỏ một giọt dung dịch chiết xuất từ củ Bình Vôi, nhỏ một giọt thuốc thử Bouchardat, để một lúc đem soi kính. Nếu tế bào có chứa rotundin thì rotundin hòa tan trong rượu và trên vi phẫu không thấy kết tủa nâu.

## 3. Kết quả và thảo luận



Kết quả thu được khi sử dụng phương pháp chiết xuất rotundin trong củ Bình Vôi bằng phương pháp chiết trong môi trường kiềm sử dụng dung môi hữu cơ không phân cực và định tính rotundin trên tiêu bản thực vật đã thu được kết quả như sau:

Dạng tinh thể màu vàng nhạt, không mùi, không vị; Khi tiếp xúc với ánh sáng hoặc nhiệt dễ bị chuyển màu vàng đậm hơn; Dễ tan tan axit sulfuric loãng, tan trong chloroform, ít tan ethanol và ether, không tan trong nước (Bộ Y tế, 2009).

## 4. Kết luận

Kết quả thu được khi xác định rotundin trong củ Bình Vôi tại huyện Hát Lót tỉnh Sơn La. Bột củ Bình Vôi được ngâm trong dung dịch  $Ca(OH)_2$  và chiết trong môi trường HCl 1%. Từ hỗn hợp alcaloid thô đã cô lập được rotundin đạt độ tinh khiết 95%, cấu trúc hóa học được định tính trên tiêu bản thực vật.

Từ kết quả nghiên cứu trên chúng tôi đề xuất nhân rộng vùng nguyên liệu trồng cây Bình Vôi đạt tiêu chuẩn Vietgap để làm dược liệu chiết suất rotundin tự nhiên phục vụ trong ngành dược phẩm tại Việt Nam và xuất khẩu.

## Tài liệu tham khảo

- Bộ Y tế, 2009. *Dược điển Việt Nam IV*. Nhà xuất bản Y học.  
Đỗ Huy Bích, 2004. *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ Thuật, Hà Nội, Việt Nam.  
Đỗ Tấn Lợi, 2004. *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*. Nhà xuất bản Y học.

## ABSTRACT

### Research on the process of extracting L-tetrahydropalmatine in the plant Vinegar used to treat insomnia

Nguyen Thu Ha<sup>1</sup>, Vu Duy Thinh<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> *Hanoi University of Mining and Geology*

<sup>2</sup> *Academy of Science and Technology - Vietnam Academy of Science and Technology*

Tubers of *Stephania rotunda* Lour grown in Son La province are used as raw materials for extracting L-tetrahydropalmatine (a medical jargon – Rotundin)  $C_{21}H_{25}NO_4$  – a major component- alkaloid with the effects of sedative and preventing loss of memory. The purpose of this research is to study a simple , inexpensive, and procedure for extracting rotundin.

Characterization of compounds obtained on plant slides using Bouchardat reagent with a purity of 96%.

*Keywords:* Binh Voi, insomnia

## Common errors in using English collocations by students at Hanoi University of Mining and Geology

Le Thi Thuy Ha\*, Dang Thanh Mai  
Hanoi University of Mining and Geology

---

### ABSTRACT

Vocabulary acquisition has always been considered as the most important in the process of language learning. The correct use of a word consists of not only getting its meaning but also taking its context and collocation with other words into consideration. Students at Hanoi University often use the word collocation in the imprecise way, which makes unwanted misunderstanding in both writing and speaking. This article investigated common errors when students used English collocations. The paragraph writing exercises were employed as the data instruments. The results collected from these writing represented interference and overgeneralization as common errors and provided the foundation for designing suitable practice activities in order to improve teaching and learning English at Hanoi University of Mining and Geology.

*Keywords:* Collocations, interference, overgeneralization

---

### 1. Introduction

Mastering and using a language as a native speaker is the goal of any learner of a foreign or second language. In an attempt to realize their ambition, learners of English apply various techniques to expand their vocabulary, memorize and learn how to pronounce words in a correct way as well. However, a lot of students are more concerned about how to enrich their vocabulary, that is, to increase the numbers of words they can remember without paying much attention to the depth of their understanding of the word. In other words, they ignore the most aspects of knowing a word including the right context and the collocation each word is used in reality. As a result, their unwanted errors made in using English collocation prevent them from acquiring the target language. This paper is intended to review different views of English collocations and then inquire into the common errors made by students and finally suggest some practical activities for teaching and learning English collocations.

### 2. Literature review and Methodology

#### 2.1. Literature review

Overlapping definitions of collocations have been discussed for a number of years (Benson et al, 1986; Nation, 1990; Lewis, 2000; McCarthy & O'Dell, 2005; Sinclair, Jones, & Daley, 2004). However, the consensus on a definition of collocation focuses on the co-occurrence of words. The term *collocation* can be separated into parts, containing its own meaning, “*col-* (from *com-* meaning “together, with”), *-loc-* (meaning “to place or put”), *-ate* (a verb suffix), and *-ion* (a noun suffix)” (Nation, 1990, p.32). In other words, collocations refer to words that are placed together. This concept is related to that of McCarthy & O'Dell (2005), who define collocation as a close word combination with other words as in the following examples: the word *take* seems to collocate with *a bath* and *make* with *an effort*. Lewis (2000) has elaborated that collocation can be considered as the method of unexpected natural co-occurrence with lexical items in a context. A more interesting definition has been given by McCarthy & O'Dell (2005), who claimed that collocations could be constructed semantically and syntactically from words developing as chunks that are acceptable and understandable by native speakers; for instance, *deeply offended* instead of \* *very offended*. Despite the different expressions of the collocation definition, all researchers agreed that all parts of the collocation could not be replaced by a synonym or another word with the same meaning, for example *strong/ weak tea* cannot be changed into *condensed/ pale tea*, the word order is fixed such as *safe and sound, tea and coffee* and its meaning is predictable.

Collocation classifications have been also viewed from different aspects. While some researchers have classified collocations on the collocational strength, others focused on the lexical and grammatical combination. Collocational strength has been divided into three categories by Herbst (1996) namely: open

\* Tác giả liên hệ  
Email: lethithuyha@hmg.edu.vn



collocations, restricted collocations, fixed collocations. Grammatical collocations (Lewis, 2000) are derived from the combination of one open class word, e.g. noun, verb, adjective, etc., and one closed class word, which is mainly a preposition or a clause as illustrated below:

- N + to + V infinitive: *It's a pleasure to do it.*
- N + that + Clause: *We reached an agreement that she would represent us in the court.*
- P + N: *by accident, in advance*
- A + P: *They are hungry for news.*
- A + to + V infinitive: *She is ready to go.*
- V + to + V, V + V-ing: *They began to speak. They enjoy watching television.*

Lexical collocations (Lewis, 2000) consist of two content words or open class words, which include nouns, verbs, adjectives, and adverbs as illustrated below:

- V + N: *set an alarm, launch a missile*
- A + N: *strong/weak tea, kind/best regards*
- N + N: *an article of clothing, school yard*
- N + V: *dancers dance, bomb explodes*
- Adv + A: *closely related, bitterly hurt*
- V + Adv: *moved slowly, argue heatedly*

To summarize, collocation refers to the frequent co-occurrence of words without being replaced by other words with the same meaning. In this sense, we will use this as the basis for analysis of errors made by learners of English.

## 2.2. Methodology

The research uses document analysis and synthesis. A total of ninety-five students at Hanoi University of Mining and Geology from three groups in different fields of studying were the participants in this study. The documents used to identify common errors are two parts in the Practice Tests composed by teachers from the English Department at Hanoi University of Mining and Geology, namely, the multiple choice, the paragraph writing. The other part is the translation exercise which were mainly chosen from Oxford Collocations Dictionary for Students of English. All these exercises were administered to the participants after the regular class. They were asked to complete the exercises without any interaction with their classmates and using any kind of dictionaries or reference and the teacher collected weekly to mark and find out the collocation errors.

## 3. Common errors in using English collocations by students and suggestions for teaching

### 3.1. Common errors in using English collocations by students

After the documents were collected and analysed, a number of mis-collocations found in all of the exercises may have resulted from the native language transfer and overgeneralization which are discussed in detail below

#### 3.1.1. L1 Interference

This error results from learners' attempt to make use of their L1 knowledge. When students are not competent enough, they try to make use of Vietnamese patterns or rules which leads to collocation errors in English writing. Vietnamese is more economical in vocabulary in that it makes use of the same words to express many different meanings where English employs separate words. The following examples show the difference in using the English word: *fast, quick* and the Vietnamese equivalents as: *nhanh*

Vietnamese expressions	Equivalent English expressions	Wrong expressions
bữa ăn <i>nhanh</i>	a <i>quick</i> meal	a <i>fast</i> meal
tắm <i>nhanh</i>	a <i>quick</i> shower	a <i>fast</i> shower
tàu <i>nhanh</i>	a <i>fast</i> train	
đồ ăn <i>nhanh</i>	<i>fast</i> food	
làm bánh	make cakes	
làm bài kiểm tra	do a test	make a test

Instead of a *quick* shower, a *quick* meal, students use *fast* meal or *fast* shower. They make such mistakes because English words *quick, fast* have the same meaning *nhanh* in Vietnamese. In the same way, the Vietnamese expression *làm* is equivalent to *make* in *make cakes, make lunch*, and *do* in *do a test, do homework*. Influenced by the way Vietnamese uses a general term to express many different meanings, learners transfer this habit in to making wrong English collocations.

#### 3.1.2. Overgeneration

In addition to native language transfer leading to derivations of the collocation, students tend to

generalize the language knowledge acquired, that is, to formulate rules based on their learning experiences in order to apply these rules to new language materials. Or to put it in another way, they tend to extend the use of a grammatical rule or linguistic item beyond its accepted uses. When it comes to collocation, they tend to generalize the use of a particular word in a right collocation to make wrong collocations. For example, *do harm to* is the correct collocation, however, they tend to generalize the use of *do* in the phrase to make new phrases like *do good to* and *do bad to*, or *do well to*, *do badly to*, which are actually wrong in English.

In some cases, students make deviant collocations based on some correct collocations, neglecting restrictions and exceptions. For instance, based on the correct collocations *drink some water*, and *a heavy drinker*, learners made *drink medicine* and *a heavy worker* because they generalized from the correct collocations of *drink* in *drink water*, *juice*, *wine*, or *coffee*, etc and of *heavy* in *a heavy drinker*, *a heavy smoker*, *a heavy drug user*. The words following *drink* all have the connotation of *liquid* and *heavy* have the negative connotation of *too much*. In fact, not all nouns sharing liquid connotations can be used together with *drink* or *too much* is used with *heavy*. In the case of *medicine*, and *worker* above, *take medicine* and *a hard worker* are correct collocations.

### 3.2. Suggestions for teaching

From what has been mentioned above, collocations could be seen as one of the barriers in the process of learners' language acquisition. This is probably because inadequate attention has been paid to the collocation teaching and its practice. In an attempt to raise awareness of collocations and limit the errors made by learners of English at Hanoi University of Mining and Geology, some activities are suggested as below:

#### Activity 1:

*Aim:* to raise their awareness of how their L1 interferences with L2 collocational use

*Procedure:* in small groups, students work collaboratively to come up with English collocations with the words given in Vietnamese. Then, teacher instructs them to check their answers on website of Oxford Collocations Dictionary by using their smartphones in the class. Finally, teacher directs their attention to different verbs used in English in different cases with the same meaning.

*Evaluation:* Raising students' awareness on collocations may prevent L1 interference. As the verb *làm* in Vietnamese meaning *do* or *make* in English, are used in many situations and this might lead to the misconception for Vietnamese learners that the verbs *do* and *make* will fit into any slot. This kind of activity is suggested to help students not to wrongly transfer from L1 language into the target language.

#### Activity 2:

*Aim:* to draw students' attention to the frequent use of collocations

*Procedure:* Students work individually to find out the collocation forms in the given text. Then they cross them out all in the text to see each word's part of speech that collocations take up. After clarifying meaning, form and use, students in pairs will write as many of the collocations as possible on the bingo card given and talk about the collocation forms. The pair who has more collocations is the winner

*Evaluation:* This activity helps students realize that the various types of word combinations in term of both grammar and lexis may cause Vietnamese learners the imprecise use. Also, this kind of practical idea may prevent possible mistakes, increase accuracy in use.

### 4. Conclusion

Collocation is an important aspect in the vocabulary acquisition. It refers to the frequent co-occurrence and mutual expectation of some words which appear more often than by chance. This paper provide readers and learners an overall review of English collocations, including their classification and structures. L1 interference and overgeneralization are common errors when learners of English at Hanoi University of Mining and Geology often make when they take no notice of word context in actual use. Some efficient teaching activities about English collocations are also suggested in this study.

### References

Morton Benson, Evelyn Benson, Robert F. Ilson, 1986. *Lexicographic description of English*. Netherlands: John Benjamins Publishing Company.

Clive Oxendan et al, 2005. *New English File, pre-intermediate*. Oxford: Oxford University Press.

Diana Lea, Jennifer Bradbery, 2020. *Oxford Advanced Learner's Dictionary*. 10<sup>th</sup> Edition, Oxford: Oxford University Press.

May Fan, 2009. *An exploratory study of collocational use by ESL students – A task-based approach*. System, No 37(1), Oxford: Elsevier Ltd, p. 110-123.

Hill, J. (2000). *Revising priorities: from grammatical failure to collocational success*. Hove, England: Language Teaching Publication.

Michael Lewis (Ed.), 2000. *Teaching collocation: Further developments in the Lexical Approach*. Hove, England: Language Teaching Publication.  
Sirinna Boonyasquan, 2009. An analysis of collocational violations in translation. *Education*.

## **TÓM TẮT**

### **Lỗi phổ biến khi sử dụng các cụm từ trong tiếng Anh của sinh viên trường Đại học Mở - Địa chất**

Lê Thị Thúy Hà\*, Đặng Thanh Mai  
*Trường Đại học Mở - Địa chất*

Tiếp nhận, mở rộng từ vựng luôn được coi là một trong bước quan trọng nhất trong quá trình học ngôn ngữ. Để sử dụng từ vựng như người bản ngữ, người học không chỉ cần biết nghĩa của từ mà còn cần nắm vững, hiểu rõ sự kết hợp các từ để tạo thành các cụm từ và sử dụng các cụm từ đúng ngữ cảnh. Sinh viên Trường Đại học Hà Nội thường sử dụng cụm từ tiếng Anh một cách không chính xác, điều này tạo ra những hiểu nhầm đáng tiếc trong cả văn nói và viết. Bài viết này đã điều tra các lỗi phổ biến khi sinh viên sử dụng cụm từ tiếng Anh. Các bài tập viết đoạn văn đã được sử dụng làm công cụ dữ liệu. Kết quả thu thập được từ những bài viết này thể hiện sự can thiệp và phát triển quá mức là những lỗi phổ biến và là nền tảng để thiết kế các hoạt động thực hành phù hợp nhằm cải thiện việc dạy và học tiếng Anh tại Trường Đại học Mở và Địa chất Hà Nội.

*Từ khóa:* Cụm từ, giao thoa, khái quát hóa

## Tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ

Đỗ Thị Hồng Hải\*, Nguyễn Xuân Chung, Hồ Quỳnh Anh  
*Bộ môn Vật lý, Trường Đại học Mở - Địa chất*

### TÓM TẮT

Trong bài báo này, tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ dựa trên dấu hiệu của độ dẫn quang đã được nghiên cứu thông qua mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon. Sử dụng gần đúng Hartree-Fock, chúng tôi rút ra hệ phương trình tự hợp xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Trên cơ sở lý thuyết Kubo về phản hồi quang học tuyến tính, biểu thức giải tích của độ dẫn quang đã được tìm thấy. Kết quả tính số khảo sát dấu hiệu của độ dẫn quang đã khẳng định ảnh hưởng của áp suất ngoài và nhiệt độ lên trạng thái ngưng tụ exciton. Các kết quả nghiên cứu này rất đáng giá trong việc hiểu rõ sự hình thành và tính ổn định của trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ.

*Từ khóa:* Độ dẫn quang, ngưng tụ exciton, mô hình Falicov-Kimball, tương tác điện tử - phonon.

### 1. Đặt vấn đề

Trong bán kim loại hay bán dẫn có khe năng lượng hẹp, các lỗ trống ở dải hoá trị có thể liên kết với các điện tử ở dải dẫn nhờ lực hút tĩnh điện Coulomb hình thành nên giả hạt boson gọi là exciton. Ở nhiệt độ đủ thấp với mật độ đủ lớn, những exciton này có thể ngưng tụ trong một trạng thái lượng tử mới (Moskalenko và Snoke, 2000). Tùy theo cường độ thế tương tác Coulomb mạnh hay yếu mà exciton có thể ngưng tụ trong trạng thái BEC (Bose-Einstein condensed) hay BCS (John Bardeen - Leon Cooper - Robert Schrieffer) tương tự như trạng thái siêu dẫn của các cặp Cooper. Trạng thái ngưng tụ của các exciton đã được đề xuất về mặt lý thuyết từ hơn 60 năm trước (Mott, 1961). Với khối lượng hiệu dụng nhỏ, nhiệt độ tới hạn cho chuyển pha trạng thái ngưng tụ của exciton có thể đạt được ở nhiệt độ phòng. Vì vậy, với tiềm năng ứng dụng trong công nghệ, việc khảo sát kỹ lưỡng các yếu tố ảnh hưởng đến chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton trong các hệ vật liệu và tính chất động học của trạng thái ngưng tụ đang rất được quan tâm nghiên cứu.

Trong nghiên cứu lý thuyết về sự hình thành và ngưng tụ của exciton, người ta thường dùng mô hình hai dải năng lượng, trong đó mô hình Falicov-Kimball mở rộng (Extended Falicov-Kimball model – EFKM) là mô hình tiêu biểu và thường được sử dụng nhiều nhất (Ninh, Q.-H., Phan, V.-N, 2021; Zenker, B. và nnk, 2010; Kaneko, T. và nnk, 2013). Mô hình EFKM là mô hình có tính tới sự nhảy trực tiếp điện tử dải  $c$  và dải  $f$  và thừa nhận sự kết cặp của điện tử  $c$  với điện tử  $f$  thông qua tương tác Coulomb. Với mô hình này, người ta xem như ghép cặp điện tử  $c - f$  tương đương với một trạng thái exciton. Tuy nhiên, khi sử dụng mô hình này, tương tác giữa điện tử với phonon đã hoàn toàn bị bỏ qua. Trong khi đó, tương tác này có vai trò quan trọng trong việc hình thành và ngưng tụ của exciton, đặc biệt là trong các kim loại chuyển tiếp. Chẳng hạn như, trong vật liệu  $\text{TmSe}_{0.45}\text{Te}_{0.55}$ , dưới sự hỗ trợ của phonon, một trạng thái liên kết exciton của lỗ trống  $4f$  và điện tử  $5d$  có thể được tạo thành. Tại nhiệt độ đủ thấp và áp suất trong khoảng từ 5-13kbar, trạng thái ngưng tụ exciton có thể được thiết lập (Wachter và nnk, 2004; Wachter, 2018). Hay trong vật liệu  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$ , ảnh hưởng của tương tác điện tử - phonon mạnh lên sự hình thành trạng thái ngưng tụ exciton cũng đã được khẳng định (Volkov, P. A và nnk, 2021; Zhang, Y-S. và nnk, 2021). Do vậy, tương tác giữa điện tử với phonon cần phải được đưa vào tính toán và xem xét kỹ lưỡng.

Trong một số nghiên cứu trước, chúng tôi đã khảo sát trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình EFKM có tương tác điện tử - phonon (Thi-Hong-Hai-Do và nnk, 2017; Thi-Hong-Hai-Do và nnk, 2019; Đỗ Thị Hồng Hải và Phan Văn Nhâm, 2018). Trong đó, chúng tôi đã thiết lập giản đồ pha trạng thái ngưng tụ exciton của mô hình cùng với thảo luận kịch bản giao nhau BCS-BEC của các trạng thái ngưng tụ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, thế tương tác Coulomb và tương tác điện tử - phonon thông qua nghiên cứu tính chất của tham số trật tự trạng thái ngưng tụ. Tuy nhiên, một số kết quả nghiên cứu gần đây về độ dẫn quang trên vật liệu  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  đã khẳng định exciton hình thành trước khi ngưng tụ, ngay cả khi hệ ở trạng thái bán kim loại (Sugimoto, K. và nnk, 2018; Lee, Jinwon và nnk, 2019). Điều này hoàn toàn trái ngược với quan niệm trước đó về sự hình thành và ngưng tụ của exciton (Bronold, F. X. and Fehske, H., 2006). Do đó, để có thể

\* Tác giả liên hệ

Email: dothihonghai@humg.edu.vn

mô tả chi tiết hơn chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ, cần phải nghiên cứu kỹ lưỡng các tính chất động học của sự ngưng tụ đặc biệt ở lân cận điểm chuyển pha như độ dẫn quang, hàm cảm ứng exciton động, ...

Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất ngoài lên trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình EFKM có sự hiện diện của phonon thông qua phân tích dấu hiệu của độ dẫn quang trong trạng thái ngưng tụ. Sử dụng lý thuyết Kubo về phản hồi quang học tuyến tính, biểu thức giải tích của độ dẫn quang đã được tìm thấy. Tính chất quang học của hệ được suy ra từ dấu hiệu của độ dẫn quang sẽ cung cấp nhiều thông tin có giá trị về sự ngưng tụ của exciton trong hệ. Trên cơ sở đó, chúng ta có thể hiểu được bản chất động học của sự chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ.

Bài báo được chia thành 4 phần. Trong đó, chúng tôi trình bày mô hình EFKM có tương tác điện tử - phonon và áp dụng gần đúng Hartree-Fock cho mô hình để tìm ra phương trình tự hợp xác định các giá trị kì vọng trong phần 2. Cũng trong phần này, biểu thức giải tích của độ dẫn quang đã được suy ra dựa trên lý thuyết Kubo. Bằng phương pháp tính số giải hệ phương trình tự hợp, các giá trị kì vọng và giá trị cụ thể của độ dẫn quang được tìm thấy. Kết quả tính số và thảo luận được trình bày trong phần 3 của bài báo. Cuối cùng, phần 4 là kết luận của bài báo.

## 2. Mô hình và tính toán lý thuyết

Để khảo sát trạng thái ngưng tụ exciton, chúng ta xuất phát từ Hamiltonian của mô hình EFKM có tương tác điện tử - phonon được viết trong không gian xung lượng như sau

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \quad (1)$$

trong đó, thành phần không tương tác của hệ phonon và hệ điện tử là

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} (\omega_0 p_{\mathbf{k}}^\dagger p_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}}) \quad (2)$$

với  $p_{\mathbf{k}}^\dagger(p_{\mathbf{k}})$ ;  $c_{\mathbf{k}}^\dagger(c_{\mathbf{k}})$  và  $f_{\mathbf{k}}^\dagger(f_{\mathbf{k}})$  lần lượt là các toán tử sinh (hủy) phonon, điện tử  $c$  trên dải dẫn và điện tử  $f$  trên dải hóa trị mang xung lượng  $\mathbf{k}$ . Trong gần đúng liên kết chặt, năng lượng tán sắc của 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  $f$ ;  $t^{c/f}$  là tích phân nhảy nút. Trong mạng vuông hai chiều với hằng số mạng  $a = 1$ , bước nhảy trong mạng tinh thể là  $\gamma_{\mathbf{k}} = 2(\cos k_x + \cos k_y)$  và  $\mu$  là thế hóa học. Số hạng còn lại trong Hamiltonian (1) mô tả phần tương tác Coulomb của hệ điện tử và tương tác của hệ điện tử với phonon

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} (p_{-\mathbf{q}}^\dagger + p_{\mathbf{q}}) + f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (p_{\mathbf{q}}^\dagger + p_{-\mathbf{q}})] \quad (5)$$

với  $U$  là cường độ thế tương tác Coulomb giữa điện tử  $c$  và điện tử  $f$ ,  $g$  là hằng số tương tác điện tử - phonon và  $N$  là số nút mạng tinh thể.

Bỏ qua các số hạng vô cùng bé và hằng số trong gần đúng Hartree-Fock, Hamiltonian trong phương trình (1) được viết lại như sau

$$\mathcal{H}^{HF} = \mathcal{H}_e^{HF} + \mathcal{H}_{ph}^{HF} \quad (6)$$

trong đó phần điện tử

$$\mathcal{H}_e^{HF} = \sum_{\mathbf{k}} (\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}}) + \delta \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \quad (7)$$

với năng lượng tán sắc tái chuẩn hóa của các điện tử

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{c/f} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{c/f} + U n^{f/c} \quad (8)$$

ở đây,  $n^c = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rangle$  và  $n^f = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle$  lần lượt là mật độ điện tử  $c$  và mật độ điện tử  $f$ . Phần điện tử này được chéo hóa bằng cách sử dụng phép biến đổi Bogoliubov (Bogoliubov và nnk, 1959) với các toán tử giả hạt fermion  $a_{1\mathbf{k}}$  và  $a_{2\mathbf{k}}$

$$a_{1\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \eta_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \quad (9)$$

$$a_{2\mathbf{k}} = -\eta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \xi_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \quad (10)$$

Còn phần phonon

$$\mathcal{H}_{ph}^{MF} = \omega_0 \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^\dagger p_{\mathbf{k}} + \sqrt{N} \Delta (p_{-\mathbf{q}}^\dagger + p_{-\mathbf{q}}) \quad (11)$$

được chéo hóa bằng việc định nghĩa toán tử phonon mới  $P_{\mathbf{k}}$ . Trong công thức (7) và (11), các trường thêm vào

$$\delta = -\frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \delta_{\mathbf{k}} \rangle + \frac{g}{\sqrt{N}} \langle p_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + p_{-\mathbf{q}} \rangle \quad (12)$$

$$\Delta = \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \delta_{\mathbf{k}} + \delta_{\mathbf{k}}^* \rangle \quad (13)$$

được xem là các tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton do chứa số hạng  $\langle \delta_{\mathbf{k}} \rangle = \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \rangle$  biểu thị sự lai hóa của điện tử  $c$  và điện tử  $f$ . Tham số trật tự khác không thể hiện hệ tồn tại trong trạng thái ngưng tụ exciton. Thông qua khảo sát tính chất của tham số trật tự, sự hình thành và ngưng tụ của exciton đã được chúng tôi nghiên cứu kỹ lưỡng trong các công trình (Thi-Hong-Hai-Do và nnk, 2017; Thi-Hong-Hai-Do và nnk, 2019; Đỗ Thị Hồng Hải và Phan Văn Nhâm, 2018).

Kết quả ta thu được Hamiltonian chéo hóa hoàn toàn viết dưới dạng toàn phương của các toán tử sinh và hủy như sau:

$$\mathcal{H}_{dia} = \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}}^1 a_{1\mathbf{k}}^{\dagger} a_{1\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}^2 a_{2\mathbf{k}}^{\dagger} a_{2\mathbf{k}} + \omega_0 p_{\mathbf{k}}^{\dagger} p_{\mathbf{k}}) \quad (14)$$

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

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = \frac{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f + \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c \mp \frac{\text{sgn}(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c)}{2} \Gamma_{\mathbf{k}}}{2} \quad (15)$$

với:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \left[ (\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c)^2 + 4|\delta|^2 \right]^{1/2} \quad (16)$$

Sử dụng Hamiltonian trong phương trình (14), chúng ta thu được:

$$\langle \delta_{\mathbf{k}} \rangle = [n_F(E_{\mathbf{k}}^2) - n_F(E_{\mathbf{k}}^1)] \text{sgn}(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c) \frac{\delta}{\Gamma_{\mathbf{k}}} \quad (17)$$

trong đó,  $n_F(E_{\mathbf{k}}^{1,2})$  là hàm phân bố Fermi-Dirac và

$$\xi_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \text{sgn}(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c) \frac{(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c)}{\Gamma_{\mathbf{k}}} \right] \quad (18)$$

$$\eta_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \text{sgn}(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c) \frac{(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c)}{\Gamma_{\mathbf{k}}} \right] \quad (19)$$

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ thông qua phân tích tính chất của độ dẫn quang. Trong lý thuyết phản hồi tuyến tính, công thức Kubo cho độ dẫn quang được viết dưới dạng sau (Bruus, H. and Flensberg, K., 2004):

$$\sigma(\omega) = \frac{i}{\omega N^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \langle \mathbf{j}^{\dagger}(\mathbf{k}) | \mathbf{j}(\mathbf{k}') \rangle \rangle_{\mathcal{H}} \quad (20)$$

Ở đây,  $\langle \langle \mathbf{j}^{\dagger}(\mathbf{k}) | \mathbf{j}(\mathbf{k}') \rangle \rangle_{\mathcal{H}}$  chính là hàm Green hai hạt đối với Hamiltonian  $\mathcal{H}$  và toán tử dòng phụ thuộc xung lượng. Với hệ exciton được mô tả bởi Hamiltonian trong phương trình (1), toán tử dòng có dạng:

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}) = v_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \quad (21)$$

trong đó:

$$v_{\mathbf{k}}^{c/f} = \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^{c/f}}{\partial \mathbf{k}} = -t^{c/f} \frac{\partial \gamma_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad (22)$$

là vận tốc của các điện tử  $c/f$ . Sử dụng phép biến đổi Bogoliubov (9) và (10), ta có thể biểu diễn toán tử dòng qua các toán tử giả hạt fermion  $a_{1\mathbf{k}}$  và  $a_{2\mathbf{k}}$ . Sử dụng Hamiltonian chéo hóa ở phương trình (14), viết phương trình chuyển động cho hàm Green hai hạt, cuối cùng ta tìm được phần thực của độ dẫn quang:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\omega N} \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}}^2 (v_{\mathbf{k}}^c - v_{\mathbf{k}}^f)^2 [n_F(E_{\mathbf{k}}^1) - n_F(E_{\mathbf{k}}^2)] [\delta(\omega + E_{\mathbf{k}}^1 - E_{\mathbf{k}}^2) - \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}^1 + E_{\mathbf{k}}^2)] \quad (23)$$

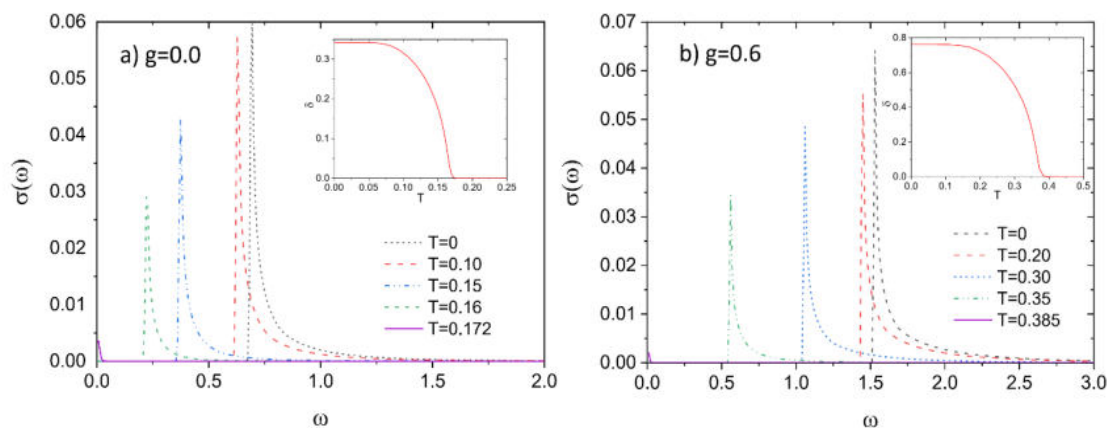
Như vậy, bằng việc giải các phương trình (8), (12) và (17), chúng ta có thể xác định được các giá trị kỳ vọng, từ đó tìm được giá trị của phần thực độ dẫn quang theo phương trình (23).

### 3. Kết quả tính số và thảo luận

Để phân tích chi tiết tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ, trong phần này chúng tôi biểu thị các kết quả tính số độ dẫn quang được xác định bởi phương trình (23). Để làm được điều đó, chúng tôi thiết lập chương trình tính số giải tự hợp các phương trình (8), (12) và (17) để xác định các giá trị kỳ vọng. Trong tính toán số, chúng tôi chọn  $t^c = 1$  là đơn vị của năng lượng và cố định  $t^f = -0.3$  tương ứng với  $|t^f| < t^c$  thể hiện các lỗ trống ở dải hóa trị kém linh động hơn các điện tử ở dải dẫn. Việc lựa chọn giá trị của các tham số này hoàn toàn phù hợp với trường hợp exciton khe trực tiếp (Brydon, P. M. R., 2008; Zenker, B. và nnk, 2010). Khi đó, tất cả các đại lượng khác đều được tính theo đơn vị của  $t^c$ . Trạng thái

ngưng tụ exciton thực tế có thể quan sát được trong các hệ có số chiều khác nhau. Những tính toán lý thuyết trong nghiên cứu này dựa trên cơ sở của lý thuyết trường trung bình nên kết quả thu được không phụ thuộc đáng kể vào số chiều của hệ. Do đó, để tính toán số, chúng tôi chọn hệ hai chiều gồm  $N = 500 \times 500$  nút mạng và thể hóa  $\mu$  được thay đổi sao cho thỏa mãn trường hợp lấp đầy một nửa, tức là tổng mật độ điện tử:  $n^f + n^c = 1$ . Trong các nghiên cứu trước đó, chúng tôi đã khẳng định exciton ngưng tụ trong một khoảng giá trị giới hạn của thể tương tác Coulomb. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn thể tương tác Coulomb  $U = 3.0$  đủ lớn để có thể thiết lập trạng thái ngưng tụ exciton. Trong nghiên cứu gần đây, chúng tôi cũng đã khẳng định các exciton xung lượng không thuận lợi nhất trong việc thiết lập pha ngưng tụ nhiệt độ thấp (Thi-Hong-Hai Do and Van-Nham Phan, 2022). Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với trạng thái của các exciton được quan sát gần đây trong vật liệu  $Ta_2NiSe_5$  (Volkov, P. A. và nnk, 2021; Zhang, Y-S. và nnk, 2021). Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ xét trạng thái ngưng tụ của các exciton xung lượng không để thảo luận về tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ.

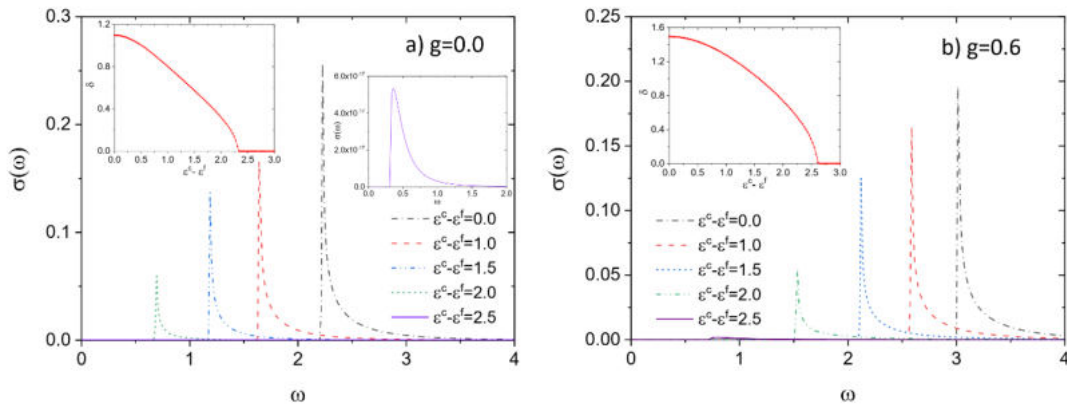
Trước tiên, chúng tôi xem xét sự ổn định của trạng thái ngưng tụ exciton thông qua phân tích sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dẫn quang. Phần thực của độ dẫn quang đại diện cho hấp thụ quang học và cung cấp thông tin về sự hình thành các exciton trong hệ. Trên Hình 1, chúng tôi biểu thị phần thực của độ dẫn quang  $\sigma(\omega)$  ở các nhiệt độ khác nhau khi  $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 2.0$  ứng với hai giá trị của hằng số tương tác điện tử - phonon. Ở nhiệt độ thấp, do tương tác Coulomb  $U = 3.0$  đủ lớn nên sự lai hóa giữa các điện tử trên dải dẫn và các lỗ trống trên dải hóa trị có thể được hình thành và trạng thái ngưng tụ exciton được thiết lập. Điều đó được biểu thị bằng đỉnh sắc nét trong quang phổ độ dẫn quang tại một tần số nhất định  $\omega_c = 2\delta$  hay giá trị khác không của tham số trật tự exciton  $\delta$  (xem phần hình nhỏ ở góc bên phải mỗi hình). Khi  $\omega < \omega_c$ , độ dẫn quang  $\sigma(\omega)$  hoàn toàn bằng không. Tăng nhiệt độ, năng lượng nhiệt lớn làm phá hủy trạng thái ghép cặp điện tử-lỗ trống. Do đó, đỉnh của phổ độ dẫn quang di chuyển sang trái tương ứng với sự giảm giá trị của tham số trật tự và trọng lượng phổ giảm đáng kể. Điều đó có nghĩa trạng thái ngưng tụ exciton bị suy yếu. Ở nhiệt độ đủ cao, tất cả các cặp điện tử-lỗ trống đều bị phá hủy và hệ tồn tại trong trạng thái plasma của điện tử và lỗ trống. Do đó, tham số trật tự bằng không và độ dẫn quang có dạng Drude như trong trạng thái kim loại thông thường (xem đường liền nét ứng với  $T_c = 0.172$  trong Hình 1a và  $T_c = 0.385$  trong Hình 1b). Giá trị nhiệt độ này được xem là nhiệt độ tới hạn cho chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton. Hình 1 cũng cho thấy ảnh hưởng đáng kể của tương tác điện tử - phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton. Thật vậy, khi không có tương tác điện tử - phonon ( $g = 0$ ), Hình 1a cho thấy tần số ứng với đỉnh của phổ độ dẫn quang hay tần số của ánh sáng kích thích có giá trị nhỏ hơn so với khi có tương tác điện tử - phonon ( $g = 0.6$  trong Hình 1b). Giá trị nhiệt độ tới hạn cho chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton cũng tăng lên khi có sự hiện diện của tương tác điện tử - phonon.



Hình 1. Phân thực của độ dẫn quang  $\sigma(\omega)$  với các giá trị khác nhau của nhiệt độ  $T$  khi  $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 2.0$  ứng với hai giá trị của hằng số tương tác điện tử - phonon  $g = 0$  (a) và  $g = 0.6$  (b). Hình nhỏ ở góc bên phải mỗi hình biểu thị sự phụ thuộc nhiệt độ của tham số trật tự trạng thái ngưng tụ  $\delta$ .

Tiếp theo, để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất bên ngoài lên tính chất quang học của trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ, chúng tôi biểu thị trên Hình 2 phần thực của độ dẫn quang  $\sigma(\omega)$  với các giá trị khác nhau của hiệu hai mức năng lượng tại nút của điện tử  $\varepsilon^c - \varepsilon^f$  ở nhiệt độ bằng không ứng với hai giá trị của hằng số tương tác điện tử - phonon. Hiệu hai mức năng lượng  $\varepsilon^c - \varepsilon^f$  này đại diện cho sự xen phủ giữa các dải dẫn và hóa trị không tương tác, thể hiện tác động của áp suất bên ngoài lên hệ. Thật vậy, tại  $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 0$ , dải dẫn và dải hóa trị xen phủ mạnh tương ứng với áp suất bên ngoài lớn tác dụng lên hệ. Trong trường hợp này, độ dẫn quang biểu thị một đỉnh sắc nét với trọng lượng quang phổ cao và đột ngột giảm xuống tại

tần số tới hạn  $\omega_c$ . Tăng  $\varepsilon^c - \varepsilon^f$  sao cho dải hóa trị di chuyển ra xa dải dẫn tức là áp suất bên ngoài tác động lên hệ giảm thì vị trí đỉnh của độ dẫn quang dịch chuyển sang trái tương ứng với sự giảm dần  $\omega_c$ . Sự giảm trọng lượng phổ khi tăng  $\varepsilon^c - \varepsilon^f$  cũng cho thấy sự suy giảm của lai hóa điện tử-lỗ trống do sự giảm áp suất bên ngoài (xem các hình nhỏ bên trái). Đặc biệt, ở  $\varepsilon^c - \varepsilon^f$  rất cao, chẳng hạn tại  $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 2.5$ , hai dải năng lượng tách xa nhau, hệ ở trạng thái bán dẫn thông thường và phản hồi quang đường như không đáng kể (xem hình nhỏ bên phải của Hình 2a và đường liền nét trong Hình 2b). So sánh Hình 2a và 2b, chúng ta một lần nữa khẳng định vai trò của tương tác điện tử - phonon trong sự ổn định của trạng thái ngưng tụ exciton. Khi tương tác điện tử - phonon đủ lớn ( $g = 0.6$ ), tần số ứng với đỉnh của phổ độ dẫn quang hay tần số của ánh sáng kích thích lớn hơn so với khi không có tương tác điện tử - phonon ( $g = 0$ ). Điều này cũng có nghĩa lai hóa điện tử-lỗ trống được tăng cường khi có sự hiện diện của tương tác điện tử-phonon. Áp suất tới hạn cho chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton cũng tăng lên khi có sự hỗ trợ của phonon.



Hình 2. Phần thực của độ dẫn quang  $\sigma(\omega)$  với các giá trị khác nhau của hiệu năng lượng tại nút của điện tử  $\varepsilon^c - \varepsilon^f$  tại nhiệt độ không ứng với hai giá trị của hằng số tương tác điện tử - phonon  $g = 0$  (a) và  $g = 0.6$  (b). Hình nhỏ ở góc bên trái mỗi hình biểu thị tham số trật tự trạng thái ngưng tụ  $\delta$  như một hàm của  $\varepsilon^c - \varepsilon^f$ . Hình nhỏ bên phải của Hình a biểu thị  $\sigma(\omega)$  khi  $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 2.5$ .

#### 4. Kết luận

Như vậy, trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ thông qua khảo sát độ dẫn quang trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon. Sử dụng gần đúng Hartree-Fock, hệ phương trình tự hợp xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton đã được rút ra. Trên cơ sở lý thuyết Kubo về phản hồi quang học tuyến tính, chúng tôi thu được biểu thức giải tích của độ dẫn quang. Thực hiện chương trình tính số để khảo sát sự phụ thuộc của độ dẫn quang vào nhiệt độ và áp suất ngoài, kết quả cho thấy, trong trạng thái ngưng tụ exciton, độ dẫn quang cho thấy đỉnh sắc nét xuất hiện ở tần số gấp hai lần tham số trật tự ngưng tụ exciton. Tăng nhiệt độ hay giảm áp suất ngoài, đỉnh của phổ độ dẫn quang di chuyển sang trái và trọng lượng phổ giảm. Đỉnh phổ trở nên ít có ý nghĩa hơn nếu hệ không ở trong trạng thái ngưng tụ.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-MDA-14.

#### Tài liệu tham khảo

- Bogoliubov, N. N., Tolmachev, V. V., Shirkov, D. V., 1959. *New Method in the Theory of Superconductivity*. Consultants Bureau, New York.
- Bruus, H. and Flensberg, K., 2004. *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction*. Oxford University Press, New York.
- Bronold, F. X. and Fehske, H., 2006. *Possibility of an excitonic insulator at the semiconductor-semimetal transition*. Phys. Rev. B 74: 165107.
- Brydon, P. M. R., 2008. *Slave-boson theory of the extended Falicov-Kimball model*. Phys. Rev. B 77: 045109.
- Thi-Hong-Hai-Do, Dinh-Hoi-Bui and Van-Nham-Phan, 2017. *Phonon effects in the excitonic condensation induced in the extended Falicov-Kimball model*. Europhysics Letters 119; 47003.
- Thi-Hong-Hai Do, Huu-Nha Nguyen and Van-Nham Phan, 2019. *Thermal Fluctuations in the Phase Structure of the Excitonic Insulator Charge Density Wave State in the Extended Falicov-Kimball Model*. Journal of Electronic Materials 48: 2677.



- Thi-Hong-Hai Do and Van-Nham Phan, 2022. *Excitonic condensation state in the assistance of the adiabatic and anti-adiabatic phonons*. J. Phys.: Condens. Matter 34; 165602.
- Đỗ Thị Hồng Hải và Phan Văn Nhâm, 2018. *Giản đồ pha trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử – phonon*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân 6 (31), 95–100.
- Kaneko, T., Toriyama, T., Konishi, T., Ohta, Y., 2013. *Orthorhombic-to-monoclinic phase transition of  $Ta_2NiSe_5$  induced by the Bose-Einstein condensation of excitons*. Phys. Rev. B, 87:035121.
- Monney, C. et. al., 2010. *Temperaturedependent photoemission on 1T-TiSe<sub>2</sub>: Interpretation within the exciton condensate phase model*. Phys. Rev. B, 81:155104.
- Mott, N. F., 1961. *The transition to the metallic state*. Philos. Mag., 6:287
- Moskalenko, S. A., Snoke, D. W., 2000. *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Ninh, Q.-H., Phan, V.-N, 2021. *Mass Imbalance Effects in the Excitonic Condensation of the Extended Falicov–Kimball Model*, Phys. Status Solidi B, 258: 2000564.
- Phan, N. V., Fehske, H. and Becker, K. W., 2011. *Excitonic resonances in the 2D extended Falicov-Kimball model*. Europhys. Lett, 95: 17006.
- Sugimoto, K. et al., 2018. *Strong Coupling Nature of the Excitonic Insulator State in  $Ta_2NiSe_5$* . Phys. Rev. Lett. 120: 247602.
- Lee, Jinwon et al., 2019. *Strong interband interaction in the excitonic insulator phase of  $Ta_2NiSe_5$* . Physical Review B 99: 075408.
- Volkov, P. A. et. al., 2021. *Critical charge fluctuations and emergent coherence in a strongly correlated excitonic insulator*. npj Quant. Mater, 6: 52.
- 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.
- Wachter, P., Bucher, B., Malar, J., 2004. *Possibility of a superfluid phase in a Bose condensed excitonic state*. Phys. Rev. B, 69: 094502.
- Zenker, B et. al., 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.
- Zhang, Y-S. et. al., 2021. *Thermal transport signatures of the excitonic transition and associated phonon softening in the layered chalcogenide  $Ta_2NiSe_5$* . Phys. Rev. B, 104: L121201.

## ABSTRACT

### Optical properties of the exciton system in the condensed state

Do Thi Hong Hai\*, Nguyen Xuan Chung, Ho Quynh Anh  
Hanoi University of Mining and Geology

In this paper, the optical properties of the exciton system in the condensed state have been investigated through the signature of the optical conductivity in the extended Falicov-Kimball model including the electron-phonon interaction. Using the Hartree-Fock approximation, we have derived a set of self-consistent equations determining the order parameter of the excitonic condensate state. In the linear response theory, the optical conductivity has been inspected by using the Kubo formula. The numerical results of the optical conductivity have confirmed the influence of the external pressure and the temperature on the excitonic condensation. Our results are valuable in understanding the formation and stability of the excitonic condensate state in the system.

*Keywords:* optical conductivity, excitonic condensate, extended Falicov-Kimball model, electron-phonon interaction.

## Nghiên cứu khả năng xử lý ion Ni<sup>2+</sup> trong nước bằng vật liệu tự nhiên sericit ở mỏ Sơn Bình, Hà Tĩnh

Võ Thị Hạnh<sup>1,\*</sup>, Lê Thị Duyên<sup>1,2</sup>, Nguyễn Mạnh Hà<sup>1</sup>, Đỗ Thị Hải<sup>1</sup>,  
Nguyễn Thị Thanh Thảo<sup>3</sup>, Bùi Hoàng Bắc<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa Chất

<sup>2</sup> Trung tâm phân tích, thí nghiệm công nghệ cao, Trường Đại học Mỏ - Địa Chất

<sup>3</sup> Khoa Khoa học và Kỹ thuật địa chất, Trường Đại học Mỏ - Địa Chất

### TÓM TẮT

Nguyên liệu sericit tự nhiên khu vực Sơn Bình, Hương Sơn, Hà Tĩnh được sử dụng hấp phụ ion Ni<sup>2+</sup> trong môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng tới dung lượng và hiệu suất hấp phụ như pH, thời gian tiếp xúc, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ ban đầu của Ni<sup>2+</sup> lần lượt được khảo sát. Kết quả chỉ ra rằng trong điều kiện tại pH<sub>0</sub> 7, 20 g/L sericit, nồng độ ban đầu của Ni<sup>2+</sup> 40 mg/L, sự hấp phụ Ni<sup>2+</sup> đạt cân bằng sau khoảng 60 phút tiếp xúc, dung lượng hấp phụ đạt 1,8 mg/g và hiệu suất đạt 88 %. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại bằng 3,86 mg/g và tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2.

*Từ khóa:* Sericit, Xử lý Ni<sup>2+</sup>, Hấp phụ.

### 1. Đặt vấn đề

Hiện nay ở Việt Nam, các khu công nghiệp hình thành với số lượng và quy mô ngày càng lớn, đem lại cho đất nước nhiều lợi ích về kinh tế - xã hội. Nhưng bên cạnh đó, nó cũng tạo ra một lượng lớn các chất thải vào môi trường, đặc biệt là vào môi trường nước. Hàng ngày, ước tính có khoảng hơn một triệu m<sup>3</sup> nước thải được thải ra từ các khu công nghiệp, nhưng trong số đó chỉ có khoảng 30% là nước thải đã qua xử lý. Lượng nước thải công nghiệp còn lại được thải trực tiếp vào hệ thống thoát nước như sông, hồ, .... Điều này đã gây ra những tác động nguy hại nghiêm trọng cho môi trường cũng như sức khỏe con người. Các ion kim loại nặng như Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, ... với hàm lượng vượt ngưỡng cho phép từ chất thải công nghiệp chính là những tác nhân gây ra ô nhiễm cho môi trường nước. Do đó, vấn đề xử lý các kim loại nặng có trong nước thải công nghiệp đang trở thành một trong những vấn đề cấp thiết.

Sericit là một trong các khoáng chất có trong tự nhiên. Ở nước ta sericit cũng đang được khảo sát ở nhiều địa phương, đặc biệt là khu vực Hương Sơn, Hà Tĩnh. Do khả năng hấp phụ và trao đổi cation cao, sericit đã được các nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu, sử dụng để xử lý các ion kim loại nặng trong nước như Cu<sup>2+</sup> (Hyoung, 2007), Pb<sup>2+</sup> (Hyoung, 2007; Hee-Jeong Choi, 2019; Seung Mok Lee, 2014), Ni<sup>2+</sup> (Taik-Nam Kwon, 2013; Ju-Hyun Cha, 2015), Mn<sup>2+</sup> (Seung Mok Lee, 2014) ... và các anion độc hại như PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, As (III), As (V) (Cheongho Lee, 2017), U(VI) (Yubing Sun, 2016), .... Tuy nhiên ở nước ta, việc nghiên cứu ứng dụng của sericit mới chỉ dừng lại trong việc nghiên cứu sử dụng làm chất độn gia cường cho vật liệu polyme (Nguyễn Việt Dũng, 2012) và cho cao su thiên nhiên (Ngô Kế Thế, 2009)... Do đó, trong bài báo này, nói tiếp các nghiên cứu về sericit (Nguyễn Thị Thanh Thảo, 2014; Nguyễn Thị Thanh Thảo, 2016; Võ Thị Hạnh, 2022), chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ ion Ni<sup>2+</sup> của sericit tự nhiên ở vùng Sơn Bình - Hà Tĩnh như pH, thời gian tiếp xúc, nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> ban đầu, khối lượng chất hấp phụ.

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Vật liệu sericit tự nhiên ở mỏ Sơn Bình - Hà Tĩnh

Mẫu nghiên cứu được lấy sau công đoạn tuyển của mỏ sericit vùng Sơn Bình, Hương Sơn, Hà Tĩnh. Sau đó, các mẫu được trộn đều và được tách lọc ở các cỡ hạt < 20 μm theo phương pháp phân tích rây theo một số cấp hạt và phân cấp thủy lực theo phương pháp lắng tự nhiên. Mẫu sau khi tách được sấy khô ở nhiệt độ 60°C và được sử dụng để nghiên cứu các đặc trưng hóa lý như thành phần pha bằng giản đồ nhiễu xạ tia X, thành phần hóa học bằng đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), khối phổ cảm ứng Plasma (ICP-MS) và kết quả nghiên cứu được nhóm nghiên cứu công bố ở công trình (Võ Thị Hạnh, 2022).

\* Tác giả liên hệ

Email: vothihanh@humg.edu.vn

## 2.2. Xác định pH<sub>PZC</sub> của vật liệu sericit

Giá trị pH mà tại đó bề mặt sericit trung hòa điện tích (pH<sub>PZC</sub>) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này 0,25 g nguyên liệu sericit được cho vào 50 mL dung dịch KCl 0,01 M có pH ban đầu (pH<sub>0</sub>) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc NaOH 0,01 M. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy ở tốc độ 800 vòng/phút trong 30 phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH<sub>s</sub>) của nước lọc, từ đó tính ΔpH và vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của ΔpH theo pH<sub>0</sub>. Giá trị pH<sub>PZC</sub> là pH<sub>0</sub> tại đó ΔpH = 0.

$$\Delta pH = pH_0 - pH_s \quad (1)$$

## 2.3. Xử lý ion Ni<sup>2+</sup> trong nước của vật liệu sericit

Khả năng hấp phụ Ni<sup>2+</sup> của bột sericit được nghiên cứu bằng cách cho một lượng bột sericit đã được nghiên cứu ở trên vào bình chứa 50 ml dung dịch giả thải chứa ion Ni<sup>2+</sup> ở các điều kiện cần nghiên cứu. Dung dịch giả thải được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm, sử dụng muối Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hòa tan vào nước ở các nồng độ khác nhau, dung dịch được điều chỉnh pH bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc NaOH 0,01 M.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như: thời gian tiếp xúc, pH, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ dung dịch Ni<sup>2+</sup> ban đầu đã được khảo sát. Các thực nghiệm được tiến hành bằng cách cho một lượng sericit vào bình chứa 50 ml dung dịch Ni<sup>2+</sup> có nồng độ ban đầu thay đổi từ 10 ÷ 60 mg/L, thời gian hấp phụ biến đổi từ 10 ÷ 100 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 4,5 ÷ 7,3, khối lượng bột sericit thay đổi 4 ÷ 30 g/L. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ 800 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Ni<sup>2+</sup> còn lại bằng phương pháp khối phổ cảm ứng Plasma (ICP-MS).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2) và (3).

$$Q = (C_0 - C) \cdot V/m \quad (2)$$

$$H = (C_0 - C) \cdot 100/C_0 \quad (3)$$

Trong đó: Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ; C<sub>0</sub> (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> ban đầu và còn lại sau hấp phụ; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); m là khối lượng bột sericit (g).

Khả năng hấp phụ Ni<sup>2+</sup> của bột sericit được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Phương trình tuyến tính Langmuir (4) và phương trình tuyến tính Freundlich (5) như sau:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (5)$$

với C<sub>e</sub> (mg/L) là nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, Q<sub>m</sub> (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K<sub>L</sub> là hằng số Langmuir, K<sub>F</sub> và n là các hằng số Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (phương trình 6) và mô hình giả bậc 2 (phương trình 7).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

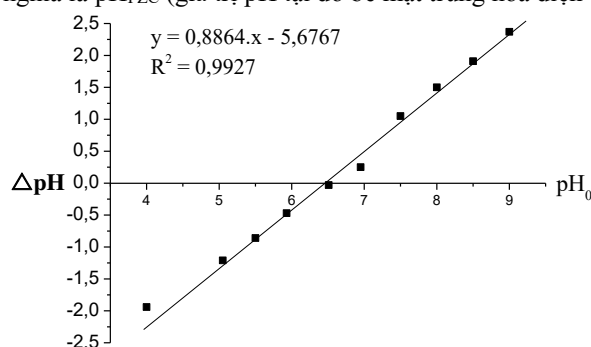
$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (7)$$

Trong đó Q<sub>e</sub> là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), Q<sub>t</sub> là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g), k<sub>1</sub> và k<sub>2</sub> lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (phút<sup>-1</sup>) và bậc 2 (g/mg/phút).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Xác định pH<sub>PZC</sub> của vật liệu sericit

Sự biến đổi của ΔpH theo pH<sub>0</sub> được giới thiệu trên hình 3. Từ đồ thị nhận thấy ΔpH = 0 tại giá trị pH<sub>0</sub> bằng 6,44. Điều này có nghĩa là pH<sub>PZC</sub> (giá trị pH tại đó bề mặt trung hòa điện tích) của sericit bằng 6,44.

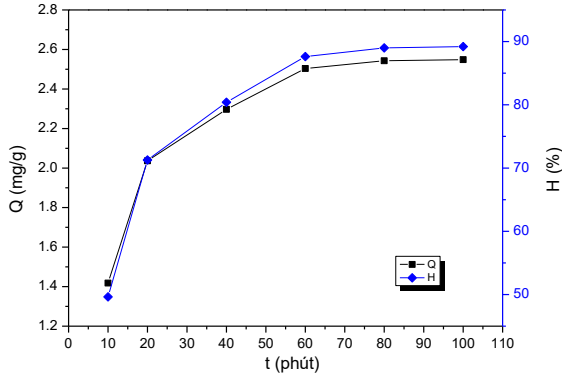


Hình 1. Sự biến đổi  $\Delta pH$  theo  $pH_0$

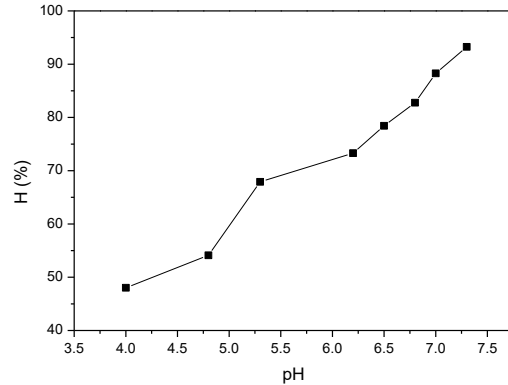
### 3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý $Ni^{2+}$ của sericit

#### 3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ  $Ni^{2+}$  của bột sericit theo thời gian được thể hiện trên hình 2. Kết quả cho thấy khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 10 phút đến 100 phút, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng dần ở 60 phút đầu, sau đó tăng chậm và gần như ổn định, do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng. Do vậy, thời gian 60 phút được lựa chọn để xử lý  $Ni^{2+}$ .



Hình 2. Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo thời gian tiếp xúc  
 $m_{sericit} = 20 \text{ g/L}$ ;  $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ ;  $pH_0 = 7$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Hình 3. Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo pH của dung dịch ban đầu  
 $m_{sericit} = 20 \text{ g/L}$ ;  $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ ;  $t = 60 \text{ phút}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

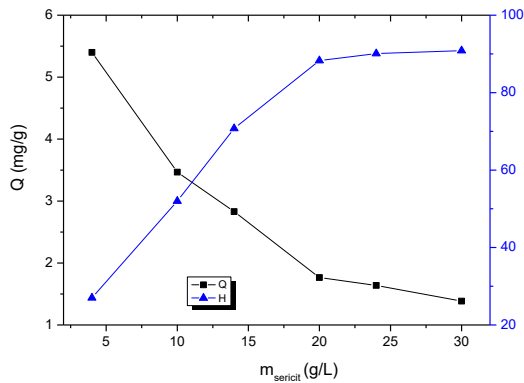
#### 3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Việc loại bỏ ion  $Ni^{2+}$  phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Từ giá trị  $pH_{pzc} = 6,44$ , tiến hành khảo sát ở các pH xung quanh 6,44, nhưng để tránh hiện tượng tạo kết tủa  $Ni(OH)_2$  trong môi trường môi trường kiềm ( $pH > 7,5$ ), ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện  $pH \leq 7,5$ . Kết quả theo dõi sự thay đổi hiệu suất hấp phụ theo pH được giới thiệu trên hình 3. Kết quả cho thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất hấp phụ tăng khi pH tăng. Điều này được giải thích là do trong môi trường axit, sericit bị proton hóa và khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương nên làm giảm số lượng tâm hấp phụ của hạt và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion  $H^+$  và ion  $Ni^{2+}$  do đó làm giảm khả năng hấp phụ của hạt. Vì vậy, có thể chọn pH trong khoảng  $pH = 6,5 \div 7,3$ .

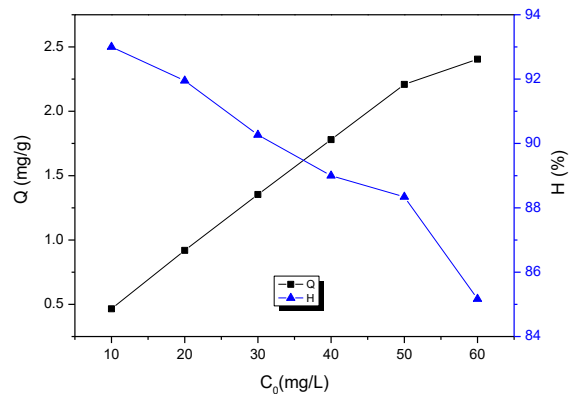
#### 3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng sericit

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng bột sericit đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý  $Ni^{2+}$  40 mg/L được thể hiện trên hình 4. Khi khối lượng tăng từ 4 đến 20 g/L, dung lượng hấp phụ giảm nhanh từ 5,4 xuống 1,8 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 27,1 đến 88,3 %. Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 20 đến 30 g/L, dung lượng giảm chậm từ 1,8 xuống 1,4 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng chậm từ 88,3 đến 90,9 %. Do đó, để thu được dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $Ni^{2+}$  đồng thời cao thì có thể sử dụng lượng chất hấp phụ trong khoảng 20 ÷ 30 g/L.

#### 3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu



Hình 4. Ảnh hưởng của khối lượng sericit đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $Ni^{2+}$   
 $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ ;  $t = 60 \text{ phút}$ ;  $pH_0 = 7$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của  $Ni^{2+}$  đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $m_{sericit} = 20 \text{ g/L}$ ;  $pH_0 = 7$ ;  $t = 60 \text{ phút}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion  $Ni^{2+}$  ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ được thể hiện trên hình 5. Khi nồng độ  $Ni^{2+}$  tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần. Để đạt được hiệu suất và dung lượng hấp phụ đồng thời cao, nồng độ  $Ni^{2+}$  thích hợp có thể lựa chọn tại nồng độ 40 mg/L.

### 3.3. Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ

Tiến hành hấp phụ  $Ni^{2+}$  trong điều kiện tối ưu đã nghiên cứu: 20 g/L sericit với thời gian hấp phụ 60 phút ở pH = 7 và nồng độ  $Ni^{2+}$  ban đầu thay đổi từ 10 đến 60 mg/L, tại nhiệt độ phòng ( $25^{\circ}C$ ). Sau đó, xác định nồng độ  $Ni^{2+}$  còn lại ở trạng thái cân bằng ( $C_e$ ), từ đó có thể tính được các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q$  và tỉ số  $C_e/Q$ , kết quả được tóm tắt trong bảng 1.

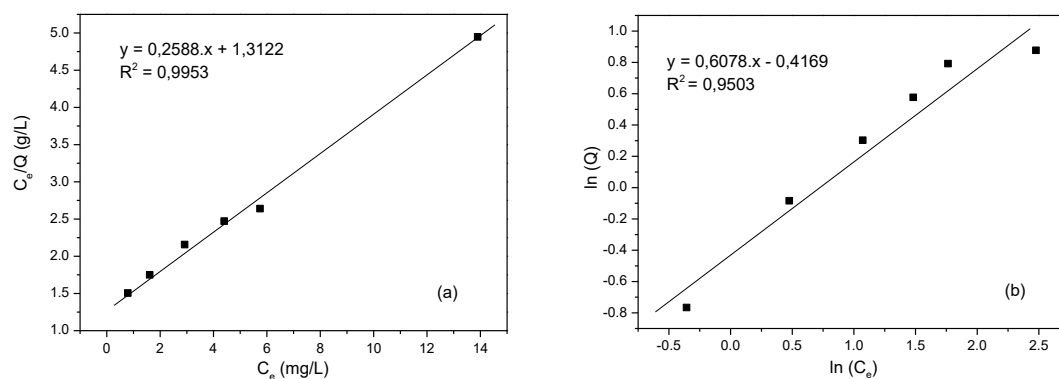
Bảng 1. Các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q$ ,  $C_e/Q$  biến đổi theo nồng độ  $Ni^{2+}$  ở trạng thái cân bằng

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$\ln C_e$	$Q$ (mg/g)	$\ln Q$	$C_e/Q$ (g/l)
10	0,79	-0,36	0,47	-0,77	1,51
20	1,61	0,48	0,92	-0,08	1,75
30	2,92	1,07	1,35	0,30	2,16
40	4,40	1,48	1,78	0,58	2,47
50	5,74	1,76	2,21	0,79	2,64
60	13,90	2,48	2,41	0,88	4,95

Dựa vào kết quả bảng 1 xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (theo phương trình 4) và Freundlich (phương trình 5), kết quả được thể hiện trên hình 6a và 6b. Dựa vào đồ thị của đường hấp phụ đẳng nhiệt, xác định các hằng số thực nghiệm: dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir ( $Q_m$ ); hằng số cân bằng hấp phụ ( $K_L$ ) và các hằng số thực nghiệm Freundlich ( $K_F$ ,  $n$ ) được đưa ra trên bảng 2. Kết quả thu được cho thấy, sự hấp phụ  $Ni^{2+}$  trên sericit tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Tuy nhiên, theo mô hình Langmuir cho kết quả phù hợp hơn ( $R^2 = 0,9953$ ) so với mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,9503$ ). Điều này cho thấy quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$  là đơn lớp.

Bảng 2. Các hằng số thực nghiệm  $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $n$  trong phương trình Langmuir và Freundlich

Langmuir			Freundlich		
$Q_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
3,864	2,944	0,9953	1,645	0,659	0,9503

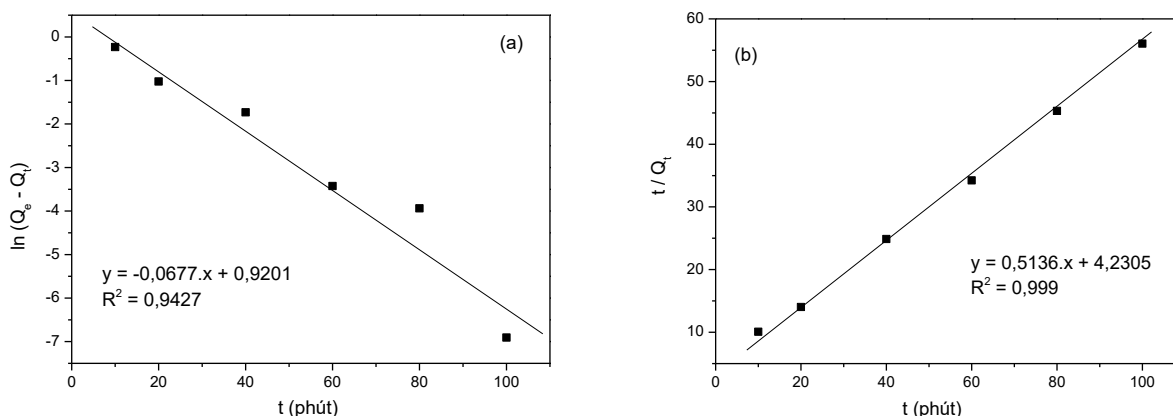


Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $Ni^{2+}$  tại  $25^{\circ}C$  theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

### 3.4. Động học của quá trình hấp phụ $Ni^{2+}$

Dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ  $Ni^{2+}$  trong điều kiện: nồng độ  $Ni^{2+}$  ban đầu 40 mg/L; 20 g/L sericit ở pH = 7 và tại nhiệt độ phòng ( $25^{\circ}C$ ) thể hiện trên hình 2. Từ đó xây dựng được đồ thị của phương trình động học hấp phụ giả bậc một (theo phương trình 6) và bậc hai (theo phương trình 7), kết quả thể hiện ở hình 7.

Dựa vào các đồ thị thu được trên hình 7 tính được các hằng số tốc độ hấp phụ ( $k$ ) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng ( $Q_e$ ). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 3. Giá trị  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (2,510 mg/g) khác xa giá trị  $Q_e$  xác định từ thực nghiệm (1,785 mg/g). Trong khi đó  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (1,947 mg/g) không khác nhiều so với  $Q_e$  xác định từ thực nghiệm, đồng thời hệ số hồi quy  $R^2 = 0,999 \approx 1$ . Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$  bằng sericit tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được bằng 0,0623 g/mg/phút.



Hình 7. Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Bảng 3. Các giá trị  $k$  và  $Q_e$  tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

Phương trình động học giả bậc một			Phương trình động học giả bậc hai			$Q_e$ thực nghiệm (mg/g)
$Q_e$ (mg/g)	$k_1$ (phút <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg/phút)	$R^2$	
2,510	0,0677	0,9427	1,947	0,0623	0,999	1,785

#### 4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu xử lý ion  $Ni^{2+}$  của vật liệu tự nhiên sericit trong môi trường nước cho thấy quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$  chịu sự ảnh hưởng nhất định của các yếu tố pH, thời gian tiếp xúc, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ ban đầu của  $Ni^{2+}$ . Trong điều kiện pH<sub>0</sub> 7 và nhiệt độ phòng (25°C), với 20 g/L bột hấp phụ sericit và nồng độ ban đầu của  $Ni^{2+}$  40 mg/L, sự hấp phụ  $Ni^{2+}$  có thể đạt cân bằng sau khoảng 60 phút tiếp xúc, dung lượng hấp phụ đạt 1,8 mg/g và hiệu suất đạt và 88%. Kết quả này tốt hơn so với sử dụng cao lanh (dung lượng đạt 1,669 mg/g [14]) và sử dụng than hoạt tính (hiệu suất đạt 40 - 70 % [15]) để xử lý  $Ni^{2+}$ .

Quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$  của sericit tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại bằng 3,86 mg/g và tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 với hằng số tốc độ phản ứng bằng 0,0623 g/mg/phút. Kết quả này cho thấy, vật liệu tự nhiên sericit khu vực nghiên cứu chưa xử lý biến tính có tiềm năng trong sử dụng loại bỏ ion kim loại nặng trong nguồn nước ô nhiễm.

#### Tài liệu tham khảo

- Cheongho Lee, Jinho Jung, Radheshyam R. Pawar, Munui Kim, Lalhmunsiam, and Seung-Mok Lee, 2017. *Arsenate and phosphate removal from water using Fe-sericite composite beads in batch and fixed-bed systems*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 47: 375-383.
- Hee-Jeong Choi, 2019. *Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for Pb(II) removal using a hybrid adsorbent, eggshell and sericite, in aqueous solution*. Water Science and Technology, 79 (10): 1922-1933.
- Hyoung-Uk Kim, Diwakar Tiwari, Seung-Mok Lee, 2007. *Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies*. Separation and Purification Technology, 57: 11-16.
- Ju-Hyun Cha, Choong Jeon, 2015. *Removal of nickel ions from industrial wastewater using immobilized sericite beads*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24: 107-112.
- Manal El-Sadaawy, Ola Abdelwahab, 2014. *Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (Hyphaenethebaica) coat*. Alexandria Engineering Journal, 53 (2): 399-408.
- Ngô Kế Thế, 2009. *Nghiên cứu ảnh hưởng của bột Sericit đến tính chất và quá trình chế tạo vật liệu cao su thiên nhiên*. Tạp chí Hóa học, 47 (6): 768 - 773.
- Nguyễn Thị Thanh Thảo, 2016. *Đặc điểm các yếu tố cấu trúc – kiến tạo khoáng chế khoáng hóa sericit vùng Sơn Bình, Hà Tĩnh*. Tạp chí Địa chất, 358: 10-16.
- Nguyễn Thị Thanh Thảo, Ngô Xuân Thành, 2014. *Đặc điểm khoáng hóa sericit vùng Sơn Bình, huyện Hương Sơn, tỉnh Hà Tĩnh, mối liên quan với các pha magma, kiến tạo khu vực*. Tạp chí Địa chất, 340: 37-45.
- Nguyễn Việt Dũng, *Nghiên cứu biến tính khoáng sericit ứng dụng làm chất độn gia cường cho vật liệu polyme*. Luận Văn Thạc sĩ, 2012, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
- Omer Yavuz, Yalcin Altunkaynak, Fuat Guzel, 2003. *Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite*. Water Research, 37: 948-952.

Seung Mok Lee, Lalhmunsiam, Diwakar Tiwari, 2014. *Sericite in the remediation of Pb(II) and Mn(II) contaminated waters: batch and column studies*. Environ Sci Pollut Res, 21: 3686–3696.

Taik-Nam Kwon and Choong Jeon, 2013. *Adsorption characteristics of sericite for nickel ions from industrial waste water*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(1): 68-72.

Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Nguyễn Thị Thanh Thảo, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Mạnh Hà, Vũ Thị Minh Hồng, Bùi Hoàng Bắc, 2022. *Nghiên cứu khả năng xử lý ion  $Pb^{2+}$  trong nước bằng sericite ở mỏ Sơn Bình, Hà Tĩnh*. Tạp chí Xúc tác và hấp phụ, 11 (2): 76-82.

## ABSTRACT

### Removal of $Ni^{2+}$ from aqueous solution using sericite from Son Binh, Ha Tinh

Vo Thi Hanh<sup>1,\*</sup>, Le Thi Duyen<sup>1,2</sup>, Nguyen Manh Ha<sup>1</sup>, Vu Thi Minh Hong<sup>1</sup>, Do Thi Hai<sup>1</sup>  
Nguyen Thi Thanh Thao<sup>3</sup> and Bui Hoang Bac<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Basic Science Faculty, Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup>Center for Excellence in Analysis and Experiment, Hanoi University of Mining and Geology

<sup>3</sup>Faculty of Geosciences and Geology Engineering, Hanoi University of Mining and Geology

Sericite sample from Son Binh, Huong Son, Ha Tinh was used to remove  $Ni^{2+}$  ion from aqueous solution. The effects of factors including pH, contact time, mass of sericite and  $Ni^{2+}$  initial concentration on the adsorption  $Ni^{2+}$  efficiency and capacity were investigated. The results showed that the adsorption capacity and removal efficiency of  $Ni^{2+}$  reached 1,8 mg/g and 88 % at the suitable conditions: 20 g/L sericite,  $Ni^{2+}$  initial concentration of 40 mg/L and contact time 60 minutes at room temperature (25°C) and pH<sub>0</sub> 7. The adsorption process follows the Langmuir adsorption isotherm model with the maximum monolayer adsorption capacity of 3,86 mg/g and follows the pseudosecond-order kinetic equation.

**Keywords:** Sericite, removal of  $Ni^{2+}$  ion, adsorption.

## Ước lượng xác suất đuôi của nghiệm mô hình CIR với nhiễu là chuyển động Brown phân thứ

Nguyễn Thu Hằng\*  
Trường Đại học Mở - Địa chất

### TÓM TẮT

Mục đích của báo cáo này là sử dụng công cụ của giải tích Malliavin để tìm ra ước lượng xác suất đuôi cho nghiệm của mô hình Cox–Ingersoll–Ross (CIR) với nhiễu là chuyển động Brown phân thứ. Điều khó khăn là hệ số khuếch tán của phương trình không thỏa mãn điều kiện Lipschitz và tăng trưởng tuyến tính nên không thể áp dụng các phương pháp trước đó. Để khắc phục khó khăn này, chúng tôi xét một phương trình trung gian, chứng minh sự tồn tại nghiệm và tính khả vi Malliavin, ước lượng xác suất đuôi của nghiệm phương trình trung gian này. Sau đó, thông qua mối quan hệ giữa hai phương trình để tìm ra ước lượng xác suất đuôi cho mô hình CIR với nhiễu là chuyển động Brown phân thứ.

*Từ khóa:* CIR model, Fractional Brownian motion, Malliavin calculus.

### 1. Đặt vấn đề

Mô hình CIR là một trong những mô hình quan trọng trong toán tài chính, mô tả sự biến động của lãi suất. Mô hình được giới thiệu vào năm 1985 bởi John C. Cox, Jonathan E. Ingersoll và Stephen A. Ross. Mô hình CIR có thể được mô tả bởi phương trình vi phân ngẫu nhiên.

$$X_t = X_0 + \int_0^t (a - bX_s) ds + \int_0^t \sigma \sqrt{X_s} dB_s, \quad 0 \leq t \leq T, \quad (1)$$

trong đó:  $X_t$  là lãi suất ở thời điểm  $t$ ;  $a, b, \sigma$  là các hằng số dương,  $a$  là tốc độ điều chỉnh,  $b$  là lãi suất trung bình dài hạn,  $\sigma$  là độ biến động;  $B = (B_t)_{\{0 \leq t \leq T\}}$  là chuyển động Brown tiêu chuẩn và  $X_0 \geq 0$ .

Nghiệm  $(X_t)_{\{0 \leq t \leq T\}}$  của phương trình (1) là một quá trình Markov không có tính chất "nhớ lâu". Tuy nhiên, các mô hình tài chính thực thường đặc trưng bởi "bộ nhớ" (xem trong Anh, V., Inoue, A., 2005). Do đó, chuyển động Brown tiêu chuẩn cần được thay thế bởi quá trình khác phù hợp hơn. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng chuyển động Brown phân thứ là lựa chọn tốt. Một số ứng dụng của chuyển động Brown phân thứ chúng ta có thể tìm thấy trong (B.B. Mandelbrot, J.W. Van Ness, 1968; N.T. Dung, 2013). Nhắc lại rằng, chuyển động Brown phân thứ với chỉ số  $H \in (0,1)$  là một quá trình Gauss quy tâm  $B^H = (B_t^H)_{0 \leq t \leq T}$  với hàm tương quan:

$$R_H(t, s) := E[B_t^H B_s^H] = \frac{1}{2}(t^{2H} + s^{2H} - |t - s|^{2H}).$$

Với  $H > \frac{1}{2}$ ,  $B_t^H$  có biểu diễn Volterra (H. Sugita, 1985, trang 277-279)

$$B_t^H = \int_0^t K(t, s) dW_s,$$

trong đó  $(W_t)_{t \geq 0}$  là chuyển động Brown tiêu chuẩn,

$$K(t, s) := c_H s^{\frac{1}{2}-H} \int_s^t (u-s)^{H-\frac{3}{2}} u^{H-\frac{1}{2}} du, \quad s \leq t$$

và  $c_H = \frac{H(2H-1)}{\sqrt{\beta(2-2H, H-\frac{1}{2})}}$ , với  $\beta$  là hàm Beta.

Trong bài viết này, chúng tôi xét mô hình CIR có dạng sau:

$$X_t = X_0 + \int_0^t (a - bX_s) ds + \int_0^t \sigma \sqrt{X_s} dB_s^H, \quad 0 \leq t \leq T, \quad (2)$$

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthuhangbmtuan@humg.edu.vn



trong đó điều kiện ban đầu  $X_0$  và  $a, b, \sigma$  là các hằng số dương,  $B_t^H$  là chuyển động Brown phân thứ với chỉ số  $H > \frac{1}{2}$ . Tích phân ngẫu nhiên phân thứ theo quỹ đạo đối với  $B_t^H$  được xem như là mở rộng của tích phân Lebesgue-Stieltjes, được giới thiệu bởi Zähle vào năm 1998 trong bài viết M. Zähle, 1998.

Một số kết quả nghiên cứu về sự tồn tại và sự hội tụ nghiệm của phương trình (2) có thể tìm thấy trong (D. Nualart, 2006; M. Zähle, 1998). Mục đích của chúng tôi là nghiên cứu xác suất đuôi của nghiệm phương trình (2). Đây là một trong những nội dung đáng lưu tâm vì hàm phân phối xác suất vốn là một vấn đề cơ bản của biến ngẫu nhiên. Trong những năm gần đây, ước lượng cho hàm mật độ và ước lượng xác suất đuôi đã và đang được nhiều nhà toán học trong và ngoài nước quan tâm, chẳng hạn như ước lượng hàm mật độ của (S. De Marco, 2011; N. T. Dung, T. C. Son, T. M. Cuong, N. V. Tan, T. N. Quynh, 2019; N. T. Dung, N. T. Hang, P. T. P. Thuy, 2022) và ước lượng xác suất đuôi như (N.T. Dung, 2018; N.T. Dung, T. C. Son, 2019). Cộng thêm những khó khăn trong việc tìm nghiệm chính xác phân phối xác suất của nghiệm  $X_t$  trong (2), chúng tôi tập chung tìm ước lượng cho phân phối xác suất đuôi  $P(X_t \geq x)$ , trong đó  $X_t$  là nghiệm của phương trình (2).

Điều thú vị là hệ số khếch tán trong phương trình (2) (hàm  $\sigma(t, x) = \sigma\sqrt{x}$ ) không thỏa mãn điều kiện Lipschitz, chỉ thỏa mãn điều kiện liên tục  $\frac{1}{2}$ -Hölder nên không thể áp dụng các kết quả nghiên cứu truyền thống trước đó. Để khắc phục khó khăn này, bài báo sử dụng các công cụ của giải tích Malliavin và phương trình trung gian (4). Một số khái niệm cơ bản của giải tích Malliavin và các kiến thức hỗ trợ được trình bày trong phần 2, các kết quả chính của bài báo cùng chứng minh được nêu trong phần 3 của báo cáo.

## 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Giả sử  $(B_t)_{t \in [0, T]}$  là chuyển động Brown xác định trên không gian xác suất đầy đủ  $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{F}, P)$ , trong đó  $\mathbb{F} = (\mathcal{F}_t)_{t \in [0, T]}$  là bộ lọc tự nhiên của quá trình  $B$ . Cho  $h \in L^2[0, T]$ , ta kí hiệu  $B(h)$  là tích phân Weiner  $B(h) = \int_0^T h(t) dB_t$ .

Gọi  $\mathcal{S}$  là tập con trù mật của  $L^2(\Omega, \mathcal{F}, P)$  bao gồm những biến ngẫu nhiên có dạng

$$F = f(B(h_1), B(h_2), \dots, B(h_n)) \quad (3)$$

trong đó:  $n \in \mathbb{N}$ ,  $f \in C_0^\infty(\mathbb{R}^n)$ ,  $h_1, h_2, \dots, h_n \in L^2[0, T]$ . Nếu  $F$  có dạng (3), ta định nghĩa đạo hàm Malliavin là quá trình  $DF := D_t F, t \in [0, T]$  cho bởi

$$D_t F = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_k}(B(h_1), B(h_2), \dots, B(h_n)) h_k(t).$$

Tổng quát hơn, với mỗi  $k \geq 1$ , ta định nghĩa đạo hàm Malliavin cấp cao hơn bởi

$$D_{t_1, \dots, t_k}^k F = D_{t_1} \dots D_{t_k} F.$$

với mọi  $1 \leq p, k < \infty$ , kí hiệu  $\mathbb{D}^{k, p}$  là bao đóng của  $\mathcal{S}$  đối với chuẩn

$$\|F\|_{k, p}^p := E|F|^p + E\left[\int_0^t |D_u F|^p du\right] + \dots + E\left[\int_0^t \dots \int_0^t |D_{t_1, \dots, t_k}^k F|^p dt_1 \dots dt_k\right].$$

Biến ngẫu nhiên  $F$  được gọi là khả vi Malliavin nếu nó thuộc lớp  $\mathbb{D}^{1, 2}$ .

Để thu được kết quả ước lượng như trong định lí (3.1), chúng tôi sử dụng kết quả sau đây:

**Bổ đề 2.1.** Cho  $F \in \mathbb{D}^{1, 2}$  thỏa mãn  $EF = 0$ . Giả sử rằng tồn tại hằng số  $M$  thỏa mãn

$$\int_0^T E[D_r F | \mathcal{F}_r]^2 dr \leq M^2 \quad h.k.n.$$

Khi đó, ta có ước lượng:  $P(F \geq x) \leq e^{-\frac{x^2}{2M^2}}$ ,  $x > 0$ .

Chứng minh cụ thể thể của bổ đề 2.1 có thể xem trong [5].

## 3. Kết quả và thảo luận

Đầu tiên, chúng ta chứng minh sự tồn tại duy nhất nghiệm của phương trình (2). Có rất nhiều tài liệu đã đề cập đến vấn đề này, chẳng hạn như trong Yuliya Mishura, Anton Yurchenko-Tytarenko, 2018. Tuy nhiên, trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp tương tự trong (N.T. Dung, 2014). Trước hết, ta xét phương trình:

$$dY_t = \frac{1}{2} \left( \frac{a}{Y_t} - bY_t \right) dt + \frac{\sigma}{2} dB_t^H, \quad 0 \leq t \leq T, \quad (4)$$

với điều kiện ban đầu  $Y_0 = \sqrt{X_0}$ .

Chúng ta có hai mệnh đề sau đây:

**Mệnh đề 3.1.** Phương trình (4) có nghiệm duy nhất. Hơn nữa  $Y_t > 0$  h.k.n. với mọi  $t \geq 0$ .

**Mệnh đề 3.2.** Phương trình (2) có nghiệm duy nhất  $X_t$  xác định bởi bởi  $X_t = Y_t^2, 0 \leq t \leq T$ , trong đó  $Y_t$  là nghiệm của phương trình (4).

Chúng minh cụ thể của hai mệnh đề 3.1 và 3.2 là không quá phức tạp. Tuy nhiên, do thời lượng của báo cáo có hạn, tôi xin trình bày vắn tắt ý tưởng của mệnh đề 3.1.

Đặt  $g(x) = \frac{a}{x} - bx$  thì  $g(x)$  là hàm Lipschitz và tăng trưởng tuyến tính trên lân cận của  $Y_0 > 0$ . Do đó, tồn tại nghiệm địa phương trên  $[0, \tau]$ , với  $\tau = \inf \{t > 0: Y_t = 0\}$ . Giả sử phản chứng  $\tau < \infty$ . Bằng tính liên tục Hölder của chuyển động Brown phân thứ, ta suy ra điều mâu thuẫn. Nên (4) có nghiệm  $Y_t > 0$  h.k.n. với mọi  $t \geq 0$ .

Tiếp theo, tính khả vi Malliavin của nghiệm phương trình (4) được thể hiện ở mệnh đề sau:

**Mệnh đề 3.3.** Cho  $(Y_t)_{0 \leq t \leq T}$  là nghiệm của phương trình (4). Khi đó, với mỗi  $t \in (0, T]$ , biến ngẫu nhiên  $Y_t$

khả vi Malliavin. Hơn nữa ta có:  $D_s Y_t = \sigma \int_s^t K_1(v, s) \exp\left(\int_v^t g'(Y_r) dr\right) dv 1_{[0, t]}(s)$ ,

trong đó:  $K_1(v, s) = \frac{\partial}{\partial v} K(v, s) = c_H (v - s)^{H-3/2} v^{H-1/2} s^{1/2-H}$ .

*Chứng minh.*

Cố định  $t \in (0, T]$ , ta tính đạo hàm theo hướng  $\langle DY_t, h \rangle_{L^2[0, T]}$  với  $h \in L^2[0, T]$ :

$$\langle DY_t, h \rangle_{L^2[0, T]} = \left. \frac{dY_t^\varepsilon}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0},$$

trong đó  $Y_t^\varepsilon$  là nghiệm của phương trình:

$$\begin{aligned} Y_t^\varepsilon &= Y_0 + \int_0^t g(Y_s) ds + \sigma \int_0^t K(t, s) d\left(W_s + \varepsilon \int_0^s h_u du\right) \\ &= Y_0 + \int_0^t g(Y_s) ds + \sigma \int_0^t K(t, s) (dW_s + \varepsilon h_s ds), \varepsilon \in [0, 1] \end{aligned}$$

Theo định lý Lagrange, tồn tại biến ngẫu nhiên  $\xi_s$  nằm giữa 0 và 1 sao cho:

$$Y_t^\varepsilon - Y_t = \int_0^t g'(Y_s + \xi_s(Y_s^\varepsilon - Y_s))(Y_s^\varepsilon - Y_s) ds + \sigma \varepsilon \int_0^t K(t, s) h_s ds. \quad (6)$$

Phương trình vi phân tuyến tính (6) có nghiệm:

$$Y_t^\varepsilon - Y_t = \sigma \varepsilon \int_0^t \left( \int_0^s K_1(s, u) h_u du \right) \exp\left(\int_s^t g'(Y_r + \xi_r(Y_r^\varepsilon - Y_r)) dr\right) ds.$$

Do đó,

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{Y_t^\varepsilon - Y_t}{\varepsilon} &= \sigma \int_0^t \left( \int_0^s K_1(s, u) h_u du \right) \exp\left(\int_s^t g'(Y_r + \xi_r(Y_r^\varepsilon - Y_r)) dr\right) ds \\ &= \left\langle h_s, \sigma \int_s^t K_1(v, s) \exp\left(\int_v^t g'(Y_r) dr\right) dv 1_{[0, t]}(s) \right\rangle_{L^2[0, T]}. \end{aligned}$$

Vậy  $Y_t$  khả vi Malliavin và đạo hàm Malliavin cho bởi

$$D_s Y_t = \sigma \int_s^t K_1(v, s) \exp\left(\int_v^t g'(Y_r) dr\right) dv 1_{[0, t]}(s).$$

**Định lý 3.1.** Cho  $X_t$  là nghiệm của phương trình (2). Khi đó, với mỗi  $t \in (0, T]$ , xác suất đuôi của  $X_t$  thỏa mãn

$$P(X_t \geq x) \leq \exp\left(-\frac{(\sqrt{x} - \sqrt{\mu_t})^2 e^{bt}}{2\sigma^2 t^{2H}}\right), \quad x > \mu_t,$$

trong đó:  $\mu_t := E[X_t]$ .

*Chứng minh.*

Dễ thấy  $g'(x) = \frac{-a}{2x^2} - \frac{b}{2} < -\frac{b}{2} = M, \quad \forall x > 0$ . Từ mệnh đề 3.3 ta có:

$$\begin{aligned}
0 \leq D_r Y_t &= \sigma \int_r^t K_1(v, r) e^{\int_v^{s'(Y_r)} dr} dv \\
&\leq \sigma \int_r^t K_1(v, r) e^{M(t-v)} dv = \sigma \left( K(v, r) e^{M(t-v)} \Big|_r^t + M \int_r^t K(v, r) e^{M(t-v)} dv \right) \\
&= \sigma \left( K(t, r) + M \int_r^t K(v, r) e^{M(t-v)} dv \right).
\end{aligned}$$

Vi hàm  $v \rightarrow K(v, r)$  là hàm không giảm nên:

$$D_r Y_t \leq \sigma \left( K(t, r) + MK(t, r) \int_r^t e^{M(t-v)} dv \right) = \sigma K(t, r) e^{M(t-r)}, 0 \leq r \leq t \leq T$$

Suy ra:

$$\begin{aligned}
\int_0^T (E[D_r Y_t | \mathcal{F}_r])^2 dr &= \int_0^t (E[D_r Y_t | \mathcal{F}_r])^2 dr \\
&\leq \int_0^t E[|D_r Y_t|^2 | \mathcal{F}_r] dr = \int_0^t (\sigma K(t, r) e^{M(t-r)})^2 dr \\
&\leq \sigma^2 e^{2Mt} \int_0^t K^2(t, r) dr, \quad 0 \leq r \leq t \leq T.
\end{aligned}$$

Ta lại có  $\int_0^t K^2(t, s) ds = E[B_t^{H,2}] = t^{2H}$ . Suy ra:

$$\int_0^t (E[D_r Y_t | \mathcal{F}_r])^2 dr \leq \sigma^2 e^{2Mt} t^{2H}.$$

Với  $t \in (0, T]$  cố định, đặt  $F = Y_t - E[Y_t]$  thì  $EF = 0$  và  $D_s^W F = D_s^W Y_t$ . Ta thu được:

$$\int_0^T (E[D_r^W F | \mathcal{F}_r])^2 dr = \int_0^T (E[D_r Y_t | \mathcal{F}_r])^2 dr \leq \sigma^2 e^{2Mt} t^{2H}.$$

Mặt khác, theo bất đẳng thức Lyapunov ta có  $E[(\sqrt{X_t}] \leq \sqrt{E[X_t]} = \sqrt{\mu_t}$ . Do đó:

$$\begin{aligned}
P(X_t \geq x) &= P(\sqrt{X_t} \geq \sqrt{x}) = P(Y_t \geq \sqrt{x}) = P(Y_t - E[Y_t] \geq \sqrt{x} - E[Y_t]) \\
&= P(F \geq \sqrt{x} - E[(\sqrt{X_t})]) \leq P(F \geq \sqrt{x} - \sqrt{\mu_t})
\end{aligned}$$

Áp dụng bổ đề (2.1) ta thu được ước lượng:

$$P(X_t \geq x) \leq \exp\left(-\frac{(\sqrt{x} - \sqrt{\mu_t})^2}{2\sigma^2 e^{2Mt} t^{2H}}\right), \quad x > \mu_t.$$

Thay  $M = \frac{-b}{2}$  ta được:

$$P(X_t \geq x) \leq \exp\left(-\frac{(\sqrt{x} - \sqrt{\mu_t})^2 e^{bt}}{2\sigma^2 t^{2H}}\right), \quad x > \mu_t.$$

#### 4. Kết luận

Trong bài viết trên, chúng tôi đã sử dụng tính toán Malliavin để tìm ra được ước lượng xác suất đuôi cho mô hình CIR với chuyển động Brown phân thứ. Kết quả của chúng tôi là một đóng góp nhỏ trong chuỗi các nghiên cứu về mô hình này.

#### Tài liệu tham khảo

Anh, V., Inoue, A., 2005, *Financial markets with memory I: Dynamic models*, JStoch. Anal. Appl, 23(2), 275–300.

B.B. Mandelbrot, J.W. Van Ness, 1968, *Fractional Brownian motions, fractional noises and applications*, SIAM Rev., 10, 422–437.

N.T. Dung, 2013, *Fractional stochastic differential equations with applications to finance*, J. Math. Anal. Appl., 397(1), 334–348.

N.T. Dung, 2014, *Jacobi processes driven by fractional Brownian motion*, Taiwanese J. Math., no. 3, 835–848.

N.T. Dung, 2018, *Tail estimates for exponential functionals and applications to SDEs*, Stochastic Process. Appl., no. 12, 4154–4170.

N.T. Dung, T. C. Son, 2019, *Tail distribution estimates for one-dimensional diffusion processes*, J. Math. Anal. Appl., no. 2, 2119–2138.

N. T. Dung, N. T. Hang, P. T. P. Thuy, 2022, *Density estimates for the exponential functionals of*

*fractional Brownian motion*, Comptes Rendus Mathematique, vol.360, 151-159.

N. T. Dung, T. C. Son, T. M. Cuong, N. V. Tan, T. N. Quynh, 2019, *Density estimates for solutions of stochastic functional differential equations*, Acta Mathematica Scientia, 39B (4): 955-970.

S. De Marco, 2011, *Smoothness and asymptotic estimates of densities for SDEs with locally smooth coefficients and applications to square root-type diffusions*, Ann. Appl. Probab., no. 4, 1282-1321.

H. Sugita, 1985, *On a characterization of the Sobolev spaces over an abstract Wiener space*, J. Math. Kyoto Univ., no. 4, 717--725.

Hu, D. Nualart, 2008, X. Song, *A singular stochastic differential equation driven by fractional Brownian motion*, Statist. Probab. Lett., 78 (14), 2075–2085.

D. Nualart, 2006, *The Malliavin calculus and related topics*, Probability and its Applications, Springer-Verlag, Berlin, second edition.

M. Zähle, 1998, *Integration with respect to fractal functions and stochastic calculus*, Part I, Probab. Theory Related Fields, 111, 333-374.

Yuliya Mishura, Anton Yurchenko-Tytarenko, 2018, *Fractional Cox–Ingersoll–Ross process with non-zero mean*, Theory and Applications, 5 (1), 99–111.

## ABSTRACT

### Tail distribution estimates of fractional CIR model

Nguyen Thu Hang\*

*Hanoi University of Mining and Geology*

The aim of this paper is to study the tail distribution of the Cox–Ingersoll–Ross (CIR) model driven by fractional Brownian motion. The difficulty is that the diffusion coefficient of the equation does not satisfy the Lipschitz condition and linear growth condition, so the previous methods cannot be applied. To overcome this difficulty, firstly, we consider an equivalent equation, proving the existence, uniqueness and Malliavin differentiable of the solution; estimating the tail distribution of the solution of this equivalent equation. Then, through the relationship between the two equations to find the tail distribution estimates of the fractional CIR model.

*Keywords:* CIR model, Fractional Brownian motion, Malliavin calculus.

## Xây dựng thuật toán tiến cho bài toán quan sát đa mục tiêu MTT sử dụng HMM không thuần nhất

Nguyễn Thị Hằng\*  
Trường Đại học Mở - Địa chất

---

### TÓM TẮT

Trong bài báo này chúng tôi dùng mô hình Markov ẩn HMM (Hidden Markov Model) để xác định mục tiêu trong bài toán quan sát quỹ đạo đa mục tiêu MTT (Multiple Target Tracking). Trong mô hình bài toán MTT chỉ có thông tin quan sát trong quá khứ cho đến thời điểm hiện tại, bởi vậy biến lùi không tồn tại và do đó thuật toán “Tiến – Lùi” (Forward – Backward Algorithm) không thể áp dụng. Chúng tôi xây dựng thuật toán mới là thuật toán Tiến (Forward Algorithm) và thuật toán Viterbi cải tiến (Modified Viterbi Algorithm) và trên cơ sở các kết quả đó áp dụng để giải quyết vấn đề xác định số mục tiêu trong MTT.

*Từ khóa:* Quan sát quỹ đạo đa mục tiêu (MTT); Mục tiêu; Mô hình Markov ẩn (HMM); Biến tiến; Thuật toán Tiến; Thuật toán Viterbi cải tiến.

---

### 1. Đặt vấn đề

Hai vấn đề quan trọng nhất của bài toán MTT (N.T.Hang, 2019) là dựa trên tập dữ liệu quan sát để xác định số lượng mục tiêu và xác định quỹ đạo của từng mục tiêu đó. Trong (N.T.Hang, 2019) chúng tôi đã đưa ra phương pháp liên kết dữ liệu, dựa trên hệ ánh xạ được xây dựng để giải quyết hai vấn đề đó. Song thuật toán trong (N.T.Hang, 2019) là thuật toán tổng quát, tính khả thi trong áp dụng thực tế thấp, do lượng tính toán quá lớn và phức tạp, thậm chí ngay cả tìm lời giải gần đúng  $\epsilon$ -tối ưu”. Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra phương pháp tiếp cận mới là phương pháp sử dụng HMM để đưa xác định số mục tiêu trong MTT không phân biệt loại mục tiêu.

Các công trình nghiên cứu về HMM đã được công bố cho đến thời điểm hiện tại (G. David Forney, 1973; George Slade, 2013; Zoubin Ghahramani, 2001; Olivier Cappe, 2005), dùng để giải bài toán cơ bản thứ hai của HMM là sử dụng thuật toán Viterbi dựa trên thuật toán “Tiến – Lùi”. Nhưng với bài toán MTT thì chỉ có thông tin quan sát quá khứ cho đến thời điểm hiện tại, bởi vậy biến lùi không tồn tại và do đó thuật toán “Tiến – Lùi” và thuật toán Viterbi không thể áp dụng cho HMM. Bởi lẽ đó trong bài báo chúng tôi xây dựng thuật toán tiến (Forward Algorithm) và trên cơ sở đó xây dựng thuật toán Viterbi cải tiến (thậm chí cho trường hợp HMM không thuần nhất), và áp dụng chúng để giải bài toán xác định mục tiêu trong MTT.

Bài báo chia thành 4 mục: Mục 1 là mục đặt vấn đề; Mục 2: Bài toán quan sát đa mục tiêu MTT; Mục 3 là: xây dựng thuật toán tiến và thuật toán Viterbi cải tiến; Mục 4: xây dựng HMM cho bài toán MTT và áp dụng các kết quả của mục 2 để giải bài toán xác định mục tiêu trong MTT; Mục 5: kết luận.

### 2. Bài toán quan sát đa mục tiêu MTT

#### 2.1. Mô hình toán học

Giả sử ta 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  $\mathfrak{R}$  là miền không gian mà ta cần quan tâm, ở đây  $\mathfrak{R} \subset \mathbb{R}^{n_x}$ , 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.  $\mathfrak{R}$  được gọi là miền quan sát. Ký hiệu  $[1, T]$ ,  $T > 1$ ,  $T \in \mathbb{R}^+$ , là khoảng thời gian mà ta cần quan tâm.  $[1, T]$  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  $t_i = i, i = 1, 2, \dots, n$ ; trong đó,  $t_1 = 1$  là lần quan sát đầu tiên và  $t_n = T$  là lần quan sát cuối cùng của quá trình quan sát.

\* Tác giả liên hệ  
Email: nguyenthihang@humg.edu.vn

Số mục tiêu có trong miền  $\mathfrak{R}$  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  $k$  ( $k \in \mathbb{N}$ ), xuất hiện ở vị trí ngẫu nhiên có phân phối đều trong  $\mathfrak{R}$  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  $\mathfrak{R}$  đến thời điểm  $t_j^k, t_j^k \in [1, T]$ , thì biến mất. Giả thiết rằng mỗi mục tiêu tồn tại với xác suất  $p_m, 0 < p_m < 1$ , và biến mất với xác suất  $1 - p_m$ . Giả thiết  $M_t = M_t(\omega)$  là biến ngẫu nhiên Poisson với tham số  $\lambda_m, \lambda_m > 0$ . 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 với xác suất  $p_g, 0 < p_g < 1$ . Số mục tiêu giả có trong miền quan sát  $\mathfrak{R}$  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 Poisson với tham số  $\lambda_g, \lambda_g > 0$ . Các mục tiêu giả xuất hiện, tồn tại và biến mất một cách ngẫu nhiên, 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  $\mathfrak{R}$ .

Ký hiệu:  $Y(t) = Y_t^j \mid j = 1, 2, \dots, n_t$  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 quan sát được tại thời điểm  $t$ . Dễ thấy  $n_t = \text{Card}(Y(t))$  là một biến ngẫu nhiên và  $n_t = n_t(\omega) = M_t(\omega) \mid G_t(\omega)$ ; từ đó ta có:  $n_t = n_t(\omega) \simeq P(\lambda_m + \lambda_g)$ .

Mỗi giá trị quan sát có thể là giá trị quan sát thu được từ 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 mỗi thời điểm  $t$  trong miền thời gian quan sát trong  $\mathfrak{R}$ , nghĩa là xác định  $M_t(\omega)$ .

## 2.2. Mô hình xấp xỉ

Do:  $M_t(\omega) \simeq P(\lambda_m)$  và  $n_t(\omega) \simeq P(\lambda_m + \lambda_g)$  nên  $\forall \varepsilon > 0$  tùy ý bé,  $\exists M^* = M(\varepsilon) \in \mathbb{N}^+$  và  $\exists N^* = N(\varepsilon) \in \mathbb{N}^+$  sao cho  $P[M_t(\omega) \leq M^*] \geq 1 - \varepsilon$  và  $P[n_t \leq N^*] \geq 1 - \varepsilon, \forall t \in [1, T]$ .

Chúng ta đưa vào giả thiết sau đây:

**Giả thiết 2.1.**  $\exists M^*, N^* \in \mathbb{N}^+$  sao cho:

$$M_t(\omega) \leq M^* \pmod{P}, \forall t \in [1, T]; n_t(\omega) \leq N^* \pmod{P}, \forall t \in [1, T]$$

Chúng ta sẽ gọi bài toán MTT được phát biểu trong mục 2.1 với điều kiện tuân theo Giả thiết 2.1 là mô hình xấp xỉ. Mô hình này là đối tượng nghiên cứu trong bài báo này.

## 3. Mô hình HMM không thuần nhất; Thuật toán tiến và thuật toán Viterbi cải tiến

### 3.1. Mô hình HMM không thuần nhất

Xét HMM có cấu trúc mô tả như sau:

- + Tham số chỉ số trạng thái là  $m, m \in \mathbb{N}^+$ .
- + Tập các trạng thái phân biệt  $S = \{S_1, S_2, \dots, S_m\}$ . Khi đó S được gọi là không gian trạng thái. Ký hiệu  $q_t$  là trạng thái của HMM tại thời điểm  $t$ , khi đó  $q_t$  nhận giá trị trên S.
- + Tham số chỉ số lượng các giá trị quan sát là  $n, n \in \mathbb{N}^+$ .
- + Tập tất cả các giá trị quan sát phân biệt  $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ . Khi đó V được gọi là không gian các giá trị quan sát. Ký hiệu  $O_t$  là quan sát tại thời điểm  $t$ , khi đó  $O_t$  nhận giá trị trên V.
- + Phân phối của trạng thái ban đầu:  $\Pi = \{\pi_i : 1 \leq i \leq m\}$ , trong đó:  $\pi_i = P(q_1 = S_i), 1 \leq i \leq m$ .
- + Phân phối xác suất chuyển trạng thái:

Trường hợp HMM thuần nhất:  $A = [a_{ij}]_{1 \leq i, j \leq m}$ ,

$$\text{trong đó } a_{ij} = P[q_{t+1} = S_j \mid q_t = S_i], \forall i, j \leq m \quad z \quad (1)$$

Trường hợp HMM không thuần nhất:  $A(k) = [a_{ij}(k)]_{1 \leq i, j \leq m}$ .

$$\text{trong đó } a_{ij}(k) = P[q_{k+1} = S_j \mid q_k = S_i], 1 \leq i, j \leq m. \quad (2)$$

Lưu ý: để thuận tiện  $a_{ij}$  trong công thức (1) chúng ta còn dùng ký hiệu  $a_{q_t q_{t-1}}$  và trong công thức (2) cùng với  $a_{ij}(k)$  chúng ta còn dùng ký hiệu  $a_{q_t q_{t-1}}(k)$ .

+ Phân phối xác suất của các quan sát khi HMM ở trạng thái  $j$ , là

$$B = \left[ b_j(k) \right]_{1 \leq k \leq n}, 1 \leq j \leq m, \text{ trong đó } b_j(k) = P\left[O_t = v_k \mid q_t = s_j\right], 1 \leq k \leq n, 1 \leq j \leq m.$$

+ Ký hiệu:  $\vec{A} = \{A(k) : k = 1, 2, \dots\}$ . Khi đã xác định được tham số  $m, n$  thì HMM hoàn toàn xác định khi biết  $\Lambda = (A, B, \Pi)$  trong trường hợp thuần nhất và  $\hat{\Lambda} = (\hat{A}, B, \Pi)$  trong trường hợp không thuần nhất. Bởi vậy người ta thường dùng ký hiệu bộ ba  $\Lambda = (A, B, \Pi)$  (trường hợp thuần nhất) hoặc  $\hat{\Lambda} = (\hat{A}, B, \Pi)$  (trường hợp không thuần nhất) để ký hiệu HMM tương ứng.

Nghiên cứu HMM trong miền thời gian  $[1, T]$ ,  $T > 1$ ,  $T \in \mathbb{N}^+$ . Các thời điểm  $t$  được nói đến được hiểu là  $t \in [1, T], t \in \mathbb{N}^+$ . Các thời điểm được xét:  $1 - t_1 < t_2 < \dots < t_n - T$ , không mất tổng quát chúng ta có thể đồng nhất  $t_k = k, k = 1, 2, \dots, n$ . Mô hình HMM như vậy được gọi là HMM rời rạc.

$$\text{Với một dãy quan sát trong miền thời gian } [1, T]: O = O_1 O_2 \dots O_t \quad (3)$$

Chúng ta quan tâm tới hai bài toán cơ bản sau đây của HMM

• **Bài toán cơ bản thứ nhất:**

Cho dãy quan sát (3) và  $\Lambda$ . Hãy tính  $P(O \mid \Lambda)$

• **Bài toán cơ bản thứ hai:**

Cho dãy quan sát (3) và  $\Lambda$ . Hãy xác định dãy trạng thái  $Q = q_1 q_2 \dots q_t$  tối ưu (tính “tối ưu” hay còn gọi là “phù hợp nhất” được hiểu theo nghĩa cực đại xác suất).

Đây là bài toán xác định phần ẩn của mô hình HMM dựa trên dãy quan sát.

Trong nghiên cứu HMM, người ta còn quan tâm tới bài toán cơ bản thứ 3 là bài toán điều chỉnh HMM, liên quan đến học máy (machine learning) thường được ứng dụng trong lý thuyết nhận dạng.

Với các công trình được công bố cho đến thời điểm hiện tại về HMM (G. David Forney, 1973; Zoubin Ghahramani, 2001; Olivier Cappe, 2005), người ta đã đưa ra thuật toán “Tiền – Lùi” và thuật toán Viterbi để giải các bài toán cơ bản thứ nhất và thứ hai. Như đã nêu ở phần mở đầu: các thuật toán đó không áp dụng được cho HMM liên quan đến MTT, vì vậy ta đi xây dựng hai thuật toán: Thuật toán tiền và thuật toán Viterbi cải tiến đối với HMM không thuần nhất.

**3.2. Xây dựng thuật toán tiền và thuật toán Viterbi cải tiến đối với HMM không thuần nhất**

**3.2.1. Xây dựng thuật toán tiền giải bài toán cơ bản thứ nhất**

$$\text{Tại thời điểm } t = t_k \text{ bất kỳ, } t_k \in [1, T], \text{ với } \Lambda \text{ ta có dãy quan sát } O = O_1 O_2 \dots O_t \quad (4)$$

Công thức giải và thuật toán để giải bài toán cơ bản thứ nhất đối với dãy quan sát  $O = O_1 O_2 \dots O_t$  được trình bày qua bổ đề và thuật toán sau đây:

**Bổ đề 3.1.**

$$P(O \mid \Lambda) = \sum_{\forall (q_1, q_2, \dots, q_k)} \left\{ \prod_{s=1}^k a_{q_{s-1} q_s} (s-1) b_{q_s} (O_s) \right\}, \text{ trong đó ký hiệu hình thức: } a_{q_0 q_1} (0) = \pi_{q_1} \quad (5)$$

Để tính công thức (5) chúng ta thấy rằng nếu tính trực tiếp thì độ phức tạp của thuật toán có cấp của  $2tM^t$  phép toán. Trong HMM thuần nhất người ta đưa ra thuật toán tiền-lùi (Forward-Backward Algorithm) để tính công thức (5). Đối với HMM với mục tiêu áp dụng để giải bài toán MTT thì thuật toán đó không dùng được. Xây dựng thuật toán tiền (Forward Algorithm) để tính công thức (5) như sau.

• **Xây dựng thuật toán tiền**

Ký hiệu  $\alpha_\tau(i) = P(O_1 O_2 \dots O_\tau; q_\tau = S_i \mid \Lambda)$ ; nghĩa là  $\alpha_\tau(i)$  là xác suất của phần đầu của dãy quan sát cho đến thời điểm  $t_\tau$  và tại thời điểm  $t_\tau$  đó, trạng thái  $q_\tau = q_t = S_i, S_i \in S$ . Khi đó  $\alpha_\tau(i)$  được gọi là biến tiền.

Xác suất  $P(O \mid \Lambda)$  cho bởi công thức (5) được tính theo biến tiền  $\alpha_\tau(i)$  theo thủ tục quy nạp như sau:

1/ Bước khởi đầu:  $\alpha_1(i) = \pi_i b_i(O_1), 1 \leq i \leq m$

$$2/ \text{ Bước quy nạp: } \alpha_{\tau+1}(j) = \left[ \sum_{i=1}^M \alpha_{\tau}(i) a_{ij}(\tau) \right] \cdot b_j(O_{\tau+1})$$

$$\text{với } 1 \leq \tau \leq t-1, 1 \leq j \leq m$$

$$3/ \text{ Kết thúc: } P(O | \mathbb{A}) = \sum_{i=1}^m \alpha_i(i) = \sum_{i=1}^m \alpha_{t-1}(i)$$

### 3.2.2. Xây dựng thuật toán Viterbi cải tiến giải bài toán cơ bản thứ hai

Bài toán cơ bản thứ 2 đối với HMM mục đích là phát hiện ra phần ẩn của mô hình nghĩa là đi tìm dãy trạng thái hợp lý nhất, dãy trạng thái tối ưu tương ứng với dãy quan sát đã cho.

Vấn đề quan trọng đầu tiên là tiêu chuẩn thế nào là hợp lý nhất? Thế nào là tối ưu? Có hai dạng yêu cầu như sau:

**Dạng 1:** Cho dãy quan sát:  $O = O_1 O_2 \dots O_t$  sinh ra bởi HMM không thuần nhất  $\mathbb{A}$ . Hãy tìm trạng thái  $q_t = q_t^*$  tối ưu theo nghĩa cực đại xác suất

**Dạng 2:** Cho dãy quan sát:  $O = O_1 O_2 \dots O_t$  sinh ra bởi HMM không thuần nhất  $\mathbb{A}$ . Hãy tìm dãy trạng thái  $Q^* = q_1^* q_2^* \dots q_t^*$  của  $\mathbb{A}$  tối ưu theo nghĩa cực đại xác suất.

#### • Phương pháp tìm lời giải cho dạng 1

Đây là bài toán tìm trạng thái tối ưu riêng biệt  $q_t = q_t^*$  tại thời điểm hiện tại  $t$ .

$$\text{Chúng ta xây dựng biến: } \gamma_t(i) = P(q_t = S_i | O, \mathbb{A}) \quad (6)$$

$$\text{Để dàng biểu diễn } \gamma_t(i) \text{ qua biến tiến } \alpha_t(i) \text{ theo công thức: } \gamma_t(i) = \frac{\alpha_t(i)}{P(O | \mathbb{A})} \quad (7)$$

$$\text{Từ công thức (6) chúng ta thu được lời giải: } q_t^* = \arg \max_{1 \leq i \leq M} \gamma_t(i) \quad (8)$$

#### Thuật toán Viterbi cải tiến 1

Theo thuật toán tiến của mục 3.2.1. chúng ta dễ dàng dùng thuật toán tiến để thu được  $\gamma_t(i)$  thông qua công thức (7) và từ đó thu được  $q_t^*$  qua công thức (8).

#### • Thuật toán Viterbi cải tiến và lời giải của dạng 2

Để tìm ra dãy trạng thái tốt nhất  $Q^* = q_1^* q_2^* \dots q_t^*$  khi cho trước dãy quan sát  $O = O_1 O_2 \dots O_t$  của  $\mathbb{A}$ , bài báo đề xuất thuật toán sau đây và gọi là thuật toán Viterbi cải tiến 2 đối với HMM không thuần nhất. Sở dĩ gọi là “thuật toán Viterbi cải tiến” vì về mặt kỹ thuật khá tương đồng với thuật toán Viterbi đã được công bố đối với HMM thuần nhất, song nó chỉ sử dụng thuật toán tiến và biến tiến.

Chúng ta định nghĩa:

$$\delta_{\tau}(i) = \max_{q_1 q_2 \dots q_{\tau-1}} P(q_1 q_2 \dots q_{\tau-1} q_{\tau} = S_i; O_1 O_2 \dots O_{\tau} | \mathbb{A}) \quad (9)$$

Nghĩa là  $\delta_{\tau}(i)$  là xác suất lớn nhất dọc theo dãy trạng thái đến cho đến thời điểm  $\tau$  và kết thúc ở  $\tau$  tại trạng thái  $S_i$ . Lý luận tương tự thuật toán tiến ở mục 2.1, chúng ta có công thức quy nạp cho  $\delta_{\tau}(i)$  theo công thức sau:

$$\delta_{\tau}(i) = \max_{1 \leq k \leq m} \delta_{\tau-1}(k) \cdot a_{ki}(\tau-1) \cdot b_j(O_{\tau}) \quad (10)$$

Để tính ra được dãy trạng thái cần tìm trong quá trình qui nạp theo công thức (10) chúng ta giữ lại đối số (trạng thái) đạt cực đại trong thừa số đầu vế phải của (10) đối với mỗi  $\tau$  và  $j$ . Bởi vậy cùng với  $\delta_{\tau}(i)$ ,

chúng ta thực hiện quy nạp cùng với đại lượng  $\psi_{\tau}(j)$  như sau:

#### Thuật toán Viterbi cải tiến 2

$$1/ \text{ Bước khởi tạo: } \delta_1(i) = \pi_i b_i(O_1), \psi_1(i) = 0, 1 \leq i \leq m$$

2/ Bước quy nạp:

$$\delta_{\tau}(j) = \max_{1 \leq i \leq m} \delta_{\tau-1}(i) \cdot a_{ij}(\tau-1) \cdot b_j(O_{\tau}), 2 \leq \tau \leq t, 1 \leq j \leq m$$

$$\psi_{\tau}(j) = \arg \max_{1 \leq i \leq m} \delta_{\tau-1}(i) \cdot a_{ij}(\tau-1), 2 \leq \tau \leq t, 1 \leq j \leq m$$



3/ Kết thúc:  $P^* = \max_{1 \leq i \leq m} \delta_i(i)$  ;  $q_t^* = \arg \max_{1 \leq i \leq m} \delta_i(i)$

4/ Truy ngược:  $q_{\tau}^* = q_{\tau+1}^*(q_{\tau+1}^*), \tau = t-1, t-2, \dots, 1$ .

Kết thúc thuật toán chúng ta xác định được dãy trạng thái tối ưu:  $Q^* = q_1^* q_2^* \dots q_t^*$ .

#### 4. Ứng dụng HMM để giải bài toán MTT

Xét bài toán MTT đã được phát biểu trong mục 2.1. Chúng ta xây dựng HMM như sau:

1/ Tham số  $m$  và không gian trạng thái.

Đặt:  $m = M^* + 1$ , không gian trạng thái:  $S = S_0, S_1, \dots, S_{M^*}$ , trong đó,  $S_i =$  “Có đúng  $i$  mục tiêu trong miền  $\mathfrak{R}$  tại thời điểm quan tâm tương ứng”,  $i = 0, 1, \dots, M^*$ .

2/ Tham số  $n$  và không gian các giá trị quan sát.

Đặt  $n = N^* + 1$ , không gian các giá trị quan sát:  $V = v_0, v_1, \dots, v_{N^*}$ , trong đó,  $v_k =$  “Có đúng  $k$  giá trị quan sát tại thời điểm quan tâm tương ứng”,  $k = 0, 1, \dots, N^*$ .

3/ Phân phối xác suất chuyển trạng thái:  $A = [a_{ij}], 0 \leq i, j \leq M^*$ , trong đó

$$\begin{aligned} a_{ij} &= P[q_{t_k} = S_j | q_{t_{k-1}} = S_i] \\ &= D_1 \cdot \sum_{l=\max\{0, i-j\}}^i D_0 \times \frac{(\lambda_m)^i}{i!} e^{-\lambda_m} \times C_{M^*+l-i}^{j+l-i} \times C_i^l \times (1-p_m)^l \times p_m^{j-l-i} \end{aligned}$$

ở đây các hằng số chuẩn hóa  $D_0$  và  $D_1$  được tính theo công thức:

$$\begin{aligned} D_0 &= \left\{ \sum_{i=0}^{M^*} \frac{(\lambda_m)^i}{i!} e^{-\lambda_m} \right\}^{-1} \\ D_1 &= \left\{ \sum_{i=0}^{M^*} \sum_{l=\max\{0, i-j\}}^i D_0 \times \frac{(\lambda_m)^i}{i!} e^{-\lambda_m} \times C_{M^*+l-i}^{j+l-i} \times C_i^l \times (1-p_m)^l \times p_m^{j-l-i} \right\} \end{aligned}$$

4/ Phân phối xác suất của quan sát khi hệ thống ở trạng thái  $S_j$  tại thời điểm  $t$ .

$B = b_j(v_k), 0 \leq k \leq N^*, 0 \leq j \leq M^*$ , trong đó:

$$b_j(v_k) = P[O_t = v_k | q_t = S_j] = \begin{cases} 0 & \text{khi } k < j \\ D_2 \cdot \frac{(\lambda_m - \lambda_g)^k}{k!} e^{-(\lambda_m + \lambda_g)} & \text{khi } k \geq j \end{cases}$$

ở đây  $D_2$  là hằng số chuẩn hóa được tính theo công thức

$$D_2 = \left\{ \sum_{k=j}^{N^*} \frac{(\lambda_m + \lambda_g)^k}{k!} e^{-(\lambda_m + \lambda_g)} \right\}^{-1}$$

5/ Phân phối trạng thái ban đầu

$$\Pi = \{\pi_i\}, 0 \leq i \leq M^*, \text{ trong đó } \pi_i = P[q_1 = S_i] = D_0 \cdot \frac{(\lambda_m)^i}{i!} e^{-\lambda_m}$$

Như vậy chúng ta có HMM được xây dựng ứng với bài toán MTT trong mục 3.2. Chúng ta ký hiệu HMM này là  $\hat{A}_{MTT}$ .

Áp dụng thuật toán tiến và thuật toán Viterbi cải tiến được trình bày trong mục 2. cho  $\hat{A}_{MTT}$  với lưu ý là mô hình thuần nhất chỉ là trường hợp riêng của trường hợp không thuần nhất với  $A_k \equiv A, \forall k$ .

Khi đó, khi biết các giá trị  $n_{t_1}, n_{t_2}, \dots, n_{t_k} (n_{t_k} = n_t)$ , theo thuật toán chúng ta xác định được số mục tiêu tương ứng:  $m_{t_1}^*, m_{t_2}^*, \dots, m_{t_k}^* (m_{t_k}^* = m_t^*)$ .

## 5. Kết luận

Bài toán xác định số lượng mục tiêu của mô hình MTT không phân biệt loại mục tiêu là đối tượng được nghiên cứu trong bài báo này. Đây cũng là vấn đề thời sự và cấp bách được quan tâm nhiều trong những năm gần đây, bài báo đã trình bày 2 kết quả sau:

- Xây dựng hai thuật toán mới là: Thuật toán tiên và thuật toán Viterbi cải tiến đối với HMM không thuần nhất.

- Áp dụng các thuật toán được xây dựng đưa ra lời giải bài toán xác định số mục tiêu trong mô hình MTT không phân biệt loại mục tiêu.

## 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.

G.David Forney, 1973, *The Viterbi algorithm*, International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence, 61 (3): 268-278.

George Slade, 2013, *The Viterbi algorithm demysti*, [www.researchgate.net](http://www.researchgate.net).

Zoubin Ghahramani, 2001, *An Introduction to Hidden Markov Models and Bayesian Networks*, International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence, 15 (1): 9-42.

Olivier Cappe, Eric Moulines, and Tobias Ryden, 2005, *Inference in hidden Markov models*, Springer Series in Statistics. Springer, New York.

## ABSTRACT

### Build Forward algorithm for MTT using in Heterogeneous HMM

Nguyen Thi Hang\*

*Hanoi University of Mining and Geology*

In this paper, we use the Hidden Markov Model HMM (Hidden Markov Model) to identify the target in MTT. In the MTT only have observed information in the past until the present time, so the reversed variable does not exist and therefore the algorithm “Forward – Backward” cannot apply. We give the Forward Algorithm and the Modified Viterbi Algorithm and on the basis of the results that apply to solve the problem of targeting in MTT.

**Keywords:** Target; Multiple Target Tracking; Heterogeneous HMM; Forward variable; Forward Algorithm; Modified Viterbi Algorithm

## Ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái điện môi exciton trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide

Nguyễn Thị Hậu, Đỗ Thị Hồng Hải\*  
Trường Đại học Mở - Địa chất

---

### TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát sự hình thành trạng thái điện môi exciton thông qua việc khảo sát hàm cảm ứng exciton trong mô hình Falicov – Kimball mở rộng, khi thay đổi áp suất ngoài tác động lên hệ. Các thông số khảo sát được chọn phù hợp với trạng thái của hệ điện tử trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide. Chúng tôi sử dụng gần đúng Hartree-Fock để tính toán giải tích, sau đó thiết lập chương trình tính số để khảo sát hàm cảm ứng exciton tĩnh. Các kết quả khảo sát khẳng định vai trò của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái điện môi exciton trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide.

*Từ khóa:* Điện môi exciton; gần đúng Hartree-Fock; mô hình Falicov – Kimball mở rộng; Hàm cảm ứng exciton

---

### 1. Đặt vấn đề

Exciton được xem là giả hạt boson, hình thành do sự kết cặp của điện tử dải dẫn và lỗ trống dải hóa trị nhờ tương tác Coulomb, tồn tại trong điện môi, chất bán dẫn và một số chất lỏng. Khi mật độ đủ lớn và nhiệt độ đủ thấp, các exciton có thể ngưng tụ trong một trạng thái lượng tử và chuyển cấu hình của bán kim loại hoặc bán dẫn sang trạng thái điện môi tương ứng, gọi là trạng thái điện môi exciton (excitonic insulator – EI) (Mott, 1961). Cho đến nay những nghiên cứu về trạng thái điện môi exciton vẫn đang thu hút sự chú ý của các nhà khoa học trong cả lý thuyết và thực nghiệm. Về mặt lý thuyết, người ta thường sử dụng các mô hình hai dải năng lượng để khảo sát trạng thái EI, trong đó mô hình Falicov-Kimball mở rộng (Extended Falicov-Kimball model – EFKM) là mô hình được sử dụng nhiều nhất (Ihle và nnk, 2008; Phan Văn Nhâm và nnk, 2011; Zenker và nnk, 2010). Đây là mô hình mô tả tương tác giữa điện tử linh động  $c$  và điện tử định xứ  $f$  bởi tương tác Coulomb có tính tới nhảy nút của điện tử trên mức  $f$  và thừa nhận mỗi cặp điện tử  $c-f$  tương đương với một trạng thái exciton. Về mặt thực nghiệm, do trạng thái EI có thời gian sống rất ngắn so với thang giáng nhiệt, chỉ cỡ pico giây đến mili giây, nên việc tìm ra các hệ vật liệu mà exciton có thể tồn tại trong thời gian đủ lớn để đạt trạng thái ngưng tụ là hết sức cần thiết. Một trong những hệ vật liệu triển vọng để quan sát trạng thái EI là hợp chất đất hiếm chalcogenide (Neuenschwander và Wachter, 1990; Bucher và nnk, 1991; Wachter và nnk, 2004). Kim loại đất hiếm và hợp chất của chúng được sử dụng nhiều trong các thiết bị hàng ngày phục vụ đời sống của con người như nam châm, pin mặt trời, bộ nhớ máy tính.

Trong bài báo này, chúng tôi áp dụng gần đúng Hartree-Fock cho mô hình EFKM để khảo sát ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái EI trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide, thông qua việc khảo sát tính chất của hàm cảm ứng exciton tĩnh. Hàm cảm ứng exciton tĩnh thể hiện sự thăng giáng của exciton trong hệ, do đó sự tồn tại của trạng thái EI được thể hiện bởi sự phân kỳ của hàm cảm ứng exciton tĩnh. Trong các nghiên cứu trước đây, khi khảo sát hàm cảm ứng exciton tĩnh theo nhiệt độ và thể tương tác Coulomb, chúng tôi đã khẳng định trạng thái EI được hình thành tại vùng nhiệt độ thấp và trong khoảng giữa hai giá trị tới hạn của thể tương tác Coulomb (Đỗ Thị Hồng Hải và Nguyễn Thị Hậu, 2021; Nguyễn Thị Hậu và nnk, 2021). Với các kết quả đã nghiên cứu đó, trong bài báo này chúng tôi tiếp tục khảo sát sự phụ thuộc của hàm cảm ứng exciton tĩnh vào thể tương tác Coulomb tại nhiệt độ không khi thay đổi giá trị áp suất ngoài tác động lên hệ. Từ đó ta có thể đánh giá ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái EI trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide.

Bài báo được chia thành 4 phần. Trong phần tiếp theo của bài báo, chúng tôi trình bày phương pháp tính toán giải tích để tìm hàm cảm ứng exciton bằng việc áp dụng phương pháp gần đúng Hartree-Fock trong mô hình EFKM. Trên cơ sở kết quả tính toán giải tích, chúng tôi thiết lập chương trình tính số để tìm giá trị cụ thể của hàm cảm ứng exciton tĩnh. Các kết quả tính số và thảo luận được trình bày trong phần 3 của bài báo. Phần cuối cùng của bài báo, chúng tôi trình bày các kết luận.

\* Tác giả liên hệ

Email: dothihonghai@humg.edu.vn

## 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Mô hình Falicov-Kimball nguyên gốc là mô hình mô tả tương tác giữa điện tử linh động  $c$  và điện tử định xứ  $f$  bởi tương tác Coulomb (Falicov và Kimball, 1969; Ramirez và nnk, 1970), thường được dùng rộng rãi trong nghiên cứu chuyên pha kim loại – điện môi. Còn mô hình EFKM là mô hình có tính tới nhảy nút của điện tử trên mức  $f$  với Hamiltonian được biểu diễn trong không gian xung lượng như sau:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \quad (1)$$

trong đó:  $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(c_{\mathbf{k}})$  và  $f_{\mathbf{k}}^{\dagger}(f_{\mathbf{k}})$  tương ứng là toán tử sinh (hủy) của các điện tử  $c$  và điện tử  $f$  không spin mang xung lượng  $\mathbf{k}$ , chúng mô tả năng lượng của hệ điện tử ở dải dẫn và dải hóa trị khi không tương tác.  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{c(f)}$  là các năng lượng kích thích điện tử  $c$  và  $f$  được cho bởi:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{c(f)} = \varepsilon^{c(f)} - t^{c(f)} \gamma_{\mathbf{k}} - \mu \quad (2)$$

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  $c, f$ . Trong mạng vuông hai chiều,  $\gamma_{\mathbf{k}} = 2(\cos k_x + \cos k_y)$  là bước nhảy trong mạng tinh thể và  $\mu$  là thế hóa học.

Số hạng cuối cùng trong phương trình (1) mô tả tương tác Coulomb giữa điện tử  $c$  trên dải dẫn và điện tử  $f$  ở dải hóa trị với cường độ thể tương tác Coulomb là  $U$ , trong đó  $N$  là số nút mạng tinh thể. Để giải Hamiltonian (1) chúng tôi áp dụng phương pháp gần đúng Hartree-Fock bằng việc giới thiệu toán tử thăng giáng  $\delta A = A - \langle A \rangle$ , sau đó viết lại phần toán tử thể hiện tương tác Coulomb trong phương trình (1) dưới dạng sau:

$$c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} = [\langle f_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \rangle c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} + \langle c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} \rangle f_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}}] + [\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \rangle f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} + \langle f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} \rangle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}}] + [\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \rangle \langle f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} \rangle \langle f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \rangle] \quad (3)$$

Bỏ qua những hằng số xuất hiện từ phương trình (3) và thay (3) vào (1) chúng tôi thu được Hamiltonian trong gần đúng Hartree-Fock như sau:

$$\mathcal{H}_{HF} = \sum_{\mathbf{k}} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} + \Lambda \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \quad (4)$$

với  $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^c$  và  $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f$  là các năng lượng tán sắc tái chuẩn hóa khi có đóng góp của độ dịch Hartree có dạng:

$$\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{c(f)} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{c(f)} + U n^{f(c)} \quad (5)$$

trong đó:  $n^f$  và  $n^c$  tương ứng là mật độ điện tử  $f$  và mật độ điện tử  $c$  được xác định bởi hàm phân bố Fermi-Dirac  $f^F(\varepsilon) = \frac{1}{1+e^{\beta\varepsilon}}$  như sau:

$$n^f = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f^F(\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f) \quad (6)$$

$$n^c = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f^F(\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^c) \quad (7)$$

với  $\beta = 1/T$  là nghịch đảo của nhiệt độ.

Trong phương trình (4),  $\Lambda$  biểu diễn trạng thái liên kết hiệu dụng của cặp điện tử  $c$ - $f$ , và được xem là tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton được xác định bởi:

$$\Lambda = -\frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \rangle \quad (8)$$

Việc nghiên cứu trạng thái EI thông qua tính chất của tham số trật tự đã được chúng tôi khảo sát chi tiết trong các nghiên cứu trước (Đỗ Thị Hồng Hải và nnk, 2017; Đỗ Thị Hồng Hải và nnk, 2018; Đỗ Thị Hồng Hải và Phan Văn Nhâm, 2018; Đỗ Thị Hồng Hải và Phan Văn Nhâm, 2018; Đỗ Thị Hồng Hải và nnk, 2019). Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát sự hình thành trạng thái EI trong hệ thông qua phân tích tính chất của hàm cảm ứng exciton tĩnh. Hàm cảm ứng exciton trong không gian xung lượng được viết dưới dạng sau:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle \langle f_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle_{\omega} \quad (9)$$

Để tính hàm cảm ứng exciton, chúng tôi sử dụng Hamiltonian trong phương trình (1) viết phương trình chuyển động cho hàm Green hai hạt dưới dạng

$$\omega \langle \langle f_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle_{\omega} = \langle [f_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}'}] \rangle + \langle \langle [f_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; \mathcal{H}]; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle_{\omega} \quad (10)$$

Thay Hamiltonian trong phương trình (1) vào (10) ta được

$$\begin{aligned}
& \omega \langle \langle f_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ f_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle_{(\omega)} \\
&= \langle \langle [f_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ f_{\mathbf{k}'}] \rangle \rangle \\
&+ \langle \langle \left( \sum_{\mathbf{k}_1} [f_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; \varepsilon_{\mathbf{k}_1}^c c_{\mathbf{k}_1}^+ c_{\mathbf{k}_1}] + \sum_{\mathbf{k}_1} [f_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; \varepsilon_{\mathbf{k}_1}^f f_{\mathbf{k}_1}^+ f_{\mathbf{k}_1}] \right. \\
&\left. + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1} [f_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}_1}^+ c_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}_1}^+ f_{\mathbf{k}_2}] \right) ; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ f_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle_{(\omega)} \quad (11)
\end{aligned}$$

Sử dụng gần đúng pha ngẫu nhiên để tính toán, phương trình (11) được viết lại thành:

$$\begin{aligned}
& (\omega - \omega_{\mathbf{k}}^{cf}(\mathbf{q})) \langle \langle f_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ f_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle_{(\omega)} = (\langle n_{\mathbf{k}}^f \rangle - \langle n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c \rangle) \\
& - \frac{U}{N} (\langle n_{\mathbf{k}}^f \rangle - \langle n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c \rangle) \sum_{\mathbf{k}_2} \langle \langle f_{\mathbf{k}_2}^+ c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}}; c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+ f_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle_{(\omega)} \quad (12)
\end{aligned}$$

trong đó  $\omega_{\mathbf{k}}^{cf}(\mathbf{q}) = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c - \varepsilon_{\mathbf{k}}^f$ , với  $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c$  và  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^f$  được xác định trong phương trình (5),  $\langle n_{\mathbf{k}}^f \rangle = \langle f_{\mathbf{k}}^+ f_{\mathbf{k}} \rangle$  và  $\langle n_{\mathbf{k}}^c \rangle = \langle c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} \rangle$  được xác định trong phương trình (6) và (7)

Lấy tổng hai vế phương trình (12) theo  $\mathbf{k}$  và thay tổng  $\mathbf{k}$  với  $\mathbf{k}_2$ , chúng tôi thu được hàm cảm ứng exciton

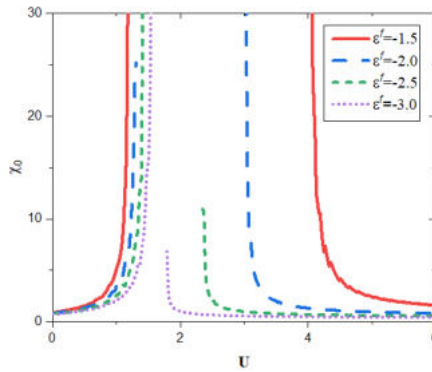
$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle n_{\mathbf{k}}^f \rangle - \langle n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c \rangle}{\omega - \omega_{\mathbf{k}}^{cf}(\mathbf{q})}}{1 + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle n_{\mathbf{k}}^f \rangle - \langle n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^c \rangle}{\omega - \omega_{\mathbf{k}}^{cf}(\mathbf{q})}} \quad (13)$$

### 3. Kết quả và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả tính số để thảo luận ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái EI trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide thông qua mô hình Falicov–Kimball mở rộng. Ở đây, chúng tôi chỉ xét hàm cảm ứng exciton ứng exciton với  $\omega \rightarrow 0$  hay còn gọi là hàm cảm ứng exciton tĩnh, và chỉ xét các exciton có xung lượng  $\mathbf{q} = 0$  tham gia vào hình thành pha EI. Tức là chúng tôi chỉ nghiên cứu sự hình thành trạng thái EI trong hệ thông qua xem xét tính chất của hàm cảm ứng exciton tĩnh  $\chi_0 = \chi(\mathbf{0}, 0)$ .

Dựa trên kết quả tính toán giải tích ở phần 2, chúng tôi thiết lập chương trình tính số để giải tự hợp xác định các giá trị kì vọng, từ đó tính được hàm cảm ứng exciton tĩnh từ phương trình (13). Trong bài báo này, chúng tôi chọn hệ đơn vị tự nhiên với  $\hbar = c = k_B = 1$  và tính toán cho hệ hai chiều gồm  $N = 500 \times 500$  nút mạng, đồng thời chúng tôi chọn  $t^c = 1$  là đơn vị của năng lượng, còn  $t^f = 0.2$  để phù hợp với trạng thái của hệ điện tử trong hợp chất đất hiếm chalcogenide.

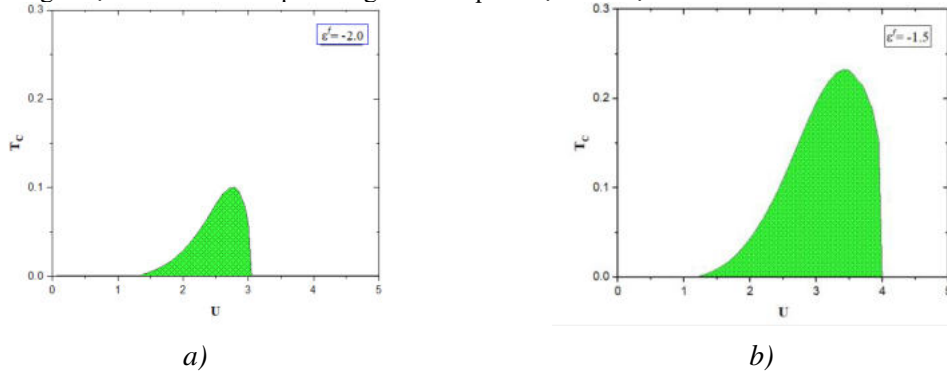
Trong các nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã khẳng định trạng thái điện môi exciton chỉ được hình thành ở nhiệt độ thấp trong khoảng giữa hai giá trị tới hạn của thế tương tác Coulomb khi áp suất ngoài đủ lớn (Đỗ Thị Hồng Hải và Nguyễn Thị Hậu, 2021; Nguyễn Thị Hậu và nnk, 2021). Do đó, trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục khảo sát hàm cảm ứng exciton tĩnh theo thế tương tác Coulomb ứng với các giá trị khác nhau của năng lượng tại nút  $\varepsilon^f$  của điện tử  $f$  trong trạng thái cơ bản tức là tại nhiệt độ  $T = 0$ . Trong bài toán này, chúng tôi chọn  $\varepsilon^c = 0$ , do đó thay đổi  $\varepsilon^f$  tức là thay đổi mức độ xen phủ giữa hai dải năng lượng của điện tử  $c$  và điện tử  $f$ , thể hiện sự thay đổi của áp suất ngoài tác động lên hệ, kết quả được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Khảo sát hàm cảm ứng exciton tĩnh  $\chi_0$  theo  $U$  khi thay đổi giá trị  $\varepsilon^f$  tại  $T = 0$

Hình 1 cho thấy, trong trạng thái cơ bản, tại mỗi giá trị  $\epsilon^f$  xác định, hàm cảm ứng exciton tĩnh phân kì tại hai giá trị tới hạn của thế tương tác Coulomb  $U_{c1}$  và  $U_{c2}$ . Điều này một lần nữa khẳng định trạng thái EI chỉ được hình thành trong khoảng giữa hai giá trị của thế tương tác Coulomb  $U_{c1}$  và  $U_{c2}$ . Điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã công bố trước đây của chúng tôi (Đỗ Thị Hồng Hải và Nguyễn Thị Hậu, 2021; Nguyễn Thị Hậu và nnk, 2021). Khi  $U < U_{c1}$ , hệ trong pha bán kim loại. Tăng  $U$  đủ lớn sao cho  $U \geq U_{c1}$ , tương tác Coulomb đủ lớn để có thể tạo ra sự kết cặp điện tử  $c-f$ , do đó trạng thái EI được hình thành. Khi  $U$  tăng làm tăng khả năng kết cặp điện tử  $c-f$ , và do đó hệ ổn định trong trạng thái EI khi  $U_{c1} \leq U \leq U_{c2}$ . Tuy nhiên,  $U$  tăng đồng thời cũng làm tăng sự chia tách giữa dải dẫn và dải hóa trị do đó hệ chuyển sang trạng thái bán dẫn khi  $U > U_{c2}$ . Khi tăng giá trị của  $\epsilon^f$  thì  $U_{c2}$  tăng mạnh trong khi  $U_{c1}$  giảm, hay nói cách khác là vùng ngưng tụ exciton được mở rộng, điều này có thể giải thích theo cấu trúc vùng năng lượng. Thật vậy, khi  $\epsilon^f$  tăng, sự xen phủ giữa các dải  $c$  và dải  $f$  tăng lên làm tăng cường khả năng ghép cặp điện tử  $c-f$  hình thành trạng thái kết hợp của exciton nên vùng bán kim loại và bán dẫn bị thu hẹp lại, do đó vùng ngưng tụ exciton được mở rộng.

Để thấy rõ hơn điều này, chúng tôi tiếp tục biểu thị giản đồ pha trạng thái EI trong mặt phẳng ( $U$ - $T_c$ ) ứng với hai giá trị khác nhau của áp suất ngoài. Kết quả được thể hiện trên Hình 2



Hình 2: Giản đồ pha trạng thái EI trong mặt phẳng ( $U$ - $T_c$ ) ứng với hai giá trị khác nhau của  $\epsilon^f$

Kết quả trên Hình 2 cho thấy, với giá trị áp suất ngoài chúng tôi chọn đủ lớn, hệ tồn tại ở trạng thái EI trong vùng nhiệt độ thấp dưới  $T_c$  và trong khoảng giữa hai giá trị tới hạn của cường độ thế tương tác Coulomb  $U_{c1}$  và  $U_{c2}$ . Vùng ngưng tụ thu hẹp lại khi nhiệt độ tăng, do năng lượng nhiệt lớn làm phá hủy một phần trạng thái liên kết của điện tử-lỗ trống hình thành exciton. Trạng thái liên kết của điện tử-lỗ trống bị phá hủy hoàn toàn ở nhiệt độ cao, khi đó hệ tồn tại trong trạng thái plasma của điện tử và lỗ trống không liên kết. Trên Hình 2a, trong miền giới hạn của thế tương tác Coulomb ( $U < 2.5$ ), nhiệt độ chuyển pha trạng thái EI tăng khi tương tác Coulomb tăng từ  $U_{c1}$ . Ngược lại, trong giới hạn của thế tương tác Coulomb lớn ( $U > 2.5$ ), nhiệt độ chuyển pha trạng thái EI giảm khi thế tương tác Coulomb tăng. So sánh kết quả giữa Hình 2a và 2b, chúng tôi thấy khi  $\epsilon^f$  tăng, nhiệt độ chuyển pha trạng thái EI tăng, giá trị tới hạn của thế năng tương tác Coulomb  $U_{c1}$  giảm trong khi  $U_{c2}$  tăng, do đó vùng ngưng tụ được mở rộng. Thật vậy, năng lượng tại nút của điện tử  $f$  tăng đồng nghĩa với áp suất ngoài tác động lên hệ tăng, làm tăng mức độ xen phủ của dải  $c$  và dải  $f$ , dẫn tới tăng khả năng kết cặp của điện tử  $c-f$  hình thành exciton. Do đó nhiệt độ chuyển pha trạng thái EI tăng lên và vùng ngưng tụ được mở rộng.

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của áp suất ngoài lên chuyển pha trạng thái EI trên giản đồ pha Hình 1 và Hình 2 hoàn toàn phù hợp với quan sát thực nghiệm trên các vật liệu đất hiếm chalcogenide  $TmSe_{0.45}Te_{0.55}$  và  $Sm_{0.90}La_{0.10}S$  (Neuenschwander và Wachter, 1990; Wachter và nnk, 2004; Wachter, 2018). Ở áp suất đủ lớn, các dải  $4f$  và  $5d$  xen phủ nhau, các điện tử ở dải  $4f$  được kích thích lên vùng dẫn  $5d$ , do đó các điện tử ở vùng dẫn  $5d$  có thể kết cặp với lỗ trống của vùng  $4f$  để tạo thành exciton và trạng thái EI có thể được hình thành nếu nhiệt độ đủ thấp. Bên cạnh đó, số liệu thực nghiệm trên các vật liệu  $Sm_{1-x}La_xS$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.35$ ) và  $Sm_{1-y}Tm_yS$  ( $y = 0.10, 0.15$ ) (Jung và Wachter, 1997) cũng cho thấy khe năng lượng được mở rộng khi áp suất ngoài tăng, thể hiện sự mở rộng của vùng ngưng tụ exciton.

#### 4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của áp suất ngoài lên trạng thái điện môi exciton trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide thông qua khảo sát hàm cảm ứng exciton tĩnh trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng. Sau khi tính toán giải tích được hệ các phương trình tự hợp chứa các tham số của mô hình và hàm cảm ứng exciton, chúng tôi đã thiết lập chương trình tính số để khảo sát sự phụ thuộc của hàm cảm ứng exciton tĩnh theo thế tương tác Coulomb khi thay đổi áp suất ngoài tác động lên hệ. Các kết quả tính số cho thấy tại nhiệt độ  $T = 0$  ứng với mỗi giá trị của năng lượng tại nút  $\epsilon^f$  của điện tử  $f$  xác định, hàm cảm ứng exciton tĩnh phân kì tại hai giá trị tới hạn của thế tương tác Coulomb. Khi tăng giá

trị của  $\epsilon^f$ , tức tăng áp suất ngoài tác động lên hệ thì nhiệt độ chuyển pha trạng thái EI tăng lên và miền giới hạn của thể tương tác Coulomb mở rộng thể hiện vùng ngưng tụ exciton được mở rộng. Các kết quả của bài báo cung cấp thêm cho chúng ta cơ sở về ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái điện môi exciton. Trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ khảo sát chi tiết hơn khi tính tới ảnh hưởng của tương tác điện tử - phonon trong mô hình.

#### Tài liệu tham khảo

- B. Bucher, P. Steiner, and P. Wachter, 1991. *Excitonic insulator phase in  $TmSe_{0.45}Te_{0.55}$* , Physical Review Letters, 67: 2717-2727.
- Đỗ Thị Hồng Hải, Bùi Đình Hội and Phan Văn Nhâm, 2017. *Phonon effects in the excitonic condensation induced in the extended Falicov-Kimball model*, Europhysics Letters, 119: 47003.
- Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Hữu Nha and Phan Văn Nhâm, 2019. *Thermal Fluctuations in the Phase Structure of the Excitonic Insulator Charge Density Wave State in the Extended Falicov-Kimball Model*, Journal of Electronic Materials, 48: 2677-2684.
- Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Thị Hậu, 2021. *Phase Diagrams of the Excitonic Insulator State: Analyzing the Excitonic Susceptibility*. Journal of the Polish Mineral Engineering Society, 1: 199-206.
- Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Thị Hậu, Hồ Quỳnh Anh, 2018. *Ảnh hưởng của nhiệt độ lên trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có xét đến tương tác điện tử - phonon*, Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ Quân sự, Số Đặc san CBES2, 204-209.
- Đỗ Thị Hồng Hải và Phan Văn Nhâm, 2018. *Tính chất hàm phổ trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon: Sự hình thành trạng thái điện môi exciton*, Tạp chí Khoa học - Công nghệ, Đại học Duy Tân, 6: 89-94.
- Đỗ Thị Hồng Hải và Phan Văn Nhâm, 2018. *Giản đồ pha trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon*, Tạp chí Khoa học - Công nghệ, Đại học Duy Tân, 6: 95-100.
- L. M. Falicov and J. C. Kimball, 1969. *Simple model for semiconductor-metal transitions:  $SrB_6$  and transition-metal oxides*, Physical Review Letters, 22: 997.
- A. Jung, P. Wachter, 1997. *Pressure-driven metal-insulator transition in La- and Tm doped  $SrS$  by exciton condensation*, Physica B, 230-232: 725-726.
- 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*, Physical Review B, 78: 193103.
- N. F. Mott, 1961. *The transition to the metallic state*, Philosophical Magazine, 6: 287-309.
- J. Neuschwander and P. Wachter, 1990. *Pressure-driven semiconductor-metal transition in intermediate-valence  $TmSe_{1-x}Te_x$  and the concept of an excitonic insulator*, Physical Review B, 41: 12693.
- Nguyễn Thị Hậu, Lê Tiến Hà, Đỗ Thị Hồng Hải, 2021. *Ảnh hưởng của độ linh động của điện tử lên trạng thái điện môi exciton trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide*, TNU Journal of Science and Technology, 226: 150-157.
- Phan Văn Nhâm, H. Fehske, and K. W. Becker, 2011. *Excitonic resonances in the 2D extended Falicov-Kimball model*, Europhysics Letter, 95: 17006.
- R. Ramirez, L. M. Falicov, and J. C. Kimball, 1970. *Metal-insulator transitions: A simple theoretical model*. Physical Review B, 2: 3383.
- P. Wachter, B. Bucher, and J. Malar, 2004. *Possibility of a superfluid phase in a Bose condensed excitonic state*, Physical Review B, 69: 094502.
- P. Wachter, 2018. *Exciton Condensation and Superfluidity in  $TmSe_{0.45}Te_{0.55}$* , Advances in Materials Physics and Chemistry, 8: 120-142.
- 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*, Physical Review B, 81: 115122.

#### ABSTRACT

### Effects of the external pressure on the excitonic insulator state in rare-earth chalcogenides

Nguyen Thi Hau, Do Thi Hong Hai\*

Hanoi University of Mining and Geology

In this paper, we have considered effects of the external pressure on the excitonic insulator state via analyzing the static excitonic susceptibility function in the extended Falicov-Kimball model. By applying

the Hartree-Fock approximation, we have obtained the excitonic susceptibility function of the model. Basing on the analytical calculation, we have set up a numerical calculation program to investigate the static excitonic susceptibility function where the parameters are chosen in accordance with the situation of the electron system in rare-earth chalcogenides. Our results confirm the effect of the external pressure on the formation of the excitonic insulator state in rare-earth chalcogenide.

*Keywords:* Excitonic insulator, Hartree-Fock approximation, The extended Falicov–Kimball model, Excitonic susceptibility



## Mối quan hệ giữa Glucocorticoid và tế bào tự diệt NK

Vũ Thị Minh Hồng\*, Phạm Tiến Dũng  
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

### TÓM TẮT

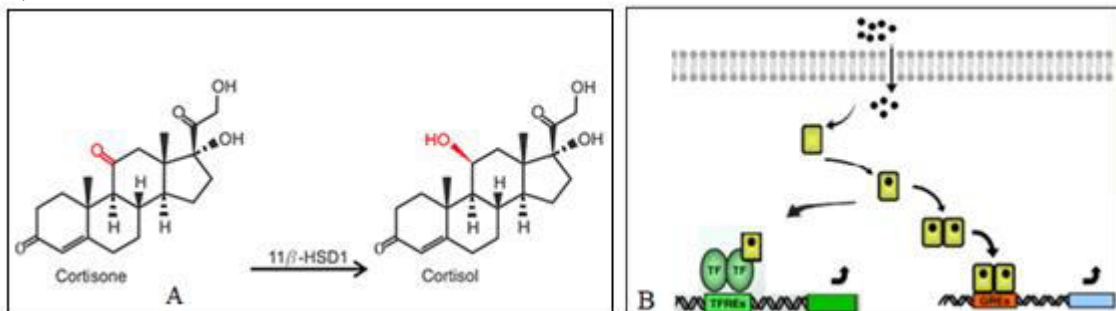
Theo Quyết định QĐ-4689/QĐ-BYT Hướng dẫn chẩn đoán và điều trị COVID-19 ngày 6/10/2021, thì corticoid (Dexamethason hoặc methylprednisolon) được chỉ định điều trị với các bệnh nhân trung bình, nặng và nguy kịch hay điều trị chống cơn bão cytokine. Corticoid hay glucocorticoid (GC) có tác dụng ức chế các quá trình kích hoạt tế bào miễn dịch và sản xuất cytokine. Bài báo này sẽ phân tích các nghiên cứu liên quan tới vai trò của glucocorticoid với tế bào tự diệt NK và hệ thống miễn dịch.

*Từ khóa:* Glucocorticoid, hệ thống miễn dịch, tế bào tự diệt NK

### 1. Tổng quan về Glucocorticoid

Glucocorticoid nội sinh (GC) là một nhóm các hormone steroid điều chỉnh một loạt các chức năng tim mạch, chuyển hóa, cân bằng nội môi và miễn dịch. GC có vai trò kiểm soát tăng cường miễn dịch (chống viêm), chống dị ứng, chống stress của cơ thể, giúp ngăn chặn việc sản xuất các cytokine gây viêm và gây ra quá trình chết (apoptosis) của các tế bào lympho. Hormone glucocorticoid của vỏ thượng thận được tổng hợp và tiết ra dưới sự kiểm soát của tuyến thượng thận, tuyến yên trước và vùng dưới đồi bao gồm một mạch tự điều hòa được gọi là trục dưới đồi - tuyến yên - tuyến thượng thận (HPA). Hormone giải phóng corticotropin (CRH) từ vùng dưới đồi, hormone kích thích thúc đẩy giải phóng hormone adrenocorticotropic (ACTH) từ tuyến yên trước, và kích thích tổng hợp glucocorticoid (chủ yếu là cortisol) trong lớp bó (*zona fasciculata*) của vỏ thượng thận (Coutinho và Chapman, 2011; Cain và Cidlowski, 2017; Smith và Cidlowski, 2010; Ronchetti và nnk, 2018).

GC được giải phóng từ tuyến thượng thận theo nhịp sinh học và đạt cao nhất vào buổi sáng, sẽ được liên kết và vận chuyển bởi các protein huyết tương đến tế bào đích. Các GC tự do khuếch tán qua màng tế bào, với các GC có hoạt tính sinh học sẽ liên kết với các thụ thể glucocorticoid trong tế bào chất, sau đó dime hóa và chuyển vị vào nhân, tại đây chúng liên kết với các yếu tố đáp ứng glucocorticoid (GRE) và hình thành các phức hợp điều hòa phiên mã. Sau đó, GC ngăn chặn sự biểu hiện của các gen gây viêm bằng cách ức chế enzyme histone acetyltransferase và kích hoạt enzyme histone deacetylase (Shakhar và Blumenfeld, 2003).



Hình 1. A. Chuyển hóa GC không hoạt động thành GC hoạt động.

B. Hoạt động phức hợp hormone GC - thụ thể

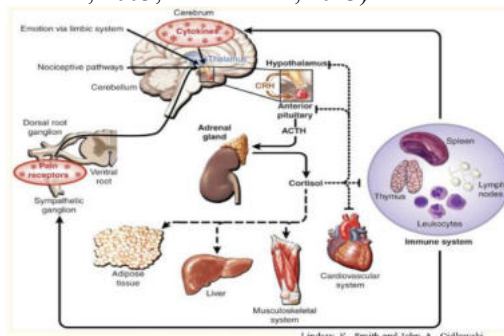
Glucocorticoid thúc đẩy biểu hiện các protein chống viêm như lipocortin-1, interleukin-10, chất đối kháng thụ thể interleukin-1 và endopeptidase, biến đổi và ức chế các yếu tố phiên mã yếu tố nhân  $\kappa$ B (I $\kappa$ B), protein GILZ và MAPK-1. Đồng thời, GC cũng kích thích miễn dịch tiền viêm bằng cách tăng phiên mã của các thụ thể chemokine (CCR1 và 2), các thành phần bổ thể (C1q, C3 và C5), các thụ thể bổ thể (C3aR1, CR2 và C5aR1), interferon  $\gamma$  thụ thể (IFN $\gamma$ RI và II), thụ thể interleukin (IL1R1 và IL8R), Toll 2 và 4, thrombospondin 1, 2 và 4. GC ức chế các enzyme phospholipase A2, phospholipase C từ đó ngăn chặn giải

\* Tác giả liên hệ

Email: vuthiminhhong@humg.edu.vn

phóng chất trung gian hóa học như prostaglandin, leucotrien, histamin, serotonin...là nguyên nhân gây viêm, dị ứng, hen,... (Ronchetti và nnk, 2018; Shakhar và Blumenfeld, 2003; Skor và nnk, 2013).

Tóm lại, GC ức chế sự biểu hiện của nhiều gen gây viêm (từ đó ức chế biểu hiện của các cytokine, enzyme, thụ thể và các phân tử kết dính), ức chế giải phóng các chất trung gian hoá học (như histamine, prostaglandin, leucotrien, enzyme...) là những chất tạo nên hiện tượng viêm, xuất huyết, rối loạn trao đổi chất, nhiễm trùng, ... đồng thời GC kích thích tổng hợp và giải phóng các protein kháng viêm. Có thể thấy, GC liên kết hệ thống nội tiết và đảm bảo chức năng chính xác của các hiện tượng bệnh lý trong quá trình sửa chữa, tái tạo mô và loại bỏ tác nhân gây bệnh thông qua 2 con đường liên quan và không liên quan đến gen.



Hình 2. Tác dụng của glucocorticoid trong các mô đáp ứng [Smith và Cidlowski, 2010]

## 2. Ảnh hưởng của glucocorticoid đối với hệ thống miễn dịch

Hệ thống miễn dịch của chúng ta được chia hai thành phần chính: Miễn dịch bẩm sinh và miễn dịch thích ứng. Đại diện cho tuyến phòng thủ đầu tiên là hàng rào vật lý và hóa học gồm da, giác mạc và niêm mạc đường hô hấp, đường tiêu hóa và tiết niệu sinh dục. Tiếp theo là các tế bào không chuyên nhận ra những kẻ xâm lược và tiêu diệt chúng bằng cách thực bào hoặc giải phóng các chất độc hại. Tuyến phòng thủ thứ 2 - miễn dịch thích ứng - bao gồm các tế bào lympho B và T. Trong khi nhóm trước chịu trách nhiệm bắt giữ, trình diện và nhận diện thì nhóm sau có thể sản xuất kháng thể, biệt hóa và có khả năng gây độc tế bào. Hai tuyến phòng thủ được liên kết bởi cytokine và tương tác tế bào.

Khi các kháng nguyên bị các tế bào trình diện kháng nguyên bắt giữ đó là các tế bào như tế bào đuôi gai, các đại thực bào. Các tế bào tua gai (Dendritic) được kích hoạt di chuyển đến các hạch bạch huyết nơi chúng tương tác với các tế bào T trình nguyên để hướng dẫn phản ứng miễn dịch thích ứng là một bước quan trọng để phát triển khả năng miễn dịch. Ức chế sự trưởng thành và chức năng của tế bào tua gai có liên quan đến tác dụng ức chế miễn dịch của glucocorticoid. Glucocorticoid ngăn chặn hoạt động của tế bào đuôi gai và chuyển chúng thành "tế bào đuôi gai dung nạp" - tế bào gây ra trạng thái phản ứng kém trong tế bào T và gây ra sự hình thành tế bào T điều hòa ( $T_{reg}$ ). Tế bào T điều hòa ( $T_{reg}$ ) ngăn chặn hoặc hạn chế sự hoạt hóa của tế bào T, gây sự mất cân bằng nội môi dẫn đến các bệnh tự miễn dịch. Sự kích thích tế bào T với sự có mặt của glucocorticoid gây ra các quần thể tế bào T CD4 (+) và CD8 sản xuất cytokine IL-10 chống viêm cao, nhưng làm giảm đáng kể lượng IL-4 và IL-5 gây bệnh. Bạch cầu đơn nhân và đại thực bào cũng là một phần trong hệ thống miễn dịch bẩm sinh. Trong quá trình bảo vệ cơ thể, chúng tạo ra các chất trung gian gây viêm đồng thời cũng điều chỉnh các phản ứng miễn dịch (bẩm sinh và thích ứng) sản xuất các cytokine chống viêm và loại bỏ các mầm bệnh gây viêm, mảnh vỡ tế bào và apoptotic. Các đại thực bào (Macrophage) tham gia vào tất cả các bước của quá trình bảo vệ cơ thể, từ tiếp xúc với mầm bệnh, tạo các cytokine tiền viêm cho tới phát triển phản ứng kháng khuẩn hay sửa chữa mô sau tổn thương. Các phiên mã của GC can thiệp vào các chức năng của đại thực bào bằng cách điều chỉnh sản xuất các chất trung gian như cytokine, chất trung gian có nguồn gốc từ phospholipid, protease, chất chuyển hóa oxy. Glucocorticoid làm tăng khả năng thực bào của đại thực bào đối với sự thực bào của các tế bào apoptotic [Richards và nnk, 2000].

Chu kỳ sinh học của sự bài tiết GC kiểm soát các dao động hàng ngày của sự phân bố và phản ứng của tế bào T, do đó hỗ trợ duy trì tế bào T và bảo vệ miễn dịch hiệu quả chống lại nhiễm trùng. Chúng cũng có thể tăng cường sự phát triển của các tế bào T trợ giúp. GC làm giảm sản xuất, sự di cư và hoạt động của các tế bào T. Tác động trực tiếp của GC lên tế bào T là ngăn chặn sự hoạt hóa của NFAT và NFκB trong tế bào T, phiên mã của GC (GILZ) làm thay đổi tỷ lệ tế bào T CD4 / CD8. Hơn nữa, GC phân cực tế bào T hướng tới các tế bào Th2, Treg và Th9 và ức chế sự biệt hóa vào ô Th1 và Th17 [Tsitoura, Rothman, 2004; Petrillo và nnk, 2014].

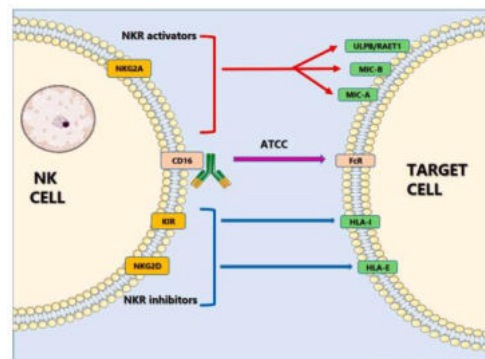
Khả năng miễn dịch bẩm sinh là tuyến phòng thủ đầu tiên của cơ thể và tương đối không đặc hiệu. Các nghiên cứu biểu hiện trên toàn bộ gen đã nhận mạnh rằng GCs tăng cường biểu hiện gen thúc đẩy khả năng miễn dịch bẩm sinh, bao gồm PRR, thụ thể cytokine và các thành phần hệ thống bổ thể. Một số báo cáo đã chỉ ra rằng GR có khả năng tăng cường hoạt động của các tế bào B sản xuất Th2, Th17 và immunoglobulin. Glucocorticoids can thiệp vào chức năng tế bào miễn dịch và ngăn chặn việc sản xuất và hoạt động của các yếu tố thể dịch liên quan đồng thời ức chế sự lưu thông của bạch cầu. Các glucocorticoid có khả năng tạo ra quá trình tự chết rụng trong tế bào lympho, GC tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong điều trị các khối u ác tính huyết học. Từ đó có thể thấy, GC nội sinh đóng vai trò vô cùng quan trọng đối

với hệ thống miễn dịch thích ứng và miễn dịch bẩm sinh [Ronchetti và nnk, 2018]. Khi nồng độ GC thấp sẽ thúc đẩy phản ứng miễn dịch bẩm sinh, khi GC cao - gây ra bởi căng thẳng hoặc liều lượng được lý sẽ ngăn chặn phản ứng miễn dịch thông qua ức chế các thụ thể miễn dịch [Coutinho và Chapman, 2011].

### 3. Vai trò của glucocorticoid trong tế bào tiêu diệt tự nhiên

#### 3.1. Sự biệt hóa tế bào sát thủ tự nhiên

Tế bào Sát thủ tự nhiên (Natural Killer cell - NK) là một bạch huyết bào trong hệ miễn dịch tự nhiên, cùng họ với tế bào T và B, là tế bào Lympho bẩm sinh (ILCs) nhóm I. Tế bào NK phản ứng rất nhanh với nhiều bệnh lý, có thể tiêu diệt tế bào khối u như tế bào T gây độc mà không cần mồi (tế bào trình diện kháng nguyên). Các cytokine do tế bào NK tiết ra interferon như IFN $\alpha$  và TNF $\gamma$ , hoạt động trên các tế bào miễn dịch khác như tế bào tua gai hay đại thực bào, là tế bào điều hòa tham gia vào các tương tác qua lại với tế bào tua gai, đại thực bào, tế bào T và tế bào nội mô. Trong hầu hết các mô, tế bào NK chiếm một phần nhỏ trong tổng số tế bào lympho từ 2% đến 18% trong máu ngoại vi của người.

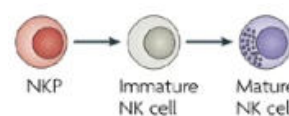


Hình 3. Tế bào Sát thủ tự nhiên (Natural Killer cell - NK) và tế bào đích

Khả năng hoạt động của tế bào NK phụ thuộc vào vi môi trường cytokine, cũng như các tương tác với các tế bào khác của hệ thống miễn dịch, chẳng hạn như tế bào T, tế bào đuôi gai (DC) và đại thực bào. Các cytokine kích hoạt chức năng của tế bào NK mạnh mẽ là interferon loại I, interleukin IL-12, IL-18 và IL-15. Tế bào T CD4<sup>+</sup> và tế bào NK tương tác được kích hoạt bởi IL-2, IL-2 thúc đẩy tăng sinh tế bào NK, gây độc tế bào và ở một mức độ nào đó [Vivier, 2018]. Tế bào NK tương tác với phức hợp tương thích mô lớp I (major histocompatibility complex - MHC I) và chính nhờ các thụ thể này mà MHC I điều chỉnh hoạt động của tế bào NK. Các tế bào ung thư và tế bào bị nhiễm bệnh thường mất MHC I, khiến chúng dễ bị tế bào NK tiêu diệt. NK sẽ giải phóng các hạt có chứa perforin và granzyme gây độc tế bào, các hạt gây độc này được phân phối vào trong bào tương của tế bào đích với sự trợ giúp của các lỗ perforin trực tiếp tại màng sinh chất, dẫn đến ly giải tế bào đích. Khi được phân phối đến tế bào đích, các granzyme có thể bắt đầu quá trình apoptosis bằng cách phân cắt một số chất nền như Bid, caspase-3, DNA-PKc và những chất khác. Bên cạnh đó, NK cũng có các phối tử gây chết là CD95L hoặc TNF trên bề mặt, chúng kích hoạt các thụ thể gây chết tương ứng của chúng CD95/ Fas và TRAIL-R1-R2 trên bề mặt của tế bào đích. Khi cytokine FasL- Fas ligand (CD95L) liên kết màng liên kết với thụ thể của nó trên tế bào đích, dẫn đến sự kết hợp và kích hoạt các enzyme khơi mào caspase-8 và caspase-10 tạo thành phức hợp gây chết DISC (CD95/FADD/caspase-8/caspase-10), tế bào mang thụ thể sẽ chết nhanh chóng. Quá trình apoptosis do Fas gây ra là rất quan trọng đối với một số quá trình sinh lý liên quan đến các tế bào diệt tự nhiên (NK) hoặc tế bào lympho T gây độc. Sự tương tác CD95 / CD95L có thể loại bỏ các tế bào ác tính, có thể thúc đẩy quá trình sinh ung thư bằng cách duy trì tình trạng viêm và / hoặc bằng cách gây ra sự phổ biến di căn [Trinchieri, 1989; Isabel, 2019].

#### 3.2. Sự biệt hóa tế bào sát thủ tự nhiên

Tế bào tiêu diệt tự nhiên (NK) biệt hóa chủ yếu trong tủy xương (BM - bone marrow), các tế bào gốc tạo máu khu trú BM di chuyển từ gan của thai nhi ngay trước khi sinh. Tiền chất tế bào NK (NKP) được tạo ra từ các tiền chất tạo máu đa năng (gồm tế bào gốc tạo máu HSC và tiền chất ELP). Tế bào NK di chuyển từ tủy xương vào tuyến ức để trải qua quá trình “huấn luyện” trở thành những tế bào NK trưởng thành. Tế bào NK chưa trưởng thành cung cấp chất nền cho quá trình giáo dục tế bào NK, kết quả là tế bào NK trưởng thành có khả năng hoạt động. Tiền chất tế bào NK, tế bào NK chưa trưởng thành và tế bào NK trưởng thành có thể tái tuần hoàn giữa các vị trí mô khác nhau (tủy xương, tuyến ức, gan, lá lách và các hạch bạch huyết).



Hình 4. Sự phát triển tế bào NK

Sự biệt hóa tế bào NK một phần là do các cytokine (như IL-2), các yếu tố có nguồn gốc từ tế bào mô đệm tủy và các phân tử kết dính như CD44 [Isabel, 2019]. Có hai tiêu chuẩn thể tế bào NK trưởng thành là loại tế bào NK có thụ thể ức chế đối với các phân tử MHC lớp I và loại chưa bị ức chế. Các tế bào NK có thể được xác định bởi sự hiện diện của các dấu ấn trên bề mặt tế bào là CD56 và CD16, nhưng không có CD3. Các thụ thể tế bào NK ức chế bởi các phối tử MHC là rất quan trọng để cho phép các tế bào NK đang

phát triển đạt được khả năng chức năng đầy đủ của chúng. Các CD56 bright NK chưa trưởng thành tạo ra các cytokine, bao gồm IFN- $\gamma$ , trong khi các CD56 dim NK trưởng thành hoàn toàn thực hiện vai trò gây độc tế bào chống lại các tế bào bị nhiễm vi rút và ung thư (Amélie và Patrick, 2014).

### 3.3. Glucocorticoid nội sinh và tế bào NK

Các glucocorticoid nội sinh (GC) được điều khiển bởi trục hạ đồi - tuyến yên - thượng thận (HPA). Sự tiết GC được tạo ra để đáp ứng với các kích thích căng thẳng bên ngoài và bên trong. GC hoạt động thông qua thụ thể glucocorticoid (GR), khi liên kết với phối tử tạo GRE, GRE sẽ chuyển vào nhân để điều chỉnh phiên mã gen. PD-1 (Programmed cell death protein 1) là protein xuyên màng là chất ức chế đáp ứng miễn dịch thích ứng và đáp ứng miễn dịch bẩm sinh. PD-1 được biểu hiện trên tế bào lympho T, tế bào NK, tế bào lympho B, đại thực bào, tế bào tua gai và bạch cầu đơn nhân. Thụ thể kiểm soát PD-1 là một thụ thể bề mặt tế bào ức chế điều hòa quá trình phân giải tế bào và sản xuất cytokine. PD-1 giúp kiểm soát các phản ứng miễn dịch của cơ thể, khi PD-1 liên kết với một protein khác - ligans tạo ra PD-L1. PD-L1 thường được biểu hiện bởi đại thực bào, tế bào T hoạt hóa, tế bào B, tế bào tua gai và một số tế bào biểu mô, đặc biệt trong các điều kiện viêm. Tương tác PD-1/PD-L1 có vai trò rất quan trọng trong điều hòa hệ thống miễn dịch và đảm bảo rằng hệ thống miễn dịch chỉ được kích hoạt vào thời điểm thích hợp. Sự điều hòa PD-L1 bởi các cytokine tiền viêm, chẳng hạn như TNF- $\alpha$ , IFN- $\gamma$ , IL-10, GM-CSF [Ruipeng và nnk, 2012].

NK tạo ra một số loại cytokine như thành viên của nhóm các protein tự nhiên interferon (TNF- $\alpha$ , IFN- $\gamma$ ,...), GM-CSF, IL-12, IL-18, IL-15,... Sự gia tăng của PD-1 trên tế bào NK có liên quan đến việc giảm sản xuất cytokine interferon đặc biệt là IFN- $\gamma$  và TNF- $\alpha$ . IFN- $\alpha$  giúp tạo ra các trạng thái miễn dịch kháng vi-rút, từ đó giúp kiểm soát sự lây lan của các bệnh nhiễm vi-rút. IFN- $\gamma$  kích hoạt đường truyền tín hiệu STAT trong các tế bào đích, dẫn đến việc kiểm soát nhiễm trùng, IFN- $\gamma$  giảm làm cho tình trạng nhiễm vi rút trở nên tồi tệ hơn. Thụ thể kiểm soát PD-1 biểu hiện trên tế bào NK, được tạo ra bởi GC, là một cơ chế quan trọng chống lại bệnh qua trung gian cytokine. Thụ thể GR kích hoạt biểu hiện PD-L1 và ức chế biểu hiện MHC-I trên bề mặt màng tế bào chủ, do đó ngăn chặn sự trình diện kháng nguyên đối với các lympho T. GC ức chế họ NF- $\kappa$ B và AP-1 của các yếu tố phiên mã và do đó ngăn chặn việc sản xuất nhiều cytokine và chemokine, bao gồm IL-2, IL-6, IFN- $\gamma$  và IL-8. Ngoài ra, GC kiểm soát biên độ của tín hiệu IFN- $\gamma$  bằng cách điều chỉnh tín hiệu STAT (Richards, 2000 và nnk; Isabel và nnk, 2019; Ruipeng và nnk, 2012).

Như vậy, việc điều chỉnh tốt các chức năng của tế bào NK bằng trục HPA đã bảo toàn tính toàn vẹn của mô mà không làm suy giảm việc loại bỏ mầm bệnh, điều này cho thấy một khía cạnh mới của cơ chế điều hòa miễn dịch thần kinh. Các tác động căng thẳng trực tiếp cho thấy sự gia tăng nồng độ cortisol cùng với sự giảm tỷ lệ phần trăm tế bào NK. GC nội sinh được sản xuất ngay sau khi nhiễm trùng, gây ra biểu hiện của thụ thể kiểm soát PD-1 trên tế bào NK. Con đường glucocorticoid - PD-1 này hạn chế việc sản xuất cytokine IFN- $\gamma$  bởi các tế bào NK ở lá lách, ngăn cản bệnh lý miễn dịch. Đáng chú ý, quy định này đã không ảnh hưởng đến sự thanh thải của virus. GR ngăn chặn hoạt động và độc tính tế bào NK, có thể ảnh hưởng gián tiếp của GC đối với việc sản xuất IL-12 bởi các tế bào tua gai. IL-12 là rất quan trọng đối với hoạt động gây độc tế bào của tế bào NK thông qua việc kích thích NK sản xuất IFN- $\gamma$  (Deng và nnk, 2021).

Tế bào NK và GC về cơ bản hoạt động tác động ngược nhau đối với các bệnh như nhiễm virus, ung thư và viêm nhiễm, trong khi các bệnh tự miễn, tác động ức chế trực tiếp trên bề mặt tế bào NK bằng GC lại không được thể hiện rõ ràng. GC có vai trò ức chế chức năng của tế bào NK do giảm biểu hiện của các phân tử kết dính (LFA-1) hoặc các phân tử gây độc tế bào (granzyme B và granzyme A) trong tế bào NK, cũng giảm biểu thức của IFN- $\gamma$ . Mặt khác, tế bào NK có thể, ngược lại, ảnh hưởng tiêu cực đến các liệu pháp GC vì gây trở ngại với chúng. Do đó, mối quan hệ giữa GC, hoạt động của tế bào NK và PD-1 đặc biệt quan trọng trong các trường hợp nhiễm virus và một số các loại bệnh như tự miễn hay ung thư. (Simona và nnk, 2018). Tập thể dục ảnh hưởng đến sản xuất GC, tập thể dục cường độ cao trong thời gian dài có thể gây ức chế miễn dịch; tập với cường độ vừa phải và thường xuyên tăng miễn dịch, do sự phân bố lại các tế bào lympho qua trung gian giải phóng GC sau khi kích hoạt HPA trục, từ đó cũng sẽ thay đổi chức năng NK (Richards, 2000 và nnk; Ruipeng và nnk, 2012).

### 3.4. Liệu pháp glucocorticoid và tế bào NK trong bệnh

Glucocorticoid có tác dụng chống viêm và điều hòa miễn dịch mạnh và trên diện rộng. Do đó, không có gì đáng ngạc nhiên khi glucocorticoid được sử dụng rộng rãi và lâu dài với các bệnh viêm nhiễm, hen phế quản, chống dị ứng và trong cả điều trị covid-19. Mặc dù các tác dụng phụ của những loại thuốc này đã được mô tả rõ ràng, tuy nhiên, liệu pháp glucocorticoid (corticosteroid) vẫn là phương pháp điều trị đầu tiên cho một số loại bệnh như rối loạn nội tiết, ung thư, nhiễm trùng, các bệnh viêm nhiễm và dị ứng.

#### - Bệnh viêm nhiễm

Tế bào NK cổ điển và tế bào NK-T, là cầu nối giữa các tế bào bẩm sinh và khả năng miễn dịch thích ứng, có chức năng quan trọng trong một số bệnh viêm mãn tính như bệnh phổi tắc nghẽn mãn tính và hội chứng tắc nghẽn tiêu phế quản. Trong những bệnh này, các tế bào bị ảnh hưởng là kháng lại GC vì một số

cơ chế phụ thuộc vào GC bị thay đổi trong Tế bào NK. Kết quả của sự kháng thuốc này, những loại thuốc này không có tác dụng điều trị chống viêm điển hình (Simpson và nkk, 2015).

- *Bệnh ung thư*

GC vừa có khả năng ngăn chặn phản ứng miễn dịch nhưng cũng có thể thúc đẩy khả năng đáp ứng miễn dịch. GC thường được sử dụng như một liệu pháp hỗ trợ cho một số loại ung thư để giảm tác dụng phụ do hóa trị liệu gây ra (ví dụ: nôn mửa và dị ứng) nhưng GC lại làm giảm khả năng miễn dịch của những bệnh nhân này do GC có tác dụng ức chế tế bào NK và các tế bào bạch cầu khác. Sự cạn kiệt tế bào NK do GC gây ra thúc đẩy khối u sự tiến triển, hỗ trợ mối liên kết được giả định giữa tình trạng tâm thần và các Bệnh tật đặc trưng bởi sự thay đổi sinh lý đo lường được. Tuy nhiên, một nghiên cứu về ảnh hưởng của GC đối với số lượng và chức năng của bạch cầu (bao gồm cả tế bào NK) phát hiện ra rằng GC có rất ít ảnh hưởng đến các phác đồ hóa trị hiệu quả cao (Hodge và Hodge, 2019).

- *Bệnh tự miễn*

Các bệnh tự miễn thường xảy ra do hệ thống miễn dịch bẩm sinh với hệ thống miễn dịch thích ứng mất khả năng tự dung nạp (tức là hệ thống miễn dịch không phân biệt được các kháng nguyên của cơ thể với các tác nhân gây hại bên ngoài), dẫn đến việc sản xuất các kháng thể và tế bào lympho tự tấn công chính các cơ quan trong cơ thể gây tổn thương mô. Số lượng tế bào NK bị thay đổi ở bệnh nhân mắc các bệnh tự miễn dịch, chẳng hạn như Lupus ban đỏ hệ thống, viêm khớp, tiểu đường loại 1, viêm ruột,...(Hodge và Hodge, 2019; Isabella và nkk, 2022).

- *SARS-CoV-2 (COVID-19)*

Khi nhiễm virus SARS-CoV-2, cơ thể sẽ phải huy động một lượng lớn tế bào bạch cầu, bạch cầu đa nhân cũng như các thực bào để chống lại và đồng thời các tế bào này sẽ tiết ra rất nhiều các cytokine tiền viêm hay cytokine gây viêm, thậm chí gây hoại tử mô. Sự xâm nhập và sao chép rất nhanh chóng của virus SARS-CoV-2 có thể kích hoạt hệ thống miễn dịch liên quan sản xuất quá nhiều cytokine dẫn đến “cơn bão cytokine” và hội chứng giải phóng cytokine. Đây là những hội chứng viêm hệ thống đe dọa tính mạng. Phản ứng viêm quá mức của cơn bão cytokine có thể dẫn đến sự phát triển của hiện tượng suy hô hấp cấp ARDS gây ra rối loạn chức năng của các cơ quan trong cơ thể người bệnh và có thể dẫn tới tử vong.

GC là một liệu pháp mới cho bệnh coronavirus 2019 (COVID-19), đối với bệnh nhân mắc viêm phổi nặng liên quan đến COVID-19 số lượng tế bào NK (CD16+ CD56+) và các phân nhóm tế bào T giảm đáng kể (Isabella và nkk, 2022). IL-8 là một cytokine tiền viêm được kích hoạt bởi GC, có vai trò kích hoạt bạch cầu trung tính, bạch cầu trung tính giải phóng các protein hạt và chất nhiễm sắc để tạo thành NETs. NET cố định mầm bệnh, hạn chế sự lây lan của chúng và tiêu diệt chúng thông qua sản xuất protein kháng khuẩn [Hodge và Hodge, 2019]. Thử nghiệm trên dexamethasone cho thấy liều thấp (6 mg) dexamethasone trong 10 ngày làm giảm 1/3 số ca tử vong ở những bệnh nhân bị bệnh nặng với COVID-19 (Horby và nkk, 2020). Theo Quyết định số 4689/QĐ-BYT về việc Hướng dẫn chẩn đoán và điều trị COVID-19 ngày 6/10/2021 thì các loại corticosteroid (như dexamethasone, hydrocortisone hoặc methylprednisolone) điều trị bệnh nhân COVID-19 mức độ trung bình, nặng và nguy kịch ( $SpO_2 \leq 96\%$  - Nhịp thở  $\geq 20$  lần/phút) với sự theo dõi của nhân viên y tế và bác sĩ. Liệu pháp GC trong điều trị COVID-19 với tùy nhóm bệnh nhân có các tác dụng tiềm ẩn không mong muốn, vì vậy, cần có theo dõi và điều chỉnh kịp thời.

#### 4. Kết luận

Glucocorticoid và tín hiệu thụ thể glucocorticoid (GR) đã được nghiên cứu từ rất lâu trong trong điều trị chống viêm, chống dị ứng, sốc và miễn dịch. Mối liên hệ giữa các tế bào tự diệt NK và glucocorticoid đã cho thấy, GC có thể thay đổi chức năng tế bào NK, làm giảm hoạt động phân giải, giảm độc tính tế bào NK và đồng thời tạo môi trường cho tế bào NK để tăng cường sản xuất cytokine tiền viêm. Đây là cơ sở để sử dụng liệu pháp glucocorticoid trong điều trị, đồng thời cũng góp phần phát triển các biện pháp miễn dịch trong điều trị ung thư.

#### Tài liệu tham khảo

- Agnes E Coutinho, Karen E Chapman, 2011. *The anti-inflammatory and immunosuppressive effects of glucocorticoids, recent developments and mechanistic insights*. Mol Cell Endocrinol, 15: 2-13.
- Cain DW., Cidlowski JA., 2017. *Immune regulation by glucocorticoids*. Nat. Rev.Immunol. 17:233–247.
- Smith LK., Cidlowski JA., 2010. *Glucocorticoid-induced apoptosis of healthy and malignant lymphocytes*. Prog Brain Res, 182: 1–30.
- Simona Ronchetti, Graziella Migliorati, Stefano Bruscoli, Carlo Riccardi, 2018. *Defining the role of glucocorticoids in inflammation*. Clin Sci (Lond), 132(14):1529-1543.
- Guy Shakhar, Barak Blumenfeld, 2003. *Glucocorticoid involvement in suppression of NK activity following surgery in rats*. J Neuroimmunol, 138:83-91.
- Skor MN., Wonder EL., Kocherginsky M., Goyal A., Hall B.A., Cai Y., Conzen SD., 2013. *Glucocorticoid*

- receptor antagonism as a novel therapy for triple-negative breast cancer.* Clin Cancer Res, 19: 6163–6172.
- Richards DF., Fernandez M., Caulfield J., Hawrylowicz CM., 2000. *Glucocorticoids drive human CD8 (+) T cell differentiation towards a phenotype with high IL-10 and reduced IL-4 IL-5 and IL-13 production.* Eur. J. Immunol, 30: 2344–2354.
- Tsitoura DC., Rothman PB., 2004. *Enhancement of MEK/ERK signaling promotes glucocorticoid resistance in CD4+ T cells.* J. Clin. Invest, 113(4): 619–627.
- Petrillo MG., Fettucciari K., Montuschi P., Ronchetti S., Cari L., Migliorati G., Mazzon E., Bruscoli S., Nocentini G., Riccardi C. 2004. *Transcriptional regulation of kinases downstream of the T cell receptor: another immunomodulatory mechanism of glucocorticoids.* BMC Pharmacol. Toxicol, 15 (1): 15-35.
- Vivier E., Tomasello E., Baratin M., Walzer T., & Ugolini S., 2008. *Functions of natural killer cells.* Nat Immunol, 9:503-10.
- Trinchieri G., 1989. *Biology of natural killer cells.* Adv. Immunol. 47: 187–376.
- Isabel P., Clarissa L., Hanna OV., Doris U., Quentin V., Niklas S., Frank F., Maren C., Roland E., Joël B., Björn Ö., and Carsten W., 2019. *NK cells switch from granzyme B to death receptor-mediated cytotoxicity during serial killing.* J Exp Med, 216(9): 2113–2127.
- Amélie F and Patrick L., 2014. *The CD95/CD95L Signaling Pathway: A Role in Carcinogenesis.* Biochim Biophys Acta, 1846(1):130-41.
- Ruipeng W., Jessica JJ., Nicole CS., Zhongcheng Z., and Peter DS., 2012. *Natural killer cell-produced IFN- $\gamma$  and TNF- $\alpha$  induce target cell cytotoxicity through up-regulation of ICAM-1.* J Leukoc Biol, 91: 299–309.
- Deng Y., Xia X., Zhao, 2021. *Glucocorticoid receptor regulates PD-L1 and MHC-I in pancreatic cancer cells to promote immune evasion and immunotherapy resistance.* Nat Commun, 12: 1-16.
- Simpson RJ., Kunz H., Agha N., Graff R., 2015. *Exercise and the regulation of immune functions.* Prog. Mol. Biol. Transl. Sci, 135: 355–380.
- Hodge G., Hodge S., 2019. *Therapeutic targeting steroid resistant pro-inflammatory NK and NKT-like cells in chronic inflammatory lung disease.* Int. J. Mol. Sci, 20:1511.
- Isabella Muscari, Alessandra Fierabracci, Sabrina Adorisio, Marina Moretti, Lorenza Cannarile, Vu Thi Minh Hong, Emira Ayroldi, Domenico V. Delfino, 2022. *Glucocorticoids and natural killer cells: A suppressive relationship,* Biochem Pharmacol, 198:114930.
- Horby P., Lim WS., Emberson JR., Mafham M., Bell JL., Linsell L., Staplin N., Brightling C., Ustianowski A., Elmahi E., 2020. *Dexamethasone in hospitalized patients with Covid-19-preliminary report.* N. Engl. J. Med, 384:693–704.
- 4689/QĐ-BYT, *Quyết định của Bộ trưởng bộ y tế về việc ban hành hướng dẫn, chẩn đoán và điều trị COVID-19 ngày 6/10/2021.*

## ABSTRACT

### The role of glucocorticoids in natural killer cells

Vũ Thị Minh Hồng\*, Phạm Tiến Dũng  
Hanoi University of Mining and Geology

According to Decision No. 4689/QĐ-BYT Guidelines for the Diagnosis and Treatment of COVID-19 dated October 6, 2021, corticosteroids or Glucocorticoids (Dexamethasone or methylprednisolone) are indicated for the treatment of moderate and severe covid-19 patients. Corticosteroids or Glucocorticoids (GC) inhibit immune cells activation and cytokine production. This article will analyze studies related to the role of GC in NK cells and the immune system.

*Keywords:* Glucocorticoids (GC), natural killer cells (NK), immune system.

## Glucocorticoid và các tác động khi sử dụng

Vũ Thị Minh Hồng\*, Đỗ Thị Hải
   
*Trường Đại học Mỏ - Địa chất*

### TÓM TẮT

Hormone Glucocorticoid được sinh ra từ vỏ thượng thận có tác dụng ức chế các tác nhân gây viêm bao gồm các cytokine và chemokine gây viêm, giảm căng thẳng, đáp ứng miễn dịch,... Việc tìm ra hormone này đã đạt giải Nobel cho lĩnh vực sinh lý học và y học năm 1950. Thuốc Glucocorticoid (GC) được Lewis Sarett của công ty dược Merck & Co. tổng hợp từ axit deoxycholic chiết xuất từ mật bò. Thuốc phát huy tác dụng dược lý của chúng bằng cách bắt chước các tác dụng hormone GC tự nhiên, tuy nhiên, GC lại gây ra các tác dụng phụ cũng như tác dụng dược lý nghiêm trọng khi sử dụng. Bài báo này sẽ tóm tắt các phân tích này để nêu bật các tác dụng tích cực cũng như tiêu cực tới cơ thể khi sử dụng thuốc GC.

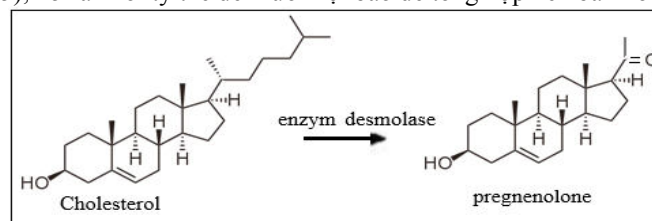
*Từ khóa:* Glucocorticoid, ACTH, phospholipase.

### 1. Giới thiệu

Việc điều tiết Hormone Glucocorticoid - hormone tuyến thượng thận bắt đầu từ vùng dưới đồi. Vùng dưới đồi tiết ra hormone giải phóng CRH vào hệ thống thông tin hạ đồi đến thùy trước tuyến yên. CRH kích thích thùy trước tuyến yên giải phóng hormone tiết ra hormone kích thích vỏ thượng thận là ACTH (adrenocorticotrophic hormone). ACTH được giải phóng vào máu và liên kết với thụ thể hormone trên màng tế bào của vỏ thượng thận kết hợp và hoạt hóa protein Gs dẫn đến việc kích hoạt adenylyl cyclase dẫn đến sự hoạt hóa enzyme adenylyl cyclase AC đặc hiệu với xúc tác quá trình chuyển hóa adenosine triphosphate (ATP) thành AMP vòng (cAMP). cAMP tăng lên sẽ kích hoạt protein kinase A, dẫn đến kích hoạt một loạt quá trình chuyển hóa tạo nên hormone vỏ thượng thận cortisol. Vỏ thượng thận gồm 3 lớp: lớp cầu, lớp bó và lớp lưới. Mỗi lớp tiết một nhóm hormone khác nhau. Lớp bó tiết hormone nhóm corticoid, hormone chủ yếu của nhóm này là cortisol (Glucocorticoid). Cortisol là một loại hormone steroid quan trọng trong việc điều chỉnh glucose, protein, và chuyển hóa lipid. Khi cơ thể cần, dưới tác dụng của cortisol, glucose có thể được tổng hợp từ axit amin và axit béo do sự phân giải của protein và lipid, ngoài ra chúng còn giúp ức chế quá trình viêm kháng dị ứng, hạ sốt, ức chế miễn dịch và co mạch.

Như vậy, Sự bài tiết GC của vỏ thượng thận chịu sự điều khiển của trục dưới đồi - tuyến yên bởi CRH, rồi tới ACTH. Khi mức cortisol trong máu tăng, quá trình xảy ra ngược lại. Đó là cơ chế feedback nhằm giữ mức hormone ổn định. Glucocorticoid (GC) hay GC nội sinh được tổng hợp từ tiền chất chính là cholesterol - thành tố chủ yếu của màng tế bào. Quá trình tổng hợp hormone từ cholesterol như sau:

Bước 1: Cắt mạch 5C. Cholesterol được vận chuyển vào trong ty thể nhờ protein StAR (steroid acute response protein). Trong ty thể, cholesterol cắt đi một chuỗi 5C nhờ enzyme desmolase tạo ra chất trung gian pregnenolone (P5), P5 ra khỏi ty thể đến lưới nội bào để tổng hợp nên ba nhóm hormone steroid.



Hình 1. Quá trình chuyển hóa cholesterol tạo ra pregnenolone

Bước 2: Tạo 17-hydroxy progesterone (OHTC). OHTC được chuyển hóa từ pregnenolone thông qua 2 quá trình trung gian dưới tác dụng của các enzyme 17 $\alpha$ -hydroxylase, 3 $\beta$ -hydroxysteroid dehydrogenase.

Bước 3: Tạo 11-Deoxycortisol bằng cách chuyển hóa OHTC nhờ enzyme 21-hydroxylase (CYP21).

Bước 4: Tạo Glucocorticoid (cortisol) được tạo ra từ 11-Deoxycortisol nhờ enzyme cytochrome P450 11B1 là một enzyme được mã hóa bởi gen CYP11B1.

\* Tác giả liên hệ

Email: vuthiminhong@humg.edu.vn

Cortisol được giải phóng theo từng nhịp, tăng từ 4 giờ sáng và đạt tới mức cao nhất lúc 8 giờ sáng, sau đó giảm đến 12 giờ đêm là thấp nhất. Sự giải phóng GC nhịp nhàng này là cần thiết để duy trì khả năng đáp ứng của tế bào và thúc đẩy các hoạt động GC trên phạm vi rộng từ phiên mã gen đến hành vi (Cain and Cidlowski, 2017; Miyata và nnk, 2015; Pelaia và nnk, 2012; Ramamoorthy and Cidlowski, 2016).

## 2. Cơ chế tác dụng chung của Glucocorticoid nội sinh và thuốc Glucocorticoid

### 2.1. Tác dụng chống viêm

Phospholipid màng dưới tác dụng của enzym phospholipase A2 sẽ tạo thành acid arachidonic. Dưới tác dụng của các enzym Acid arachidonic bị oxy hóa tạo ra các chất chuyển hoá khác nhau là: Prostaglandin và leucotrien. Prostaglandin là các acid béo không bão hòa ở các mô, có vai trò như một chất trung gian hóa học của quá trình viêm và nhận cảm đau, ngoài ra còn có các tác dụng sinh lý ở các mô riêng biệt, hoạt động giống như là các nội tiết tố. Prostaglandin có nhiều tác dụng lên cơ thể, gây cơn đau và viêm ở những mô bị tổn thương, phá hủy lớp lót bảo vệ của dạ dày và tá tràng gây viêm loét, ngoài ra, prostaglandin còn gây giãn mạch, tăng tính thấm thấu (prostaglandin E2 - PGE2 khi được giải phóng sẽ gây giãn mạch, tăng tính thấm thấu của thành mạch gây viêm, đau và rối loạn tiêu hoá. PGE<sub>1</sub> làm giảm tiết dịch vị, tăng nhu động ruột. PGE và A gây giãn mạch nhỏ, nhức đầu, hạ huyết áp,...). Leukotriene tác dụng mạnh lên phế quản gây co thắt phế quản, tăng tính thấm mạch máu gây phù nề và xuất tiết.

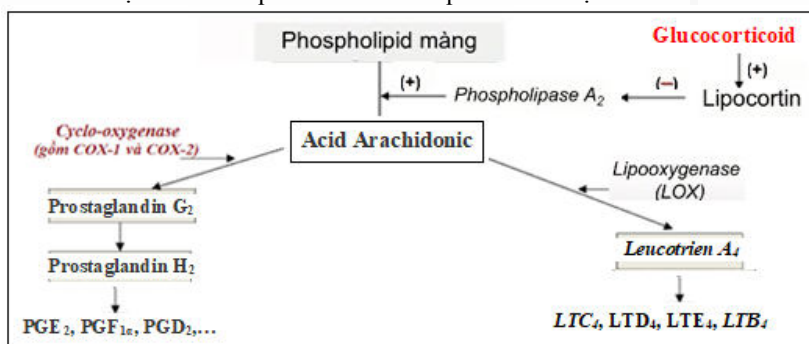
Qua trình tế bào trình diện kháng nguyên bắt giữ rồi trình diện kháng nguyên cho tế bào lympho có tiết ra các cytokine có chức năng kích hoạt và dẫn dụ các tế bào viêm (bạch cầu ái toan, basophils và tế bào lympho) và giải phóng các chất trung gian gây viêm trong đó có (Cain and Cidlowski, 2017; Pelaia và nnk, 2012; Velden, 1998):

(1) Nhóm cytokine tiền viêm (các cytokine khuếch đại và duy trì quá trình viêm): Cytokine thuộc họ yếu tố hoại tử u (Tumor Necrosis Factor, TNF) và interleukin-1 (IL-1), IL-6.

(2) Nhóm cytokine thứ hai như IL-4 và IL-13 có liên quan đến các bệnh dị ứng, khi chúng được giải phóng, nội mô được kích hoạt làm tăng tương tác giữa phân tử kết dính với tế bào nội mô.

(3) Nhóm cytokine tiếp theo giúp kích thích hoạt hóa bạch cầu ưa acid và hướng bạch cầu tới vị trí tiếp xúc với dị nguyên, bao gồm IL-3, IL-5 là yếu tố hóa ứng động của bạch cầu, GM-CSF là yếu tố kích thích bạch cầu/bạch cầu đơn nhân (cytokine thúc đẩy sản xuất các PMN) và interferon gamma (*IFN-γ*).

Nguyên nhân gây viêm rất đa dạng, từ nhiễm vi sinh vật, tác nhân vật lý, hóa chất đến các phản ứng miễn dịch. Tình trạng viêm được tuân tự diễn ra như sau: Sau vài phút đến hàng giờ sau khi tiếp xúc với các kích thích viêm, các phân tử được giải phóng bởi mầm bệnh xâm nhập hoặc do tổn thương mô liên kết receptor nhận diện tín hiệu, các tế bào như đại thực bào được hoạt hóa và các cytokine được tạo ra để báo động và hoạt hóa các tế bào miễn dịch khác. Các tế bào viêm được kích thích giải phóng các chất trung gian gây viêm như histamine từ các tế bào mast và prostaglandin. Tiếp theo là quá trình phân giải, nơi các tế bào miễn dịch chuyển sang kiểu hình chống viêm và giảm tiết các chất gây viêm và các cytokine gây viêm. Giai đoạn cuối của quá trình viêm là quá trình tái tạo các mô.



Hình 2. Cơ chế chống viêm của Glucocorticoid

Hormone Glucocorticoid làm giảm và dập tắt viêm bằng cách điều chỉnh một số phản ứng ở trên. Chúng thúc đẩy biểu hiện lipocortin-1 đây là enzym ức chế hoạt động của enzym phospholipase A2 tạo ra axit arachidonic. Từ đó làm giảm sự giải phóng các hóa chất trung gian gây viêm là prostaglandin và leukotrien và giải phóng histamine bởi các tế bào mast. Hơn nữa, GC nội sinh góp phần vào cơ chế hình thành mạch sinh lý bằng cách điều chỉnh các quá trình hình thành mạch mới. Ngoài ra, các sản phẩm phiên mã của glucocorticoid gây bất hoạt các gen gây viêm, làm ức chế quá trình sản xuất protein gây viêm, cản trở các hoạt động của NF-κB và protein hoạt hóa 1 (AP-1), chịu trách nhiệm điều hòa các cytokine tiền viêm khác nhau như TNF và IL-1 [De Bosscher và nnk, 1997]. GC tác động trực tiếp lên các mạch máu trong việc tăng cường hoạt động co mạch của norepinephrine và angiotensin II. Do tác dụng ức chế miễn dịch và chống viêm, glucocorticoid là một mục tiêu hấp dẫn để phát triển dược phẩm.

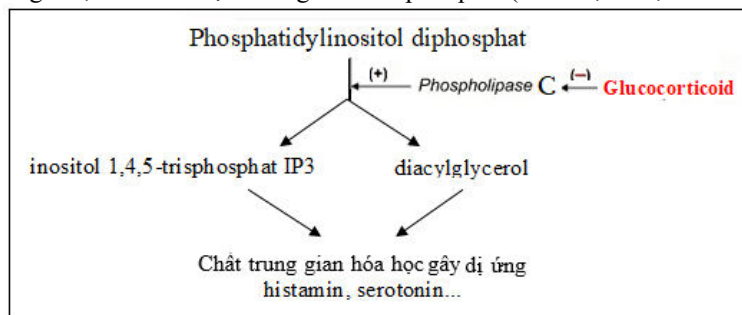


Nhóm thuốc glucocorticoid thường có đuôi “sone” (“son”) hoặc “olone” (“olon”) và cũng có những trường hợp ngoại lệ, ví dụ: budesonide.

Glucocorticoid (GC) hoạt động trên nhiều hệ cơ quan để điều chỉnh một loạt các quá trình sinh lý ở động vật có xương sống. Thuốc GC như Annexin 1 (ANXA1) trong tế bào miễn dịch giúp tạo điều kiện thuận lợi cho tác dụng ức chế miễn dịch của GCs bằng chứng là sự điều hòa mức độ thụ thể ANXA1 trong bạch cầu sau khi ủ với dexamethasone (Young và nnk, 1994). Thuốc PGE2 có bóp cơ tử cung lúc chuyển dạ dùng để thúc đẻ hay gây sảy thai do vậy Thuốc PG2 dùng gây sảy thai, thúc đẻ, chảy máu sau sinh. Giữ ổn định mạch mỡ cho trẻ sơ sinh, chủ yếu là dùng cho trẻ sơ sinh bị khuyết tật bẩm sinh. Thuốc Leukotriene là một nhóm các hoạt chất trung gian có vai trò không nhỏ trong các phản ứng viêm dị ứng và có thể trực tiếp gây ra nhiều triệu chứng dị ứng như co thắt cơ trơn phế quản, tăng tiết dịch nhày, giãn mạch...), và các cytokine gây viêm từ đại thực bào và nguyên bào sợi.

## 2.2. Tác dụng chống dị ứng

Phosphatidylinositol diphosphat được phân cắt bởi phospholipase C để tạo ra các phân tử truyền tin thứ hai inositol 1,4,5-triphosphat (IP<sub>3</sub>) và diacylglycerol (DAG). Chất truyền tin thứ hai của lipid điều chỉnh một loạt các sự kiện thiết yếu của tế bào, chẳng hạn như, kết dính và nhu động, kích hoạt các thay đổi sinh lý ở cấp độ tế bào như tăng sinh, biệt hóa, di cư, và tự hủy (apoptosis). Chất này làm các hạt trong bào tương của tế bào giải phóng chất trung gian hóa học như histamin, serotonin... dạng tự do, là yếu tố gây ra những phản ứng dị ứng từ nhẹ đến nặng như: phát ban, đỏ da, sưng phù, khó thở, ngứa, ho, sốc phản vệ,... Các cytokine (IL-5, IL-9, IL-13, TNF) làm tăng phản ứng viêm do thay đổi tế bào biểu mô và nội mô, phù mạch và tái cấu trúc đường thở, sự tạo cytokine trong đường thở có thể gây ra hiện tượng dị ứng. Sự hiện diện của các cytokine sẽ hoạt hoá bạch cầu ưa acid, từ đó giải phóng các chất trung gian hoá học (như histamine, prostaglandin, leucotrien, enzyme...) gây viêm đường thở, tăng đáp ứng phế quản, tắc nghẽn đường thở, dẫn đến triệu chứng của hen phế quản (Velden, 1998; Perretti và Dalli, 2009).



Hình 3. Cơ chế chống dị ứng của Glucocorticoid

GC ức chế phospholipase C có nghĩa là ức chế sự phân hủy phosphatidylinositol diphosphat thành hai chất truyền tin hiệu thứ hai (IP<sub>3</sub> và DAG) từ đó có tác dụng chống dị ứng. GC là tác nhân tăng quá trình sản xuất lipocortin trong tế bào, lipocortin ức chế phospholipase A2, từ đó GC làm giảm tổng hợp cả leucotrien và các prostaglandin gây viêm, chất leukotrien này thường được cơ thể giải phóng khi tiếp xúc với các tác nhân gây dị ứng, gây sưng phổi và co thắt các cơ xung quanh đường thở, gây ra cơn hen suyễn. Glucocorticoid ức chế sự tạo ra các cytokine như: Interleukin-1 (IL-1) thúc đẩy quá trình tuyển chọn tế bào và ảnh hưởng đến việc giải phóng chất trung gian gây dị ứng. Glucocorticoid ngăn chặn sự tích tụ cục bộ của bạch cầu ở vị trí viêm bằng cách ngăn cản sự bám dính của chúng vào nội mạc mạch máu (ngăn chặn sự hình thành của các cytokine IL-1, GM-CSF điều hòa tạo máu) và ức chế trực tiếp sự tồn tại của bạch cầu ái toan. Hơn nữa, GC ức chế quá trình tự phân hủy apoptosis ở bạch cầu trung tính nhờ khả năng phong tỏa giải phóng chất trung gian hóa học gây phản ứng dị ứng. Thuốc GC làm giảm IL-5, bạch cầu ái toan, ECP và IgE điều hòa của các tế bào viêm và các sản phẩm của chúng.

Corticosteroid thường được sử dụng để xử trí sốc nhiễm trùng ở bệnh nhân COVID-19, có lợi cho bệnh nhân COVID-19 nặng (cần phải thở máy, thở oxy) sử dụng dexamethason (hoặc corticosteroid khác để thay thế như: prednison, methylprednisolon, hoặc hydrocortison) để điều trị cho bệnh nhân COVID – 19 đang thở máy (AI) và những bệnh nhân không thở máy nhưng cần hỗ trợ thở oxy (BI). Corticosteroid dạng hít đã được xác định là tác nhân điều trị COVID-19 tiềm năng vì tác dụng chống viêm nhằm mục tiêu của chúng trên phổi và đã được chứng minh là làm giảm sự nhân lên của virus SARS-CoV-19. GC là phương pháp điều trị một số bệnh viêm mãn tính như bệnh phổi tắc nghẽn mãn tính COPD và hội chứng tắc nghẽn tiêu phế quản (Wang và nnk, 1998).

## 2.3. Tác dụng ức chế miễn dịch

GC nội sinh cũng thực hiện một loạt các hoạt động điều hòa miễn dịch, bao gồm cả việc kiểm soát cân

bằng nội môi của tế bào T. Sự điều hòa glucocorticoid tăng gây ra sự biểu hiện của thụ thể thúc đẩy sự di chuyển trong ngày của tế bào T vào các cơ quan lympho từ đó tăng cường khả năng bắt mồi của tế bào T chống lại sự lây nhiễm của vi khuẩn và miễn dịch kháng nguyên, dẫn đến sự gia tăng của các tế bào T CD8 của tác nhân và sản xuất kháng thể. GC kích hoạt sự di chuyển của các tế bào T CD8 trong bộ nhớ vào tủy xương và hỗ trợ việc duy trì và phản ứng của các tế bào này. GC nội sinh có chức năng tự bảo vệ để tăng cường các đáp ứng miễn dịch thích ứng. Liệu pháp GC là phương pháp điều trị đầu tiên cho một số loại bệnh, bao gồm các bệnh miễn dịch, rối loạn nội tiết, ung thư, nhiễm trùng, bạch cầu nguyên bào lympho cấp tính, ... (Perretti và Dalli, 2009). GC thường được sử dụng như một liệu pháp hỗ trợ cho một số loại ung thư để giảm tác dụng phụ do hóa trị liệu gây ra ví dụ: Dexamethasone dùng cho dự phòng chống nôn mửa và dị ứng, không làm thay đổi các bệnh lý miễn dịch khác nhau (Berton, 2021).

#### 2.4. Tác dụng trưởng thành phổi của thai nhi

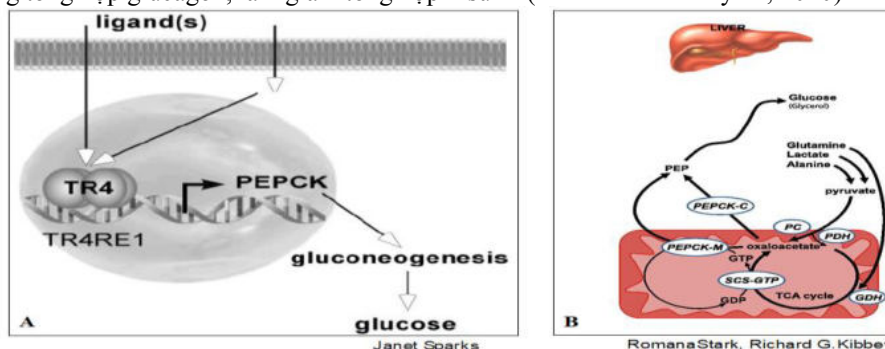
Glucocorticoid nội sinh đóng một vai trò thiết yếu trong sự phát triển bình thường của thai nhi bao gồm sự phát triển và trưởng thành của các mô khác nhau của thai nhi như gan, phổi, ruột, cơ xương và mô mỡ. Đặc biệt, để chuẩn bị cho cuộc sống ngoài tử cung, glucocorticoid kích thích phổi sản xuất chất hoạt động bề mặt - hỗn hợp của phospholipid và protein giúp ổn định phế nang phổi và ngăn ngừa suy hô hấp. Vì vậy, điều trị bằng GC tổng hợp được sử dụng rộng rãi ở những trường hợp phổi chưa trưởng thành đe dọa khả năng sống của trẻ sơ sinh như sinh non, đa thai. Liệu pháp Corticosteroid trước sinh (ACT) dành cho phụ nữ bị dọa sinh non giảm tử vong ở trẻ sơ sinh, đây là GC tổng hợp ngoại sinh với cách thức hoạt động bắt chước các quá trình trưởng thành nội sinh và chưa có bằng chứng cho thấy những tác dụng phụ không mong muốn đối với hệ tim mạch đang phát triển (Coutinho và Chapman, 2011).

### 3. Tác dụng không mong muốn của thuốc Glucocorticoid

Với khả dụng sinh học rộng và tác dụng sinh lý đa dạng, thuốc glucocorticoid là một trong những loại thuốc được kê đơn phổ biến nhất để điều trị các rối loạn viêm, bệnh tự miễn dịch và nhiễm trùng huyết, điều trị các khối u ác tính huyết học, điều trị bệnh hen suyễn, phế quản, bệnh phổi tắc nghẽn mạn tính (COPD) và bệnh nhân mắc covid-19. Tuy nhiên, việc sử dụng kéo dài các hợp chất này rất phức tạp bởi nhiều tác dụng phụ có hại như tăng huyết áp, rối loạn tâm thần, hội chứng cushing hoặc gây tai biến, ...

#### 3.1. Tác động của thuốc glucocorticoid trên chuyển hóa

Chuyển hoá glucid và protein: Glucocorticoid kích thích tân tạo đường, tổng hợp glycogen khi đói bằng cách kích thích enzyme gan (như PEPCK-M), carboxykinase, glucose 6-phosphatase glycogen synthase) tăng tạo glucose từ protein, acid amin và một số cơ chất carbon không phải carbohydrate dẫn đến tăng glucose huyết tương, và thúc đẩy quá trình lắng đọng glycogen ở gan. Bên cạnh đó, corticoid còn làm tăng tổng hợp glucagon, làm giảm tổng hợp insulin (Yabaluri và Bashyam, 2010).



Hình 4. Sơ đồ tân tạo đường

Chuyển hoá lipid: Glucocorticoid ảnh hưởng đến chuyển hóa axit béo, GC có thể làm tăng cả sự hấp thu và luân chuyển của các axit béo trong mô mỡ và tương tự như tăng sự luân chuyển glucose/glycogen, có thể điều chỉnh khả năng đáp ứng động đối với các kích thích khác như insulin hoặc catecholamine. Tác dụng của GC đối với sự thèm ăn đã được trong Dallman et al đánh giá, góp phần làm tăng cân do glucocorticoid. Sự biệt hóa tế bào mỡ và kích thước tế bào thể hiện ở tăng tương ứng về mỡ vùng bụng và mỡ trong bụng (nội tạng) giảm kích thước tế bào mỡ ở mô mỡ đùi (Coppack 2009).

Chuyển hóa muối nước: Glucocorticoid làm tăng giữ nước và natri, tăng bài tiết kali. Bên cạnh đó tăng tái hấp thu natri và nước do đó gây phù và tăng huyết áp. GC làm tăng bài niệu nước, tốc độ lọc cầu thận và lưu lượng huyết tương thận. tăng cảm giác thèm ăn và khát muối và hạ kali.

#### 3.2. Tác động của thuốc glucocorticoid lên xương

Glucocorticoid ngăn chặn sự tổng hợp của yếu tố hormone tăng trưởng IGF-I dẫn đến việc ức chế giải

phóng GH của tuyến yên. GC ở nồng độ cao hơn nồng độ sinh lý lại gây tác dụng ức chế trên nguyên bào xương có thể được giải thích bằng cơ chế liên quan đến việc ức chế các cytokine, như IL11, thông qua tương tác của GR với AP-1, biệt hóa của nguyên bào xương từ tế bào gốc trung mô. GC làm gia tăng tiêu xương bằng cách kích thích tạo cốt bào do tăng biểu hiện của phối tử RANK và giảm hình thành xương do sự giảm sự sao chép và biệt hóa của tế bào tạo xương và tăng quá trình chết của các nguyên bào xương và tế bào xương trưởng thành. Ngoài ra, GC ức chế tăng trưởng do ức chế sự tăng sinh tế bào chondrocyte, sự phì đại và tổng hợp chất nền sụn. Từ đó, gây mất xương và tăng nguy cơ gãy xương do loãng xương (Martin và nnk, 2021). Về mặt lâm sàng, bệnh nhân loãng xương do GC sẽ bị mất xương trong vài tháng đầu tiên, bệnh nhân có nguy cơ bị xẹp đốt sống, gãy xương cột sống và xương hông.

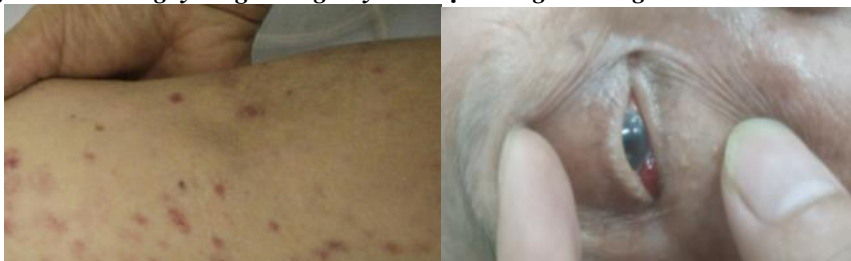


Hình 5. Tác động của glucocorticoid (GCs) trong chuyển hóa xương

### 3.3. Thuốc glucocorticoid gây giảm bạch cầu

Glucocorticoid ức chế miễn dịch do làm giảm số lượng tế bào lympho (thuốc làm teo các cơ quan lympho) GC làm giảm lympho bào, monocyte và bạch cầu đa nhân ái toan do tăng di chuyển các tế bào này ra khỏi hệ tuần hoàn, GC ức chế chức năng thực bào, ức chế sản xuất kháng thể, ức chế giải phóng và tác dụng của các enzym tiêu thể, ức chế hóa hướng động bạch cầu, ức chế sự di chuyển của bạch cầu. GC còn chống viêm ở nhiều giai đoạn khác nhau của quá trình viêm và không phụ thuộc vào nguyên nhân gây viêm (Isabella và nnk, 2022).

### 3.4. Thuốc glucocorticoid gây tăng đường huyết và hội chứng Cushing



Hình 6. Ảnh xuất huyết da và đục thủy tinh thể của bệnh nhân mắc hội chứng Cushing

Glucocorticoid kích thích tân tạo đường, tăng cả sự hấp thu và luân chuyển của các axit béo trong mô mỡ gây tăng acid béo tự do, đường trong huyết tương và tăng tạo các chất ceton trong cơ thể. Hậu quả làm thay đổi sự phân bố lipid trong cơ thể, làm tăng tổng hợp mỡ ở thân, giảm tổng hợp mỡ ở chi, do đó mỡ sẽ tập trung nhiều ở mặt (mặt hình mặt trăng nhưng chân tay teo nhỏ), nửa thân trên như vai, gáy gây hội chứng gù trâu. Rối loạn chức năng cầu thận dẫn đến protein niệu và albumin niệu ở bệnh nhân Cushing, một số bằng chứng cũng cho thấy mô học về xơ vữa cầu thận, tăng huyết áp, đái tháo đường và rối loạn lipid máu và gây tăng cung lượng tim, phù não, các vấn đề về mắt (đục thủy tinh thể, tăng nhãn áp) và da liễu (da mỏng, sần sùi, rụng lông, rụng tóc, suy giảm khả năng chữa lành vết thương, xuất huyết, vân tím và mụn trứng cá). Điều trị glucocorticoid dài hạn, với việc ức chế miễn dịch đồng thời, cũng khiến bệnh nhân dễ bị các bệnh xâm lấn như Kaposi sarcoma và nấm (Carroll và Findling, 2010).

## 4. Kết luận

Việc sử dụng Glucocorticoid trong điều trị có nhiều tác động có hại các cơ quan, mô và tế bào được định hình theo độ tuổi, giới tính, di truyền, sự trao đổi chất và số lượng (bao gồm tăng đường huyết, kháng insulin, tăng lipid máu, tăng huyết áp, loãng xương, Cushing,...). Tuy nhiên, GC đóng vai trò rất quan trọng trong điều trị và đã được xếp hạng là một trong các thuốc ức chế miễn dịch mạnh nhất trong lâm sàng suốt hơn 70 năm qua. Do đó, sự hiểu biết về cách thức hoạt động của glucocorticoid trong đáp ứng miễn dịch và kháng glucocorticoid là rất cần thiết, để từ đó có phương pháp hỗ trợ các loại thuốc ức chế miễn dịch và liệu pháp khác để giảm tác dụng phụ không mong muốn của corticosteroid.

### Tài liệu tham khảo

- Cain DW., Cidlowski JA., 2017. *Immune regulation by glucocorticoids*. Nat. Rev.Immunol. 17:233–247.
- Miyata M., Lee JY., Susuki-Miyata S., Wang WY., Xu H., Kai H., Li JD., 2015. *Glucocorticoids suppress inflammation via the upregulation of negative regulator. IRAK-M*, Nat. Commun, 6 (1):6062.
- Pelaia G., Vatrella A., Maselli R., 2012. *The potential of biologics for the treatment of asthma*. Nat. Rev. Drug Discov, 11(12): 958–972.
- Ramamoorthy S., and Cidlowski JA., 2016. *Corticosteroids-Mechanisms of Action in Health and Disease*. Rheum Dis Clin North Am. 42(1): 15–31.
- Van Der Velden VHJ, 1998. *Glucocorticoids: mechanisms of action and anti-inflammatory potential in asthma*, Mediators Inflamm, 7(4): 229–237.
- Simona Ronchetti, Graziella Migliorati, Stefano Bruscoli, Carlo Riccardi, 2018. *Defining the role of glucocorticoids in inflammation*. Clin Sci (Lond), 132(14):1529-1543.
- Young AH., Sharpley AL., Campling GM., Hockney RA., Cowen PJ., 1994. *Effects of hydrocortisone on brain 5-HT function and sleep*. J Affect Disord, 32:139–146.
- Perretti M., Dalli J., 2009. *Exploiting the Annexin A1 pathway for the development of novel anti-inflammatory therapeutics*. Br J Pharmacol, 158:936–946.
- Wang J., Harada A., Matsushita S., Matsumi S., Zhang Y., Shioda T., Nagai Y., Matsushima K., 1998. *IL-4 and a glucocorticoid up-regulate CXCR4 expression on human CD4+ T lymphocytes and enhance HIV-1 replication*. Journal Article, Leukoc. Biol, 64: 642–649.
- Berton A., Prencipe N., Giordano R., Ghigo E., Grottoli S, 2021. *Systemic steroids in patients with COVID-19: pros and contras, an endocrinological point of view*. J. Endocr. Invest, 44: 873–875.
- Coutinho AE., Chapman KE., 2011. *The anti-inflammatory and immunosuppressive effects of glucocorticoids, recent developments and mechanistic insights*. Mol. Cell. Endocrinol, 335:2–13.
- Yabaluri N., Bashyam MD., 2010. *Hormonal regulation of gluconeogenic gene transcription in the liver*. Journal of Biosciences, 35(3):473–480.
- Martin CS., Cooper MS., and Hardy RS., 2021. *Glucocorticoid and bone: friend or foe?* Front. Endocrinol, 13:995124.
- Isabella M., Alessandra F., Sabrina A., Marina M., Lorenza C., Hong VTM., Emira A., Domenico DV., 2022. *Glucocorticoids and natural killer cells: A suppressive relationship*. Biochem Pharmacol, 198:114930.
- Carroll TB., Findling JW., 2010. *The diagnosis of Cushing's syndrome*. Rev Endocr Metab Disord, 11:147–153.

### ABSTRACT

## Glucocorticoids: Use and Risk

Vu Thi Minh Hong\*, Do Thi Hai  
Hanoi University of Mining and Geology

Glucocorticoid hormone produced by zona fasciculata, has immunosuppressive, anti-inflammatory, anti-allergic effects, stress-relieving, etc. Lewis Sarett of the pharmaceutical company Merck & Co., was the first to synthesize cortisone, using a complicated 36-step process that started with deoxycholic acid, which was extracted from ox bile. Drugs exert their pharmacologic effects by mimicking the natural glucocorticoid hormone, however, GC causes serious side effects as well as pharmacological effects when treating patients. The aim of this paper is to report on the positive and negative effects of GC therapy.

**Keywords:** Glucocorticoid, ACTH, phospholipase

## Existence and asymptotic behavior of solutions to a class of semilinear degenerate parabolic equations with exponential nonlinearities

Nguyen Thi Hong<sup>1</sup>, Dao Xuan Hung<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Foundation, Academy of Cryptography Techniques

<sup>2</sup> Hanoi University of Mining and Geology

### ABSTRACT

We study the existence and asymptotic behavior of weak solutions to a class of semilinear degenerate parabolic equations with exponential nonlinearities. The main novelty of our result is that no restriction on the upper growth of the nonlinearities is imposed. More specific, we prove the existence and uniqueness of weak solutions by utilizing the compactness method and weak convergence techniques in Orlicz spaces, then we prove the existence of global attractors for the semigroup generated by the problem in various spaces.

*Keywords:* Degenerate parabolic equation; exponential nonlinearity; weak solution; global attractor.

### 1. Introduction

In recent years, a number of papers are devoted to the study of existence and asymptotic behavior of solutions to degenerate parabolic equations. In this paper we consider the following semilinear strongly degenerate parabolic equation.

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \operatorname{div}(\sigma(x)\nabla u) + f(u) = g(x), & x \in \Omega, t > 0, \\ u(x, t) = 0, & x \in \partial\Omega, t > 0, \\ u(x, 0) = u_0(x), & x \in \Omega, \end{cases} \quad (1.1)$$

where  $\Omega$  is a bounded domain in  $\mathbb{R}^N$  with smooth boundary  $\partial\Omega$ , the function  $\sigma : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , nonlinearity  $f$  and the external force  $g$  satisfy some conditions specified later.

(H <sub>$\alpha$</sub> )  $\sigma \in L^1_{\text{loc}}(\Omega)$  and for some  $\alpha \in (0, 2)$ ,  $\liminf_{x \rightarrow z} |x - z|^{-\alpha} \sigma(x) > 0$  for every  $z \in \bar{\Omega}$ .

(F)  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  is a continuously differentiable function satisfying

$$f'(u) \geq -\ell, \quad (1.2)$$

$$f(u)u \geq -\mu u^2 - C_1, \quad (1.3)$$

where  $C_1$  and  $\ell$  are two positive constants,  $0 < \mu < \lambda_1$  with  $\lambda_1 > 0$  is the first eigenvalue of the operator

$Au = -\operatorname{div}(\sigma\nabla u)$  in  $\Omega$  and  $F(u) = \int_0^u f(s)ds$  is a primitive of  $f$ .

(G)  $g \in L^2(\Omega)$ .

It follows from (1.2) that  $0 \leq \int_0^u (f'(s)s + \ell s)ds$ , and therefore by integrating by parts, we obtain

$$F(u) = f(u)u + \frac{\ell u^2}{2} - \int_0^u (sf'(s) + \ell s)ds \leq f(u)u + \frac{\ell u^2}{2} \quad \text{for all } u \in \mathbb{R}.$$

$$\text{Therefore} \quad F(u) \leq f(u)u + \frac{\ell u^2}{2} \quad \text{for all } u \in \mathbb{R}, \quad (1.4)$$

$$\text{Using (1.2) we have} \quad F(u) \geq -\frac{\ell u^2}{2} + f(0)u, \quad \forall u \in \mathbb{R} \quad (1.5)$$

The main purposes of this article are: we prove the existence and uniqueness of weak solutions by

\* Tác giả liên hệ

Email: vuthiminhong@humg.edu.vn

utilizing the compactness method and weak convergence techniques in Orlicz spaces (P.G. Geredeli and A. Khanmamedov, 2013) (in Section 2) and in Section 3, we prove the existence of global attractors for the semigroup generated by the problem in various spaces. The main novelty of the paper is that the nonlinearity can grow exponentially, and in particular, the results obtained here extend the previous ones in (C.T. Anh and P.Q. Hung, 2008; C.T. Anh and L.T. Thuy, 2012; N.I. Karachalios and N.B. Zographopoulos, 2005).

## 2. Existence and uniqueness of a weak solution

**Definition 2.1.** A function  $u$  is called a weak solution of problem (1.1) on  $(0, T)$  if

$$u \in C([0, T]; L^2(\Omega)) \cap L^2(0, T; \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)), f(u) \in L^1(Q_T), u(0) = u_0 \text{ and} \\ \int_{\Omega} \frac{\partial u}{\partial t} w dx + \int_{\Omega} \sigma(x) \nabla u \nabla w dx + \int_{\Omega} f(u) w dx = \int_{\Omega} g w dx \quad (2.1)$$

for all test functions:  $w \in W := \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma) \cap L^\infty(\Omega)$  and for a.e  $t \in (0, T)$ , where  $Q_T = \Omega \times (0, T)$ .

**Theorem 2.1.** Assume  $(H_\alpha) - (F) - (G)$  hold. Then for any  $u_0 \in L^2(\Omega)$  and  $T > 0$  given, problem (1.1) has a unique weak solution  $u$  on the interval  $(0, T)$ . Moreover, the weak solution  $u$  depends continuously on the initial data in  $L^2(\Omega)$ .

**Proof. i) Existence.** We will prove the existence of a weak solution by using the compactness method. To overcome the essential difficulty due to the exponential nonlinearity, we exploit the weak convergence techniques in Orlicz spaces introduced in (P.G. Geredeli and A. Khanmamedov, 2013).

Let  $\{e_j\}_{j=1}^\infty$  be a basis of  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$  consisting of eigenvectors of the operator  $Au = -\text{div}(\sigma \nabla u)$  in  $\Omega$  with the homogeneous Dirichlet boundary condition, that is orthonormal in  $L^2(\Omega)$ . We look for an

approximate solution  $u_n(t)$  of the form  $u_n(t) = \sum_{j=1}^n u_{nj}(t) e_j$ , and solves the following problem:

$$\begin{cases} \left\langle \frac{\partial u_n}{\partial t}, e_j \right\rangle + \langle Au_n, e_j \rangle + \langle f(u_n), e_j \rangle = \langle g, e_j \rangle, \\ (u_n(0), e_j) = (u_0, e_j), j = 1, \dots, n. \end{cases}$$

This is a system of first-order ordinary differential equations for the functions  $u_{n1}, u_{n2}, \dots, u_{nn}$

$$\begin{cases} u'_{nj} + \lambda_j u_{nj} + \langle f(u_n), e_j \rangle = \langle g, e_j \rangle, j = 1, \dots, n, \text{ where } \lambda_j \text{ are the eigenvalues of } A. \\ u_{nj}(0) = (u_0, e_j). \end{cases}$$

by the theory of ordinary differential equations, we obtain the existence of approximate solutions  $u_n(t)$ .

We now establish some a priori estimates for  $u_n(t)$ . Multiplying the first equation in (1.1) by  $u_n(t)$ , then summing from 1 to  $n$ , we obtain:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|u_n\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|u_n\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} f(u_n) u_n dx = \int_{\Omega} g u_n dx. \quad (2.2)$$

Hence using (1.3) and the Cauchy inequality, we have:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|u_n(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 - \mu \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 - C_1 |\Omega| \leq \frac{1}{2\varepsilon} \|g\|_{L^2(\Omega)}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2$$

Therefore:

$$\frac{d}{dt} \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + 2 \|u_n(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 - 2\mu \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 - \varepsilon \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \frac{1}{\varepsilon} \|g\|_{L^2(\Omega)}^2 + 2C_1 |\Omega| \quad (2.3)$$

Since  $\|u\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 \geq \lambda_1 \|u\|_{L^2(\Omega)}^2$ , where  $\lambda_1 > 0$  is the first eigenvalue of the operator  $Au = -\text{div}(\sigma \nabla u)$ , we

get  $\frac{d}{dt} \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + (2\lambda_1 - 2\mu - \varepsilon) \|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \frac{1}{\varepsilon} \|g\|_{L^2(\Omega)}^2 + 2C_1 |\Omega|$ .

Choosing  $\varepsilon = \lambda_1 - \mu > 0$ , by the Gronwall inequality, we obtain

$$\|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq C = C(\|u_0\|_{L^2(\Omega)}, \|g\|_{L^2(\Omega)}, \lambda_1, \mu, |\Omega|, C_1, T), \text{ for all } t \in [0, T]. \quad (2.4)$$

Integrating (2.3) from 0 to  $t$ ,  $0 \leq t \leq T$  and using (2.4), we arrive at:

$$\|u_n(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \int_0^t \|u_n(s)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 ds \leq C, \text{ for all } t \in [0, T]$$

This inequality yields  $\{u_n\}$  is bounded in  $L^\infty(0, T; L^2(\Omega))$ ,  $\{u_n\}$  is bounded in  $L^2(0, T; \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma))$ .

Using the boundedness of  $\{u_n\}$  in  $L^2(0, T; \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma))$ , it is easy to check that  $\{Au_n\}$  is bounded in  $L^2(0, T; \mathcal{D}^{-1}(\Omega, \sigma))$ , where  $\mathcal{D}^{-1}(\Omega, \sigma)$  is the dual space of  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ .

From the above results, we can assume that:

$$u_n \rightharpoonup u \text{ in } L^2(0, T; \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)), u_n \rightharpoonup^* u \text{ in } L^\infty(0, T; L^2(\Omega)), Au_n \rightharpoonup Au \text{ in } L^2(0, T; \mathcal{D}^{-1}(\Omega, \sigma)).$$

On the other hand, integrating (2.2) from 0 to t using the Cauchy inequality and  $\|u\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 \geq \lambda_1 \|u\|_{L^2(\Omega)}^2$ ,

$$\text{we have } \int_0^T \|u_n\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 dt + 2 \int_{Q_T} f(u_n)u_n dxdt \leq \|u_0\|_{L^2(\Omega)}^2 + \frac{1}{\lambda_1} \|g\|_{L^2(\Omega)}^2 T. \text{ Hence } \int_{Q_T} f(u_n)u_n dxdt \leq C$$

We now prove that  $\{f(u_n)\}$  is bounded in  $L^1(Q_T)$ . Putting  $h(s) = f(s) - f(0) + \mu s$ , where  $\mu > \ell$ . Note that  $h(s)s = (f(s) - f(0))s + \mu s^2 = f'(c)s^2 + \mu s^2 \geq (\mu - \ell)s^2 \geq 0$  for all  $s \in \mathbb{R}$ . We have

$$\begin{aligned} \int_{Q_T} |h(u_n)| dxdt &\leq \int_{Q_T \cap \{|u_n| > 1\}} |h(u_n)u_n| dxdt + \int_{Q_T \cap \{|u_n| \leq 1\}} |h(u_n)| dxdt \leq \int_{Q_T} h(u_n)u_n dxdt + \sup_{|s| \leq 1} |h(s)| \|Q_T\| \\ &\leq \int_{Q_T} f(u_n)u_n dxdt + \mu \|u_n(t)\|_{L^2(Q_T)}^2 + |f(0)| \|u_n(t)\|_{L^1(Q_T)} + \sup_{|s| \leq 1} |h(s)| \|Q_T\| \leq C. \end{aligned}$$

Hence it implies that  $h(u_n)$ , and therefore  $\{f(u_n)\}$  is bounded in  $L^1(Q_T)$ . Since  $\frac{du_n}{dt} = -Au_n - f(u_n) + g$

we deduce that  $\{\frac{du_n}{dt}\}$  is bounded in  $L^2(0, T; \mathcal{D}^{-1}(\Omega, \sigma)) + L^1(Q_T)$ , and therefore in  $L^1(0, T; \mathcal{D}^{-1}(\Omega, \sigma) + L^1(\Omega))$ . Because  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma) \subset \subset L^2(\Omega) \subset \mathcal{D}^{-1}(\Omega, \sigma) + L^1(\Omega)$ , by the Aubin-Lions-Simon compactness lemma (see e.g. [Theorem II.5. J.C. Robinson, 2001, p. 102]), we have that  $\{u_n\}$  is compact in  $L^2(0, T; L^2(\Omega))$ . Hence we may assume, up to a subsequence, that  $u_n \rightarrow u$  a.e. in  $Q_T$ . Applying Lemma 6.1 in (P.G. Geredeli, 2014), we obtain that  $h(u) \in L^1(Q_T)$  and for all test function  $\xi \in C_0^\infty([0, T]; \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma) \cap L^\infty(\Omega))$ ,  $\int_{Q_T} h(u_n)\xi dxdt \rightarrow \int_{Q_T} h(u)\xi dxdt$ .

Hence  $f(u) \in L^1(Q_T)$  and  $\int_{Q_T} f(u_n)\xi dxdt \rightarrow \int_{Q_T} f(u)\xi dxdt$ , for all  $\xi \in C_0^\infty([0, T]; \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma) \cap L^\infty(\Omega))$ .

Thus, u satisfies equality (2.1). It remains to be shown that  $u(0) = u_0$ . To do this, we choose test functions  $\varphi \in C^1([0, T]; \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma) \cap L^\infty(\Omega))$  with  $\varphi(T) = 0$ . Integrating by parts in the t variable, we have

$$\int_0^T -(u, \varphi') dt + \int_0^T ((u, \varphi))_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)} dt + \int_{Q_T} (f(u) - g)\varphi dxdt = (u(0), \varphi(0)).$$

Doing the same in the Galerkin approximations yields

$$\int_0^T -(u_n, \varphi') dt + \int_0^T ((u_n, \varphi))_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)} dt + \int_{Q_T} (f(u_n) - g)\varphi dxdt = (u_n(0), \varphi(0)).$$

Taking limits as  $n \rightarrow \infty$  we arrive at  $\int_0^T -(u, \varphi') dt + \int_0^T ((u, \varphi))_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)} dt + \int_{Q_T} (f(u) - g)\varphi dxdt = (u_0, \varphi(0))$ .

Since  $u_n(0) \rightarrow u_0$ . Thus,  $u(0) = u_0$  and this implies that u is a weak solution to problem (1.1).

## ii) Uniqueness and continuous dependence on the initial data

Let u and v be two weak solutions of (1.1) with initial data  $u_0, v_0 \in L^2(\Omega)$ . Putting  $w = u - v$ , we have

$$\begin{cases} \frac{dw}{dt} + Aw + \tilde{f}(u) - \tilde{f}(v) - \ell w = 0 \\ w(0) = u_0 - v_0, \end{cases} \quad (2.5)$$

where  $\tilde{f}(s) = f(s) + \ell s$ . Here because  $w(t)$  does not belong to  $W := \mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma) \cap L^\infty(\Omega)$ , we cannot choose  $w(t)$  as a test function as in (C.T. Anh and P.Q. Hung, 2008). Consequently, the proof will be more involved. We use some ideas in (P.G. Geredeli and A. Khanmamedov, 2013). Let  $B_k : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  be the truncated

$$\text{function } B_k(s) = \begin{cases} k & \text{if } s > k \\ s & \text{if } |s| \leq k \\ -k & \text{if } s < -k \end{cases}$$

Consider the corresponding Nemytskii mapping  $\hat{B}_k : W \rightarrow W$  defined as follows

$\hat{B}_k(w)(x) = B_k(w(x))$ , for all  $x \in \Omega$ .

By Lemma 2.3 in (P.G. Geredeli and A. Khanmamedov, 2013), we have that  $\|\hat{B}_k(w) - w\|_w \rightarrow 0$  as  $k \rightarrow \infty$ . Now multiplying the first equation in (2.5) by  $\hat{B}_k(w)$ , then integrating over  $\Omega \times (\varepsilon, t)$ , where  $t \in (0, T)$ , we get:

$$\int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} \frac{d}{ds} (w(s) \hat{B}_k(w(s))) dx ds - \int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} w \frac{d}{ds} \hat{B}_k(w(s)) dx ds + \int_{\varepsilon}^t \int_{\{x: |w(x,s)| \leq k\}} \sigma(x) |\nabla w|^2 dx ds + \int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} (\tilde{f}(u) - \tilde{f}(v)) \hat{B}_k(w) dx ds - \ell \int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} w \hat{B}_k(w) dx = 0$$

Notting that  $w \frac{d}{dt} \hat{B}_k(w(s)) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\hat{B}_k(w(s)))^2$  we have:

$$\int_{\Omega} w(t) \hat{B}_k(w)(t) dx - \frac{1}{2} \|\hat{B}_k(w)(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \int_{\varepsilon}^t \int_{\{x: |w(x,s)| \leq k\}} \sigma(x) |\nabla w|^2 dx ds + \int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} (f'(\xi)) w \hat{B}_k(w) dx ds = \int_{\Omega} w(\varepsilon) \hat{B}_k(w)(\varepsilon) dx - \frac{1}{2} \|\hat{B}_k(w)(\varepsilon)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \ell \int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} w \hat{B}_k(w) dx.$$

So we have:  $\int_{\Omega} w(t) \hat{B}_k(w)(t) dx - \frac{1}{2} \|\hat{B}_k(w)(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 - \ell \int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} w \hat{B}_k(w) dx$

$$\leq \int_{\Omega} w(\varepsilon) \hat{B}_k(w)(\varepsilon) dx - \frac{1}{2} \|\hat{B}_k(w)(\varepsilon)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \ell \int_{\varepsilon}^t \int_{\Omega} w \hat{B}_k(w) dx.$$

Note that  $\tilde{f}'(s) \geq 0$  and  $sB_k(s) \geq 0$  for all  $s \in \mathbb{R}$ , by letting  $\varepsilon \rightarrow 0$  and  $k \rightarrow \infty$  in the above inequality, we obtain  $\|w(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \|w(0)\|_{L^2(\Omega)}^2 + 4\ell \int_0^t \|w(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 dt$ . Hence by the Gronwall inequality of integral, we get

$$\|w(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \|w(0)\|_{L^2(\Omega)}^2 (1 + 4\ell t e^{4\ell t}), \text{ for all } t \in [0, T]. \text{ We get the desired result.}$$

### 3. Existence of global attractors

By Theorem 2.1, we can define a continuous (nonlinear) semigroup  $S(t): L^2(\Omega) \rightarrow L^2(\Omega)$  associated to problem (1.1) as follows  $S(t)u_0 := u(t)$ , where  $u(\cdot)$  is the unique weak solution of (1.1) with the initial datum  $u_0$ . We will prove that the semigroup  $S(t)$  has a global attractor  $\mathcal{A}$  in the space  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ .

For the sake of brevity, in the following lemmas we give some formal calculations, the rigorous proof is done by use of Galerkin approximations and Lemma 11.2 in (J.C. Robinson, 2001).

#### 3.1. Existence of a global attractor in $L^2(\Omega)$ .

We first prove the existence of a bounded absorbing set in  $L^2(\Omega)$ .

**Lemma 3.1.** *The semigroup  $\{S(t)\}_{t \geq 0}$  has a bounded absorbing set in  $L^2(\Omega)$ , i.e., there exists a positive constant  $\rho_1$  such that for any bounded subset  $B$  in  $L^2(\Omega)$ , the corresponding solution  $u(\cdot)$  of with initial datum  $u_0 \in B$  satisfies*

$$\|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \rho_1, \text{ for all } t \geq T_1 = T_1(B). \quad (3.1)$$

**Proof.** Multiplying the first equation in (1) by  $u$ , we have:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|u(t)\|_{\mathbb{R}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} f(u) u dx = \int_{\Omega} g u dx. \quad (3.2)$$

Using (1.3), the inequality  $\|u\|_{\mathbb{R}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 \geq \lambda_1 \|u\|_{L^2(\Omega)}^2$  and the Cauchy inequality, we arrive at

$$\frac{d}{dt} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + (\lambda_1 - \mu) \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq 2C_1 |\Omega| + \frac{1}{\lambda_1 - \mu} \|g\|_{L^2(\Omega)}^2.$$

Hence, thanks to the Gronwall inequality, we obtain  $\|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \|u_0\|_{L^2(\Omega)}^2 e^{-(\lambda_1 - \mu)t} + R_1$ ,

where  $R_1 = R_1(\lambda_1, \mu, |\Omega|, \|g\|_{L^2(\Omega)})$ . This completes the proof if we choose, for instance,  $\rho_1 = 2R_1$ .

We now prove the existence of a bounded absorbing set in  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ .

**Lemma 3.2.** *The semigroup  $\{S(t)\}_{t \geq 0}$  has a bounded absorbing set in  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ , i.e., there exists a positive*



constant  $\rho_2$  such that for any bounded subset  $B$  in  $L^2(\Omega)$  the corresponding solution  $u(\cdot)$  of (1.1) with initial datum  $u_0 \in B$  satisfies  $\|u(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 \leq \rho_2$ , for all  $t \geq T_2 = T_2(B)$ . (3.3)

**Proof.** Multiplying the first equation in (1.1) by  $u_t$ , we obtain

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \|u\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} F(u) dx - \int_{\Omega} g u dx \right) = - \|u_t\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq 0. \quad (3.4)$$

On the other hand, integrating (3.2) from  $t$  to  $t+1$ .

$$\int_t^{t+1} \left[ \frac{1}{2} \frac{d}{ds} \|u(s)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|u(s)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} f(u) u dx \right] ds = \int_t^{t+1} \int_{\Omega} g u dx ds.$$

And using (3.1), in particular we have  $\int_t^{t+1} \left[ \frac{1}{2} \|u(s)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} F(u) dx - \int_{\Omega} g u dx \right] ds$

$$= \int_t^{t+1} \left[ -\frac{1}{2} \|u(s)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 - \frac{1}{2} \frac{d}{ds} \|u(s)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \int_{\Omega} (F(u) - f(u)u) dx \right] ds$$

$$\leq -\frac{1}{2} \|u(t+1)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \frac{1}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \int_t^{t+1} \frac{\xi}{2} \|u(s)\|_{L^2(\Omega)}^2 ds \leq \int_t^{t+1} \frac{\xi}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 dt + \frac{1}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2$$

$$\leq \frac{\rho_1(\xi+1)}{2}, \forall t \geq T_1. \text{ Hence } \int_t^{t+1} \left[ \frac{1}{2} \|u(s)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} F(u) dx - \int_{\Omega} g u dx \right] ds \leq \frac{\rho_1(\xi+1)}{2}, \forall t \geq T_1 \quad (3.5)$$

By the uniform Gronwall inequality, from (3.4) and (3.5) we deduce that:  $\frac{1}{2} \|u(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} F(u) dx - \int_{\Omega} g u dx \leq R_2$ , for all  $t \geq T_2 = T_1 + 1$ . (3.6)

Using (1.5) and the Cauchy inequality, we have

$$R_2 \geq \frac{1}{2} \|u(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \int_{\Omega} F(u) dx - \int_{\Omega} g u dx \geq \frac{1}{2} \|u(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 - \frac{\xi}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + f(0) \int_{\Omega} u dx - \int_{\Omega} g u dx$$

$$\geq \frac{1}{2} \|u(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 - \frac{\xi}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 - \left( \frac{|f(0)|}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \frac{|f(0)|}{2} |\Omega| \right) - \frac{\xi}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 - \frac{1}{2\xi} \|g\|_{L^2(\Omega)}^2.$$

Using (3.1) we obtain  $\|u(t)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 \leq \rho_2 = \rho_2(\lambda_1, \xi, |\Omega|, \|g\|_{L^2(\Omega)}, |f(0)|)$ , for all  $t \geq T_2$ .

This completes the proof.

Because the embedding  $D_0^1(\Omega, \sigma) \hookrightarrow L^2(\Omega)$  is compact and  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$  is connected, we immediately get the following theorem.

**Theorem 3.1.** *The semigroup  $\{S(t)\}$  generated by problem (1.1) has a compact connected global attractors  $\mathcal{A}_L$  in  $L^2(\Omega)$*

### 3.2. Existence of a global attractor in $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$

By Lemma (3.2) and Theorem 3.2 in [18], we see that the semigroup  $\{S(t)\}_{t \geq 0}$  is norm-to-weak continuous on  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ . Thus, to prove the existence of a compact global attractor in  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ , we only need to verify that  $S(t)$  is asymptotically compact in  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ . To do this, we will establish a bounded absorbing set in the space  $\mathcal{D}_0^2(\Omega, \sigma)$  and using the compactness of the embedding  $D_0^2(\Omega, \sigma) \hookrightarrow D_0^1(\Omega, \sigma)$ .

**Lemma 3.3.** *Suppose (F)–(G) hold. Then, for any bounded subset  $B$  in  $L^2(\Omega)$ , there exists a positive constant  $T=T(B)$  such that  $\|Au(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \rho_4$  for all  $t \geq T_3 = T_3(B)$ , where  $u(\cdot)$  is the weak solution of (1.1) with initial datum  $u_0$  in  $B$ , and  $\rho_4$  is a positive constant independent of  $B$ .*

**Proof.** By differentiating (1.1) in time, we get  $u_{tt} - \text{div}(\sigma \nabla u_t) + f'(u)u_t = 0$ . Taking the inner product of this equality with  $u_t$  in  $L^2(\Omega)$  and using (1.2), in particular, we obtain  $\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|u_t\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \xi \|u_t\|_{L^2(\Omega)}^2$ . (3.7)

On the other hand, integrating (3.4) from  $t$  to  $t+1$  using the Cauchy inequality and (3.6), we obtain:

$$\int_t^{t+1} \|u_t(s)\|_{L^2(\Omega)}^2 ds \leq R_2 - \frac{1}{2} \|u(t+1)\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 - \int_{\Omega} F(u(t+1)) dx + \int_{\Omega} g u(t+1) dx$$

$$\leq R_2 + \frac{\xi}{2} \|u(t+1)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \left( \frac{|f(0)|}{2} \|u(t)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \frac{|f(0)|}{2} |\Omega| \right) + \frac{1}{2} \|g\|_{L^2(\Omega)}^2 + \frac{1}{2} \|u(t+1)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq R_3.$$

Therefore 
$$\int_t^{t+1} \|u_t(s)\|_{L^2(\Omega)}^2 ds \leq R_3 \text{ for all } t \geq T_2. \quad (3.8)$$

Combining (3.7) with (3.8) and using the uniform Gronwall inequality, we have:

$$\|u_t\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \rho_3 \text{ for all } t \geq T_3 = T_2 + 1. \quad (3.9)$$

Multiplying the first equation in (1.1) by  $-\operatorname{div}(\sigma \nabla u)$ , using (1.2) and the Cauchy inequality, we obtain

$$\begin{aligned} \|\operatorname{div}(\sigma \nabla u)\|_{L^2(\Omega)}^2 &= \int_{\Omega} f'(u)\sigma(x)|\nabla u|^2 dx + \int_{\Omega} u_t \operatorname{div}(\sigma \nabla u) dx + \int_{\Omega} g \operatorname{div}(\sigma \nabla u) dx \\ &\leq \xi \|u\|_{\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)}^2 + \frac{1}{2} \|\operatorname{div}(\sigma \nabla u)\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|u_t\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|g\|_{L^2(\Omega)}^2. \end{aligned}$$

Using estimates (3.3) and (3.9), we arrive at  $\|\operatorname{div}(\sigma(x)\nabla u)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \rho_4$ , for all  $t \geq T_3$ .

The proof is complete.

As a direct consequence of Lemma 3.3 and the compactness of the embedding  $D_0^2(\Omega, \sigma) \hookrightarrow D_0^1(\Omega, \sigma)$ , by results in [C.T. Anh and L.T. Thuy, 2012.], we get the main result of this section.

**Theorem 3.2.** *Suppose (F)–(G) hold. Then the semigroup  $S(t)$  generated by problem (1.1) has a global attractor  $\mathcal{A}_{\mathcal{D}_0^1}$  in the space  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ , that is,  $\mathcal{A}_{\mathcal{D}_0^1}$  is compact, invariant in  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$  and attracts every bounded set of  $L^2(\Omega)$  in the topology of  $\mathcal{D}_0^1(\Omega, \sigma)$ .*

#### 4. Conclusion

The global attractor  $\mathcal{A}_{L^2}$  obtained in Theorem 3.1 and the global attractor  $\mathcal{A}_{\mathcal{D}_0^1}$  obtained in Theorem 3.2 are of course coincident, and will be denoted by  $\mathcal{A}$ . Moreover, because the global attractor is contained in any absorbing set, from Lemma 3.3 we see that the global attractor  $\mathcal{A}$  is a bounded subset in  $\mathcal{D}_0^2(\Omega, \sigma)$ . Besides, using arguments as in (M.X. Thao, 2014, Section 4), one can show that the global attractor  $\mathcal{A}$  has a finite fractal dimension in  $L^2(\Omega)$ .

#### References

- C.T. Anh, N.D. Binh and L.T. Thuy, 2010. *On the global attractors for a class of semilinear degenerate parabolic equations*. Ann. Pol. Math, 98, 71-89.
- C.T. Anh and P.Q. Hung, 2008. *Global existence and long-time behavior of solutions to a class of degenerate parabolic equations*. Ann. Pol. Math, 93, 217-230.
- C.T. Anh and L.T. Thuy, 2012. *Notes on global attractors for a class of semilinear degenerate parabolic equations*. Nonlinear Evol. Equa. Appl, 4, 41-56.
- P.G. Geredeli, 2014. *On the existence of regular global attractor for p-Laplacian evolution equation*, Appl. Math. Optim. DOI 10.1007/s00245-014-9268-y.
- P.G. Geredeli and A. Khanmamedov, 2013. *Long-time dynamics of the parabolic p-Laplacian equation*. Commun. Pure Appl. Anal, 12, 735-754.
- N.I. Karachalios and N.B. Zographopoulos, 2005. *Convergence towards attractors for a degenerate Ginzburg-Landau equation*. Z. Angew. Math. Phys. 56 (2005), 11-30.
- J.C. Robinson, 2001. *Infinite-Dimensional Dynamical Systems*. Cambridge University Press, 2001.
- M.X. Thao, 2014. *On the global attractor for a semilinear strongly degenerate parabolic equation*. Acta. Math. Viet.

### TÓM TẮT

**Sự tồn tại và đáng điều tiệm cận của nghiệm đối với một lớp phương trình Parabolic thoái hóa nửa tuyến tính với các phi tuyến bị chặn mũ**

Nguyễn Thị Hồng<sup>1</sup>, Đào Xuân Hưng<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Học Viện Kỹ Thuật Mật Mã

<sup>2</sup> Đại Học Mỏ Địa – Địa chất

Chúng tôi nghiên cứu sự tồn tại và đáng điều tiệm cận của nghiệm yếu đối với một lớp phương trình parabolic thoái hóa nửa tuyến tính cùng với các phi tuyến bị chặn mũ. Hơn nữa, kết quả đạt được của chúng tôi chỉ ra được sự tồn tại của nghiệm yếu với một số ràng buộc, sự tồn tại của tính hút toàn cục của nửa nhóm sinh bởi phương trình parabolic ban đầu trong một số không gian khác nhau.

*Từ khóa:* Phương trình parabolic suy biến; số mũ phi tuyến; nghiệm yếu; điểm hấp dẫn toàn cục

## Khả năng quang xúc tác và thu hồi của vật liệu tổ hợp $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Nguyễn Mạnh Hùng\*, Đào Việt Thắng, Nguyễn Thị Diệu Thu, Hồ Quỳnh Anh  
*Trường Đại học Mở - Địa chất*

### TÓM TẮT

Coban ferrit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Sau đó, vật liệu tổ hợp  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  đã được tạo ra trước đó và các tiền chất  $\text{AgNO}_3$  và  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Cấu trúc và thành phần của vật liệu được khảo sát thông qua phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán sắc năng lượng (EDS). Hình thái vật liệu được quan sát qua chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Khả năng quang xúc tác và thu hồi của vật liệu  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được đánh giá thông qua sự suy giảm nồng độ Rhodamine B trong dung dịch. Kết quả cho thấy, vật liệu tổ hợp tồn tại đồng thời hai pha cấu trúc của  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  và  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Quan sát thấy các hạt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có kích thước 15-18 nm, bám trên các hạt  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  kích 250-350 nm. Vật liệu tổ hợp  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  phân hủy 95,5% RhB sau 75 phút chiếu sáng và tỉ lệ thu hồi vật liệu đạt 84,3-92,5%.

*Từ khóa:* Bạc photphat; vật liệu tổ hợp;  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; quang xúc tác; thu hồi bằng từ trường.

### 1. Mở đầu

Bạc photphat ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) được chú ý sau khi được phát hiện năm 2010 về khả năng quang xúc tác rất cao của nó (Yi, Ye et al. 2010). Khả năng ứng dụng của vật liệu này xuất phát từ các đặc trưng cấu trúc, hình thái bề mặt và năng lượng vùng cấm.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  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  $\text{PO}_4$  và  $\text{AgO}_4$ , mỗi nguyên tử O liên kết với 3 nguyên tử Ag và 1 nguyên tử P xung quanh (Kahk, Sheridan et al. 2014, Botelho, Sczancoski et al. 2015). Đám mây điện tử lớn của  $\text{PO}_4^{3-}$  sẽ hút các lỗ trống và đẩy các điện tử làm phân tách các cặp điện tử-lỗ trống, tạo nên hiệu ứng quang xúc tác của vật liệu  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Ma, Lu et al. 2011).

Do độ rộng vùng cấm hẹp, vật liệu  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  có khả năng quang xúc tác rất cao trong quá trình tách  $\text{O}_2$  từ nước cũng như phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến. Độ rộng vùng cấm của  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  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, Ye et al. 2010). Do vậy,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  có thể hấp thụ bức xạ với bước sóng nhỏ hơn 530 nm và mở rộng sang vùng ánh sáng khả kiến.

Gần đây, một vài nghiên cứu về vật liệu tổ hợp giữa  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  và vật liệu từ đã được công bố. Việc tổ hợp  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  với vật liệu từ, một mặt tạo ra quá trình chuyển điện tử, lỗ trống qua lại giữa  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  và vật liệu từ dẫn đến giảm sự tái hợp các cặp điện tử-lỗ trống, từ đó làm tăng hiệu ứng quang xúc tác. Mặt khác, thành phần vật liệu từ trong cấu trúc tổ hợp làm cho vật liệu tổ hợp có thể được thu hồi bằng từ trường (Gan, Xu et al. 2016, Abroshan, Farhadi et al. 2018, Dong, Wang et al. 2018). Theo báo cáo của nhóm tác giả Abroshan (Abroshan, Farhadi et al. 2018), vật liệu tổ hợp  $\text{Ag}_3\text{PO}_3/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (30 wt%  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) đã phân hủy đến 98% methylthionium chloride (MB) sau 82 phút chiếu sáng bằng ánh sáng Mặt trời có cường độ sáng trung bình 185 mW/cm<sup>2</sup>. Vật liệu  $\text{Ag}_3\text{PO}_3/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  có tính sắt từ với từ độ bão hòa 24,4 emu/g, nhỏ hơn nhiều so với từ độ bão hòa của  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  không có từ tính. Tuy nhiên, với từ tính có được, vật liệu  $\text{Ag}_3\text{PO}_3/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dễ dàng được tách khỏi dung dịch MB bằng từ trường 0,1 T.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu tổ hợp  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  và đánh giá hiệu suất quang xúc tác, khả năng thu hồi vật liệu bằng từ trường thông qua việc phân hủy Rhodamine B trong dung dịch.

### 2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Thực nghiệm

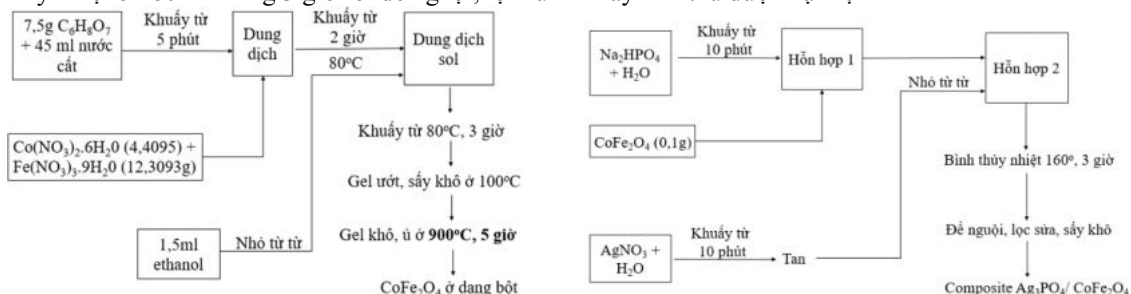
Vật liệu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Hoà tan  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  vào 45 ml nước cất. Thêm 4,4 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và 12,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  vào dung dịch  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , khuấy hỗn hợp ở 80 °C trong 2 giờ thu được sol. Nhỏ 1,5 ml ethylene glycol vào sol, tiếp tục khuấy từ ở 80 °C trong 3 giờ thu được gel ướt.

\*Tác giả liên hệ

Email: [nguyenmanhhung@humg.edu.vn](mailto:nguyenmanhhung@humg.edu.vn)

Sấy gel ướt ở nhiệt độ 100 °C thu được gel khô. Gel khô được nung ở nhiệt độ 900 °C trong 5 giờ sau đó được nghiền để thu được  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dạng bột.

Vật liệu tổ hợp  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (APO/CFO) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các bước chế tạo vật liệu tổ hợp APO/CFO như sau: Hoá chất  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  và  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được chuẩn bị theo số liệu ở Bảng 1. Hoà tan  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  và  $\text{AgNO}_3$  vào nước cất theo số liệu đã tính toán, sau đó khuấy từ trong 10 phút thu được dung dịch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  và dung dịch  $\text{AgNO}_3$ . Đổ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  vào dung dịch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  lắc đều tay thu được hỗn hợp 1. Nhỏ từ từ dung dịch  $\text{AgNO}_3$  vào hỗn hợp 1 thu được hỗn hợp 2. Hỗn hợp 2 được thủy nhiệt ở 160 °C trong 3 giờ rồi để nguội, lọc rửa và sấy khô thu được vật liệu APO/CFO.



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu CFO bằng phương pháp sol-gel và quy trình chế tạo vật liệu APO/CFO bằng phương pháp thủy nhiệt.

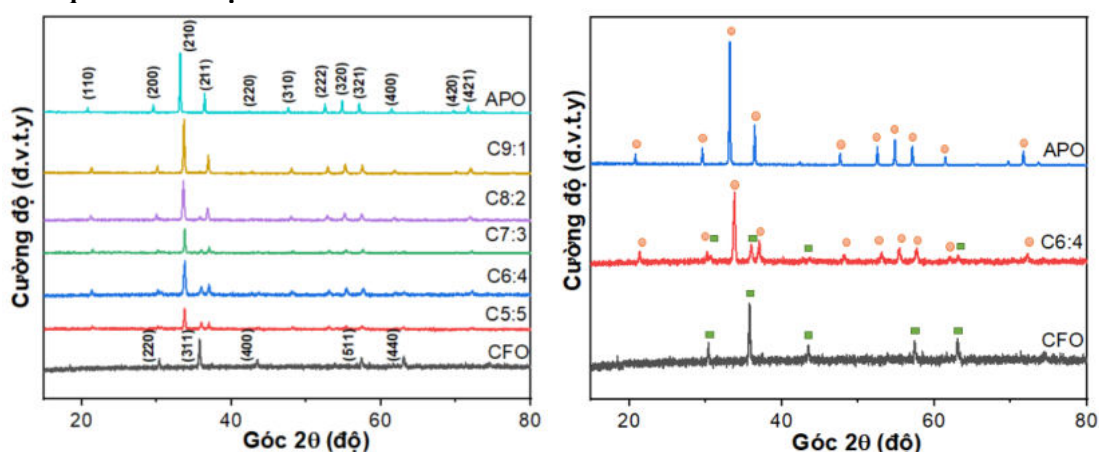
Bảng 1. Số liệu khối lượng, thể tích hóa chất  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  theo tỉ lệ mol và kí hiệu mẫu.

TT	Kí hiệu	Tỉ lệ mol APO:CFO	$\text{AgNO}_3$		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$		$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
			m (g)	V (ml)	m (g)	V (ml)	
1	C9:1	9:1	1,9548	50,03	0,8168	25,02	0,1
2	C8:2	8:2	0,8689	46,49	0,3630	23,25	0,1
3	C7:3	7:3	0,5068	49,72	0,2118	24,86	0,1
4	C6:4	6:4	0,3258	54,80	0,1361	24,40	0,1
5	C5:5	5:5	0,2172	51,14	0,0907	25,57	0,1

## 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 $\alpha$ . Phổ tán sắc năng lượng tia X được thực hiện tại Trung tâm thí nghiệm và phân tích công nghệ cao, Trường Đại học Mỏ - Địa chất. Hình thái bề mặt của vật liệu  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  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.

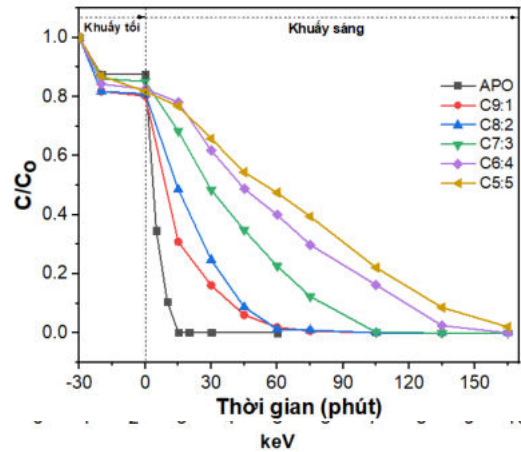
## 3. Kết quả và thảo luận



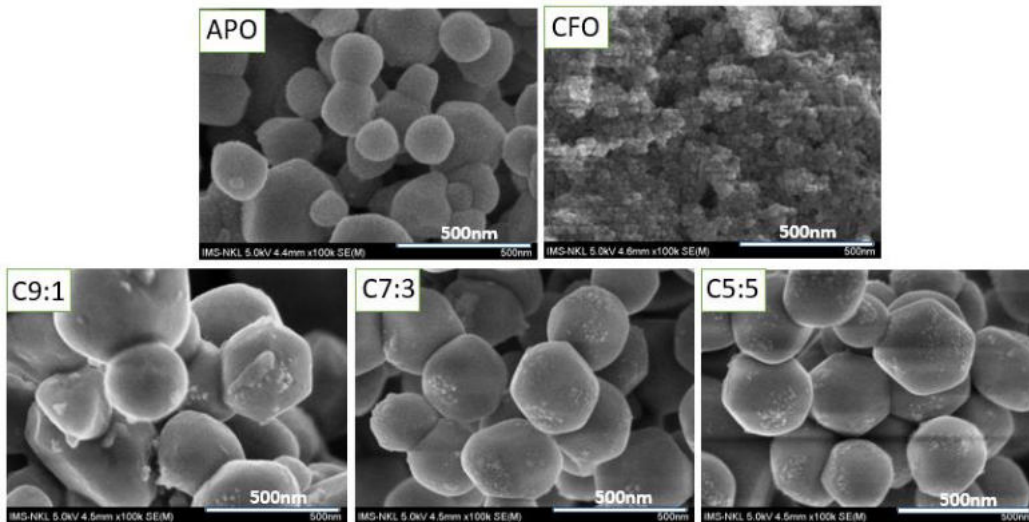
Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  chế tạo ở các điều kiện khác nhau  
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu APO, mẫu CFO và mẫu tổ hợp APO/CFO với góc nhiễu xạ

2 $\theta$  từ 10-80° được trình bày trên Hình 2. Đối với mẫu APO, có xuất hiện các đỉnh tại 2 $\theta$  = 20,8°; 30,1°; 33,2°; 36,4°; 42,1°; 57,1°; 62,7°;... ứng với họ mặt phẳng (110), (200), (210), (211), (220), (321), (400),... phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 06-0505. Điều này chứng tỏ mẫu APO chế tạo có cấu trúc lập phương tâm khối và thuộc nhóm không gian P4-3n. Với mẫu CFO, có thể thấy các đỉnh tại 2 $\theta$  = 30,1°; 35,4°; 43,5°; 57,1° và 62,7° ứng với họ mặt phẳng (220), (311), (400), (511) và (440) phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 22-1086 của pha tinh thể CFO thuộc nhóm không gian  $Fd\bar{3}m$ . Giảm độ XRD của các mẫu composite thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với cả APO, CFO và không quan sát thấy các đỉnh tạp chất nào khác, chứng tỏ rằng vật liệu CFO và vật liệu tổ hợp APO/CFO đã được chế tạo thành công.

Thành phần hoá học của vật liệu CFO và các vật liệu tổ hợp APO/CFO được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X tại 3 vùng khác nhau, kết quả được thể hiện ở Hình 3. Hình 3 cho thấy, các đỉnh phổ ứng với nguyên tố Ag, P, O, Co, Fe đều xuất hiện, điều này chứng tỏ vật liệu tổ hợp APO/CFO có chứa các thành phần hoá học mong muốn. Cường độ đỉnh ứng với nguyên tố O, Fe và Co tăng dần khi giảm tỉ lệ mol APO:CFO từ 9:1 đến 5:5 trong khi đó cường độ đỉnh ứng với nguyên tố P, Ag giảm dần khi giảm tỉ lệ mol APO:CFO.



Hình 3. Kết quả phân tích EDS của mẫu CFO, mẫu C9:1, mẫu C7:3 và mẫu C5:5.



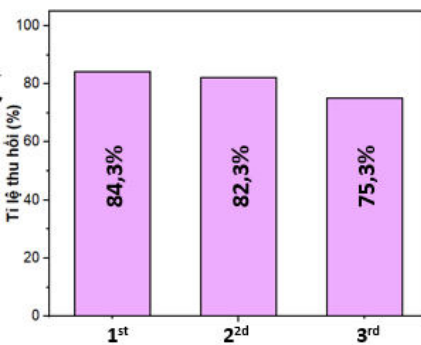
Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu APO, mẫu CFO, mẫu C9:1, mẫu C7:3 và mẫu C5:5.

Hình dạng, kích thước các hạt APO, CFO và APO/CFO được quan sát thông qua ảnh SEM được thể hiện trong Hình 4. Ảnh của CFO cho thấy nó có dạng giả cầu, khá đồng đều, kích thước hạt khoảng 15-18 nm, dễ dàng nhận thấy có sự co cụm của các đám hạt. Còn các hạt APO có cũng có dạng hình giả cầu, khá đồng đều và có kích thước hạt khoảng 250-350 nm. Tuy nhiên, vẫn có một số hạt có kích thước lớn hơn hẳn, khoảng 500 nm. Với các mẫu vật liệu tổ hợp APO/CFO, các hạt CFO nhỏ bám trên các hạt APO, có sự phân tán đều và bám dính của CFO lên bề mặt APO. Ở mẫu C9:1, quan sát thấy số hạt CFO bám dính trên hạt APO ít hơn mẫu C7:3 và mẫu C5:5. Chúng tôi hy vọng rằng, nhờ có các hạt CFO bám dính chắc vào các hạt APO mà vật liệu composite có thể dễ dàng thu hồi bằng từ trường.

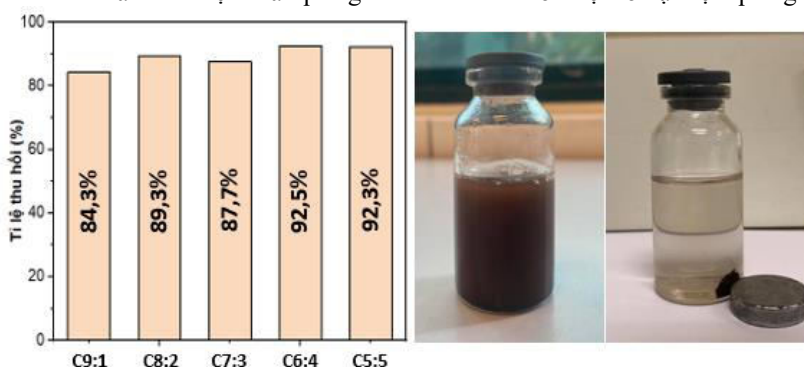
Khả năng quang xúc tác của các hệ vật liệu được thử nghiệm với dung dịch Rhodamine B (RhB) có nồng độ 10 ppm, dưới sự kích thích của ánh sáng đèn Xenon. Đầu tiên, 0,06 g vật liệu được cho vào 100 ml dung dịch RhB, khuấy từ trong điều kiện không chiếu ánh sáng trong thời gian 30 phút để vật liệu đạt trạng 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. Hiệu suất phân hủy RhB của các vật liệu tổ hợp APO/CFO theo tỉ lệ mol được đánh giá thông qua tỉ số nồng độ  $C/C_0$  và được biểu diễn trên Hình 5. Kết quả cho thấy, sau 10 phút khuấy tối, nồng độ RhB trong dung dịch giảm khoảng 12-16% tùy thuộc vật liệu tổ hợp APO/CFO. Từ 10 phút đến 30 phút, mẫu được tiếp tục khuấy tối, nồng độ RhB của hệ mẫu gần như không đổi. Điều này chứng tỏ tất cả các mẫu đạt trạng hấp phụ bão hòa sau 10 phút khuấy tối.

Khi giảm tỉ lệ mol APO:CFO từ 9:1 đến 5:5 thì hiệu suất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp giảm. Có thể lấy dữ liệu sau 75 phút chiếu sáng để so sánh. Hiệu suất quang xúc tác tăng dần của các mẫu theo thứ tự C5:5, C6:4, C3:7, C2:8 và C9:1. Vật liệu tổ hợp C9:1 cho kết quả quang xúc tác cao nhất, sau 75 phút chiếu sáng đã đạt hiệu suất phân hủy 95,5%. Chúng tôi cho rằng có 2 nguyên nhân dẫn tới việc giảm hiệu suất quang xúc tác như sau: Thứ nhất, từ kết quả SEM cho thấy các mẫu C7:3 và mẫu C5:5 có số hạt CFO bám trên bề mặt hạt APO nhiều hơn mẫu C9:1. Số hạt bám trên APO tăng sẽ che chắn ánh sáng kích thích tiếp xúc với APO dẫn tới bề mặt hạt APO được tiếp xúc với ánh sáng kích thích giảm làm cho hiệu suất quang xúc tác giảm. Thứ hai, khối lượng mẫu dùng để quang xúc tác là 0,06 g. Khi tỉ lệ mol CFO tăng thì khối lượng CFO trong vật liệu tổ hợp tăng và khối lượng APO giảm khiến cho hiệu suất trong các lần quang xúc tác giảm. Tuy vậy, các mẫu vật liệu APO/CFO vẫn cho hiệu suất quang xúc tác cao so với một số vật liệu quang xúc tác khác.

Hình 8. Dung a

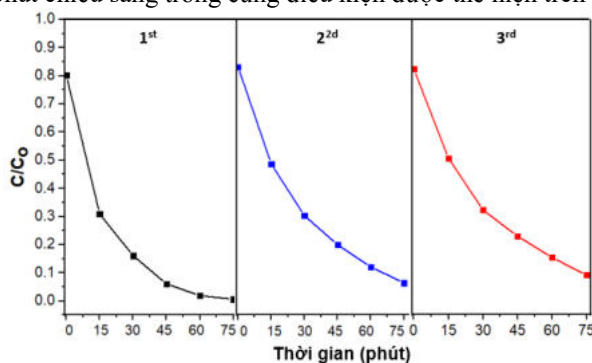


Hình 8. Tỉ lệ thu hồi của mẫu C9:1 sau 3 chu kì quang xúc tác.



Hình 6. Tỉ lệ thu hồi của vật liệu tổ hợp APO/CFO sau quang xúc tác lần thứ nhất.

Để đánh giá khả năng thu hồi và tính ổn định của vật liệu tổ hợp APO/CFO, các thí nghiệm thu hồi và quang xúc tác lặp lại đã được thực hiện. Hình 6 cho kết quả về tỉ lệ thu hồi vật liệu tổ hợp APO/CFO bằng từ trường sau khi thực hiện phản ứng quang xúc tác. Khối lượng mẫu thu hồi sụt giảm từ 7,5% đến 15,7%. Lượng mẫu bị thất thoát do quá trình lọc rửa và lượng mẫu còn bám lại cốc đựng khi lấy mẫu. Để đánh giá sự ổn định của vật liệu tổ hợp APO/CFO sau khi đã thực hiện phản ứng quang xúc tác, mẫu C9:1 sau khi thu hồi, được quang xúc tác lặp lại lần 2, lần 3. Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp C9:1 sau 3 chu kì quang xúc tác với 75 phút chiếu sáng trong cùng điều kiện được thể hiện trên Hình 7.



Hình 7. Hiệu suất quang xúc tác của mẫu C9:1 sau 3 chu kì với 75 phút chiếu sáng.

Kết quả cho thấy, sau 3 chu kì, mẫu C9:1 vẫn cho hiệu suất quang xúc tác tốt. Cụ thể, lần quang xúc tác thứ 2, mẫu cho hiệu suất 74,4% và ở lần 3, mẫu cho hiệu suất 66,2%. Sau khi quang xúc tác, mẫu được thu hồi dễ dàng bằng nam châm và tỉ lệ thu hồi mẫu sau 3 chu kì quang xúc tác được thể hiện trên Hình 8. Khối lượng của mẫu giảm 15,7% đến 24,7% cho thấy khả năng thu hồi vật liệu bằng nam châm tốt. Điều này chứng tỏ vật liệu tổ hợp APO/CFO chế tạo được có tính ổn định, có khả năng thu hồi và hiệu suất quang xúc tác cao.

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Đã đánh giá được khả năng phân hủy RhB của các mẫu vật liệu với tỉ lệ tổ hợp khác nhau. Trong đó, vật liệu tổ hợp

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với tỉ lệ 9/1 cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất, phân hủy 95,5% chất hữu cơ sau 75 phút chiếu sáng. Vật liệu có thể được thu hồi trên 90% bằng từ trường và vẫn đạt hiệu suất cao khi phân hủy chất hữu cơ sau khi được thu hồi và sử dụng lại.

#### 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

Abroshan, E., S. Farhadi and A. Zabardasti, 2018. *Novel magnetically separable Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its high photocatalytic degradation performance for organic dyes under solar-light irradiation*. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 178: 154-163.

Botelho, G., J. C. Sczacoski, 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. J. Phys. Chem. C, 119: 6293-6306.

Dong, T., P. Wang and P. Yang, 2018. *Synthesis of magnetic Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Ag/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites towards super photocatalysis and magnetic separation*. Int. J. Hydrogen Energ., 43: 20607-20615.

Gan, L., L. Xu and K. Qian, 2016. *Preparation of core-shell structured CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> incorporated Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes*. Mater. Design, 109: 354-360.

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: 6092-6099.

Ma, X., B. Lu, D. Li, R. Shi, C. Pan and Y. Zhu, 2011. *Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from First-Principles*. J. Phys. Chem. C, 115: 4680-4687.

Yi, Z., J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu and R. L. Withers, 2010. *An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation*. Nat. Mater., 9: 559-564.

## ABSTRACT

### Photocatalysis and magnetic separation of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite materials

Nguyen Manh Hung\*, Dao Viet Thang, Nguyen Thi Dieu Thu, Ho Quynh Anh  
Hanoi University of Mining and Geology

Cobalt ferrite CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was prepared by sol-gel method. The Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite material was prepared by hydrothermal method from the previously generated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the precursors AgNO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. The structure and elemental composition of the materials were investigated through X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. The material morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic ability and magnetic separation of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite materials was evaluated through the reduction of Rhodamine B concentration. The results show that, the composite material have two phases of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Size of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles were 15-18 nm and size of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> particles were 250-350 nm. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite material decomposes 95.5% Rhodamine B after 75 minutes of light and the material recovery rate reaches 84.3-92.5%.

**Keywords:** Silver phosphate; composite; Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; photocatalyst; magnetic separation.

## Tái sử dụng nước thải làng nghề tái chế nhôm bằng công nghệ màng

Nguyễn Việt Hùng\*, Nguyễn Hoàng Nam, Lê Thị Phương Thảo,  
Vũ Thị Minh Hồng, Nguyễn Mạnh Hà  
*Trường Đại học Mở - Địa chất*

---

### TÓM TẮT

Tổng hợp đánh giá hiện trạng tài nguyên nước dưới đất (NDĐ) tỉnh Ninh Bình về chất lượng và trữ lượng; Tính toán, tổng hợp hiện trạng tài nguyên nước dưới đất tỉnh Ninh Bình bằng phương pháp mô hình dòng chảy và phương pháp giải tích; đánh giá chất lượng nước dưới đất; Khoanh định các vùng nhiễm mặn, vùng ô nhiễm, hiện trạng ô nhiễm của NDĐ, dự báo xâm nhập mặn của tầng chứa nước qđ bằng phương pháp mô hình dòng chảy; Khoanh định các vùng hạn chế khai thác cho từng tầng chứa nước nhằm khai thác bền vững NDĐ, không làm cạn kiệt nguồn nước, không làm gia tăng sự ô nhiễm của NDĐ; Đề xuất cơ chế hợp tác bảo vệ nguồn nước, tăng cường thực thi pháp luật, thanh tra, kiểm tra về tài nguyên nước dưới đất, đặc biệt là cấp phép và quản lý sau cấp phép các loại giấy phép về tài nguyên nước; Đề xuất xây dựng mạng giám sát chất lượng nước dưới đất.

*Từ khóa:* TSS, TCr, Al, NF, coliform, vi sinh vật

---

### 1. Đặt vấn đề

Ở Việt Nam, nước thải làng nghề chế biến kim loại như chế biến nhôm thường chứa hàm lượng các kim loại nặng, Al và Cr rất cao, thường được thải trực tiếp ra môi trường gây ô nhiễm nghiêm trọng. Trong khi, sự cạn kiệt nguồn nước, sự gia tăng về nhu cầu nước sạch đang là những thách thức mà nhân loại phải đối mặt. Tái sử dụng nguồn nước thải phục vụ cho quá trình sản xuất vừa giảm thiểu ô nhiễm môi trường, vừa tiết kiệm nguồn nước sạch.

Các phương pháp xử lý kim loại nặng, Al, Cr trong nước thải cụm công nghiệp như: phương pháp vật lý như sử dụng màng lọc, hóa học, sinh học và phương pháp kết hợp mới chỉ tập trung xử lý các chất ô nhiễm đạt chỉ tiêu xả thải ra môi trường (Azimi, 2017; Đinh Thị Thu Hiền, 2016).

Công nghệ màng (Gang Qin, 2005; Kagramanov, 2010; Khulbe 2019; Mohammad, 2015; Vinodhini, 2016) được biết đến là một công nghệ đơn giản, hiệu quả xử lý cao, vận hành đơn giản. Trong công nghệ màng, việc loại bỏ các chất ô nhiễm diễn ra chủ yếu theo con đường lọc qua đó dung môi như nước có kích thước nhỏ đi qua lỗ màng nhờ áp suất cao, còn các ion solvat hoá (hydrat hoá) và các phân tử có kích thước lớn hơn kích thước lỗ màng sẽ bị ngăn lại không qua được màng.

Để chất lượng nước thải sau khi xử lý đạt được tiêu chuẩn của nước cấp cho quá trình sản xuất, cần phải tối ưu hoá các điều kiện tiến hành xử lý. Bài báo này đưa ra kết quả nghiên cứu, đánh giá hiệu quả của hệ thống màng lọc nano (NF), trong các điều kiện thời gian lưu khác nhau, tốc độ sục khí khác nhau, áp suất lọc khác nhau, từ đó đánh giá hiệu quả của quá trình loại bỏ TSS, coliform,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{+3}$  ... trong hệ thống và lựa chọn điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý nước thải cụm công nghiệp ở Việt Nam.

### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Hoá chất

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: các dung dịch chuẩn  $Al^{3+}$  chuẩn 1g/L, dung dịch mẫu crom chuẩn 1g/l.  $HgCl_2$ , KI, NaOH,  $NaHCO_3$ ,  $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $Ag_2SO_4$ ,  $NaNO_2$ ,  $CH_3COOH$ , NaOH,  $MnSO_4.5H_2O$ ,  $MgSO_4.7H_2O$ ; axit ascorbic ( $C_6H_8O_6$ ); 1,10-phenanthroline; pyrocatechol tím [axit 3,3', 4'trihydrofuchsin-2" sulfonic ( $C_{19}H_{14}O_7S$ )]; hexametylen tetramin ( $C_6H_{12}N_4$ ); HCl,  $H_3PO_4$ , Diphenylcabazon, axit sunfanilic,  $\alpha$ -naphtylamin, EDTA, các loại hoá chất có độ tinh khiết Pa do hãng Merck của Đức sản xuất.

#### 2.2. Đặc điểm nước thải làng nghề

Nước thải được sử dụng trong quá trình nghiên cứu được pha từ hoá chất và nước máy với các thành phần tương tự như nước thải của làng nghề tái chế kim loại. Một số thông số chính có trong nước thải

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenviethung@humg.edu.vn

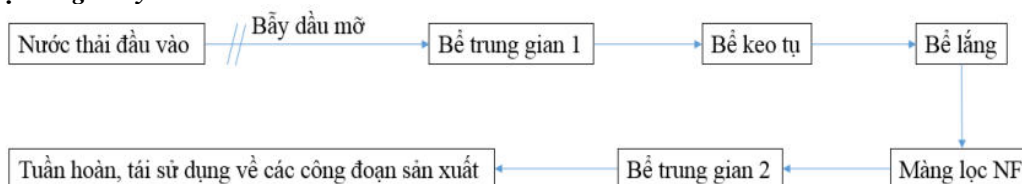


nhân tạo được chỉ ra trong bảng 2-1 dưới đây (Azimi, 2017; Bộ Tài nguyên & Môi trường, 2011; Đinh Thị Thu Hiền, 2016):

Bảng 2-1. Đặc điểm nước thải làng nghề

Thông số	Nồng độ nước thải đầu vào	Đơn vị	Yêu cầu chất lượng nước (QCVN 40 :2011/BTNMT cột B)
pH	11 - 12	-	5.5 - 9
Cr(VI)	52,3 - 62	mg/l	0,1
Al	550 - 900	mg/l	-
TSS	110-180	mg/l	100
Coliform	$3,5.10^5-4.10^5$	MPN/mL	3000

### 2.3. Hệ thống xử lý



Hình 2-1. Quy trình xử lý nước thải

Nước được bơm vào modul NF có thể thay đổi lưu lượng nhờ van điện từ. Tốc độ lọc của màng có thể thay đổi dựa vào áp suất đầu vào. Áp suất lọc của màng có thể thay đổi dựa vào điều chỉnh lưu lượng thu hồi nước. Quá trình vận hành luôn được theo dõi thường xuyên các thông số: áp suất, lưu lượng nước vào, lưu lượng nước thu hồi và lấy mẫu theo dõi hệ thống qua các chu kỳ lấy mẫu theo thời gian và mỗi chế độ vận hành được theo dõi trong thời gian 2 tuần liên tục và sẽ thay đổi các chế độ khác nhau theo chu kỳ được lập kế hoạch.

#### Lựa chọn màng và tính toán công nghệ

Màng lọc nano (Nanofilter NF) được Viện công nghệ ứng dụng cung cấp. Việc lựa chọn thiết kế mô-đun màng để đưa vào thí nghiệm dựa trên các đặc tính sau:

Bảng Error! No text of specified style in document.-2. Đặc tính của các loại màng

Đặc tính	Dạng vòng xoắn	Dạng sợi rỗng	Dạng hình ống	Tấm và khung
Mật độ (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	800	600	70	500
Lưu lượng dòng vào cần thiết (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s)	0,25 – 0,5	~ 0,005	1,0 – 5,0	0,25 – 0,5
Áp suất dòng vào (psi)	43 - 85	1,4 – 4,3	28 – 43	43 - 85
Tốc độ lọc màng	Cao	Cao	Thấp	Trung bình
Độ làm sạch	Tốt	Kém	Tuyệt vời	Tốt
Yêu cầu của dòng lọc đầu vào (µm)	10 - 25	5 - 10	Không yêu cầu	10 - 25

- Lưu lượng dòng chảy (J) được tính bằng tổng thể tích dòng chảy qua màng chia cho diện tích bề mặt màng (A) ở trong khoảng thời gian (t) xác định, được biểu thị theo phương trình sau (Kagramanov, 2010; Khulbe 2019; Mohammad, 2015; Vinodhini, 2016):

$$J = \frac{V}{A \times t}$$

trong đó: V là thể tích dòng chảy qua màng (m<sup>3</sup>)

A: Diện tích bề mặt màng (m<sup>2</sup>)

t: Khoảng thời gian tiếp xúc qua màng (giây)

- Tỷ lệ thu hồi (Y) được tính như sau:

$$Y = \frac{V_p}{V_f}$$

trong đó: V<sub>p</sub> là thể tích ngưng qua màng

V<sub>f</sub> là thể tích dung dịch đầu vào

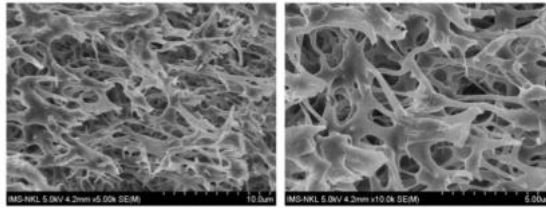
- Hiệu suất lọc qua NF (R) là được tính toán bởi công thức:

$$A = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%$$

trong đó: C<sub>p</sub> là nồng độ đầu ra của chất ô nhiễm

C<sub>f</sub> là nồng độ chất ô nhiễm trước khi qua màng

Đề phù hợp với mức độ phòng thí nghiệm nhóm nghiên cứu lựa chọn màng nano dạng sợi rỗng trong thực nghiệm của mình.



Hình 2 Error! No text of specified style in document.-2. Hình ảnh SEM của mặt cắt màng NF dạng sợi rỗng

### 2.4. Phương pháp phân tích

Lưu lượng nước đầu vào được đo bằng ống đồng, Cr(tổng) xác định bằng phương pháp đo phổ hấp thụ phân tử, theo TCVN 6222:2008. Hợp chất của nhôm được xác định theo phương pháp đo phổ dùng pyrocatechol tím, theo TCVN 6623:2000 sử dụng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS Optizen 2120UV, England.

## 3. Kết quả và thảo luận

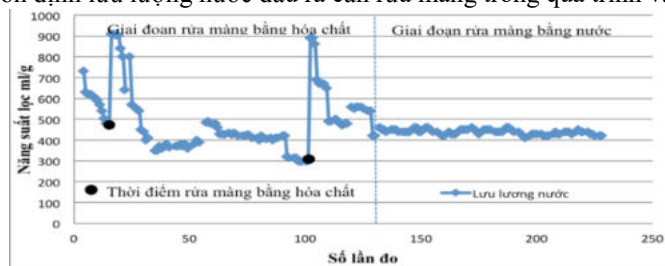
### 3.1. Năng suất lọc màng với nước thải

Quá trình vận hành nghiên cứu hiệu quả lọc màng đối với nước thải được tiến hành theo mục 2.3 và 2.4. Kết quả nghiên cứu thu được ở hình 3-1 chỉ ra rằng, hiệu suất lọc tăng dần theo sự tăng của áp suất lên màng, ở áp suất vận hành 8 atm, lượng nước có thể tăng gấp 5,2 lần so với chế độ vận hành ở áp suất 2 atm ở cùng khoảng lưu lượng nước vào. Như vậy giá trị áp suất 8 atm có thể là áp suất tối ưu cho hệ màng này trong quá trình nghiên cứu.



Hình 3-1. Năng suất lọc của hệ thống màng

Năng suất lọc của hệ màng bị giảm dần theo thời gian. Điều này có thể được giải thích là do các chất rắn lơ lửng bám dính vào màng, theo thời gian, lượng chất rắn lơ lửng tăng dần, ngăn cản nước đi qua màng. Để đảm bảo sự ổn định lưu lượng nước đầu ra cần rửa màng trong quá trình vận hành hệ thống.



Hình 3-2. Hiệu quả của quá trình rửa màng bằng hoá chất và nước sạch

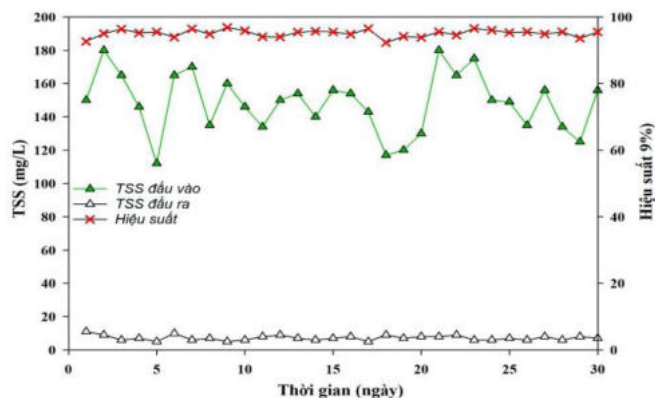
Hiệu quả của quá trình rửa màng được chỉ ra ở Hình 3-2, trong đó, lưu lượng nước đầu ra được tiến hành đo 4 lần trên ngày. Kết quả nghiên cứu thu được cho thấy, sau khi rửa màng bằng hóa chất, năng suất lọc của màng tăng mạnh sau đó giảm rất nhanh ở lần đo tiếp theo. Đối với giai đoạn rửa màng bằng nước sạch hiệu quả không được cao như rửa màng bằng hóa chất. Điều này có thể được giải thích, trong quá trình rửa màng bằng chất oxy hoá mạnh, chủ yếu là NaClO (nước javen), các hợp chất hữu cơ bị NaClO oxy hoá chuyển thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O, qua đó chúng được loại bỏ ra khỏi các lỗ màng. Tuy nhiên, đối với các chất rắn nằm sâu bên trong lỗ màng, không tiếp xúc được với các chất oxy hoá, vẫn tồn tại trong lỗ màng, làm cản trở quá trình lọc màng cũng như hiệu suất tái sử dụng của màng. Ngoài ra các chất rắn trên màng có thể chỉ bị phá vỡ một phần và tiếp tục tồn tại trên màng sau khi rửa màng và tiếp tục bị vào lỗ màng làm cho hiệu suất lọc giảm rất nhanh ở lần vận hành tiếp theo.

Việc rửa màng bằng nước sạch, các chất rắn bám trên bề mặt có thể được loại bỏ gần hết, còn đối với những chất rắn lơ lửng nằm bên trong lỗ màng thì chỉ có thể được loại bỏ một phần hoặc không đáng kể

do tác động của lực cơ học như sục khí. Tuy nhiên, do quá trình rửa màng diễn ra hàng ngày, rửa bằng nước sạch tuy có hiệu suất lọc không cao nhưng năng suất lọc rất ổn định, ngoài ra, không sử dụng hoá chất, làm giảm chi phí của quá trình vận hành cũng như lượng hoá chất thải ra môi trường nên chọn phương pháp này để duy trì trong quá trình hoạt động của màng.

### 3.2. Hiệu quả xử lý tổng chất rắn lơ lửng

Hàm lượng TSS trong nước thải là một trong những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng nước. Kết quả nghiên cứu thu được cho thấy, màng lọc NF có khả năng loại bỏ gần như hoàn toàn hàm lượng chất rắn lơ lửng ra khỏi nước.

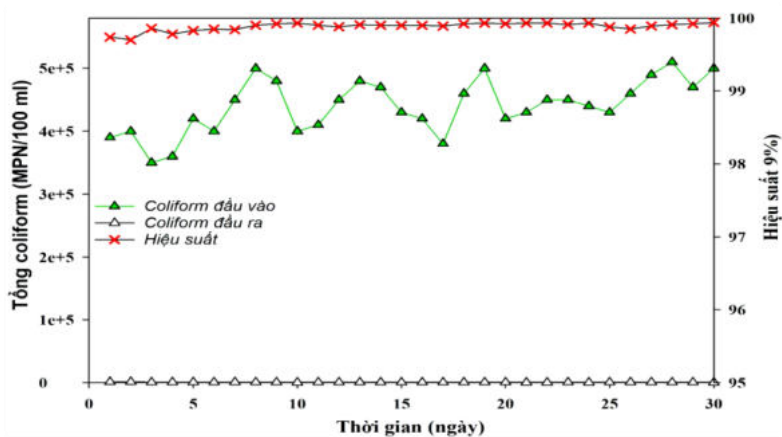


Hình 3-3. Hiệu quả xử lý TSS

Kết quả khảo sát xử lý TSS trên hình 3-3 cho thấy, giá trị TSS đầu vào khá cao, nó dao động trong khoảng 110 đến 180 mg/L tuy nhiên khi qua màng, giá trị đầu ra chỉ còn lại trong khoảng từ 5 – 11 mg/L, tương ứng với hiệu suất xử lý TSS của hệ thống đạt 92,67 – 96,57%.

### 3.3. Hiệu quả xử lý coliform

Hiệu quả loại bỏ coliform của hệ thống trong quá trình nghiên cứu được chỉ ra trên Hình 3-4. Kết quả nghiên cứu thu được cho thấy, khả năng loại bỏ coliform của hệ thống rất cao, trong suốt quá trình vận hành hiệu quả xử lý của hệ thống đạt khoảng 99,9%.



Hình 3-4. Hiệu quả xử lý coliform

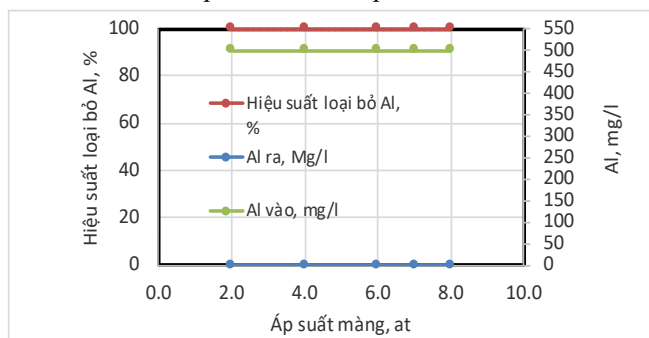
Như vậy, có thể thấy, màng lọc sợi rỗng đạt hiệu quả cao trong việc xử lý hàm lượng tổng coliform trong nước tăng khi vận tốc nước đi qua màng tăng.

### 3.4. Hiệu quả loại bỏ tổng Al

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên Hình 3-5 cho thấy, ở đầu vào hàm lượng nhôm khoảng 500 mg/L tuy nhiên sau khi đi qua màng NF, ở các điều kiện áp suất khác nhau, hàm lượng của Al ở đầu ra không đáng kể.

Khi sử dụng màng NF kích thước lỗ màng cỡ nano (hình 2-2) ở áp lực cao, các ion có kích thước phân tử nhỏ hơn kích thước của lỗ màng mới đi qua được màng như phân tử nước, trong môi trường nước thải có pH từ 8-10,  $Al^{3+}$  tồn tại ở dạng hòa tan chủ yếu là dạng hydrat aluminat  $[AlO_2.nH_2O]$ , kích thước của chúng lớn hơn rất nhiều so với nguyên tử Al và ion  $Al^{3+}$  cũng như kích thước lỗ màng nano, nên không đi qua được và bị giữ lại ở trong dung dịch. Mặc dù thay đổi áp suất lọc, các ion hydrat của aluminat vẫn không qua được màng (Kagrananov, 2010). Áp suất lên màng khác nhau thì không ảnh hưởng đến hiệu

suất loại bỏ  $Al^{3+}$ . Tuy nhiên, hiệu suất lọc phụ thuộc vào áp suất lọc.



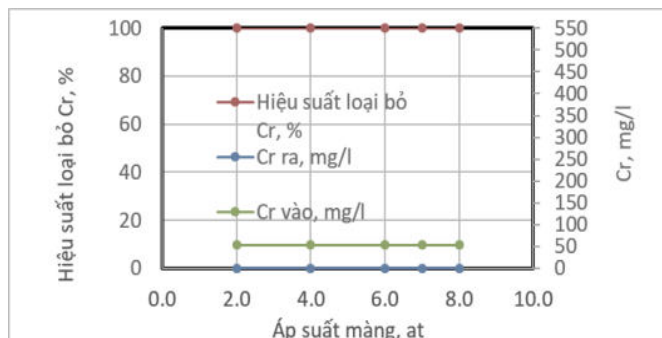
Hình Error! No text of specified style in document.-5. Hiệu suất loại bỏ Al

Từ kết quả nghiên cứu thu được cho thấy, việc loại bỏ các ion hydrat của Aluminat bằng màng nano rất hiệu quả. Như vậy có thể thấy các ion kim loại trong nước tồn tại ở dạng hydrat hoá đều bị giữ lại màng nano. Để khẳng định điều này, trong nghiên cứu tiếp theo tiếp tục nghiên cứu hiệu quả loại bỏ của ion cromat bằng màng nano.

### 3.5. Hiệu quả loại bỏ tổng Cr

Trong nước thải làng nghề tái sử dụng nhôm, bên cạnh Al còn có Cr với hàm lượng tương đối cao. Cũng giống như ion aluminat, trong nước các ion cromat được bao quanh bởi các phân tử nước tạo thành ion ở dạng hydrat  $[CrO_4.nH_2O]^{2-}$  có kích thước ion hydrat của lớn hơn rất nhiều so với kích thước của ion  $CrO_4^{2-}$  và lớn hơn rất nhiều so với nguyên tử Cr hoặc ion  $Cr^{3+}$  chúng không đi qua được màng NF dưới tác dụng của áp lực (Vinodhini, 2016).

Hình 3-6 chỉ ra rằng, ở đầu vào, hàm lượng của Cr khoảng 50 mg/l, khi thay đổi áp suất lọc từ 2 đến 8 atm, ở đầu ra, hàm lượng  $CrO_4^{2-}$  không đáng kể (không phát hiện được). Điều đó cho thấy hiệu quả loại bỏ Cr rất hiệu quả.



Hình Error! No text of specified style in document.-6. Hiệu suất loại bỏ Cr

Từ kết quả nghiên cứu trong nước thải có thể thấy rằng, sử dụng màng NF có thể loại bỏ ion cromat một cách hiệu quả, nước sau khi đi qua màng không phát hiện được ion này.

## 4. Kết luận

Đã tiến hành nghiên cứu loại bỏ các hợp chất TCr và Al, TSS và coliform có trong nước thải nhân tạo có tính chất tương tự như nước thải làng nghề chế biến nhôm bằng hệ thống màng NF. Kết quả nghiên cứu thu được chỉ ra rằng, trong điều kiện áp suất lọc tối ưu 8 atm, hiệu suất thu hồi nước từ 40 - 50% nước sạch. Hiệu quả loại bỏ Al và Cr không phụ thuộc vào áp suất lọc màng, hàm lượng của chúng trong nước sau khi đi qua màng không phát hiện được. TSS và coliform được loại bỏ bằng hệ thống màng gần như hoàn toàn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, có thể sử dụng hệ thống này để xử lý nước thải làng nghề đạt chất lượng nước cao, qua đó mở ra một hướng đi mới cho việc xử lý nước thải thành nước sinh hoạt cung cấp nước sạch, đồng thời làm giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

## 5. Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Trường Đại học Mở Địa chất và Bộ môn Hoá Khoa Khoa học cơ bản, trường đại học Mở - Địa chất đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc thực hiện nghiên cứu. Cảm ơn Viện công nghệ ứng dụng đã cung cấp màng nano (NF) cho quá trình nghiên cứu này.

## Tài liệu tham khảo

Azimi, Rezakazemi, M., Ansarpour, M, 2017, Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, *ChemBioEng Rev*, 4 (1): 1–24.

Bộ Tài nguyên & Môi trường, 2011, *Qui chuẩn kỹ thuật Quốc Gia về nước thải công nghiệp*, QCVN:40:2011/BTNMT.

Đinh Thị Thu Hiền, 2016, *Đánh giá hiện trạng môi trường nước và chất thải rắn làng nghề tái chế nhôm Mãn Xá, xã Văn Môn, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh*, Luận văn Thạc sĩ, Học viện Nông nghiệp.

Gang Qin, Michael J. McGuire, Nicole K. Blute, Chad Seidel, Leighton Fong, 2005, *Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation and filtration: A pilot-scale study*. *Environ, Sci. Technol*, 39: 6321–6327.

Kagramanov, G. G., E. N. Farnosova and G. I. Kandelaki, 2010, *Heavy Metal Cationic Wastewater Treatment with Membrane Methods*, Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants: 177-182.

Khulbe, K. C. and T. Matsuura, 2019, *Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques*, *Applied Water Science* 8(19): 19-49.

Mohammad, Y. Teow, W. Ang, Y. Chung, D. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, 2015, *Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects*, *Desalination*, 356: 226–254.

Vinodhini, P. A. and P. N. Sudha, 2016, *Removal of heavy metal chromium from tannery effluent using ultrafiltration membrane*, *Text Cloth Sustain*.

## ABSTRACT

### Reuse of aluminum recycling craft village wastewater by membrane technology

Nguyen Viet Hung\*, Nguyen Hoang Nam, Le Thi Phuong Thao,  
Vu Thi Minh Hong, Nguyen Manh Ha  
*Hanoi University of Mining and Geology*

This article presented the results of research on the efficiency of treatment of total suspended solids (TSS), coliform bacteria, compounds of Cr (TCr) and Al in industrial cluster wastewater using a nanofilter (NF) membrane system under optimal filter pressure in the range of 6 - 8 atm for water recovery efficiency of 40 - 50% of clean water. TSS treatment efficiency from 92.67 – 96.57%; The efficiency of treating coliform bacteria approximately 99.9%; Al and Cr removal efficiency is independent of the pressure applied to the membrane Initial research results show that this method has very good treatment efficiency, can be developed to treat wastewater with the goal of being reused, thereby reducing environmental pollution.

*Keywords:* TSS, TCr, Al, NF filter, coliform, microorganism.

## Dáng điệu biên của hàm Squeezing gần điểm biên lõm tuyến tính

Nguyễn Thị Lan Hương\*  
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

### TÓM TẮT

Bài báo này có hai mục đích. Mục đích đầu tiên là chứng minh rằng nếu hàm Squeezing  $\sigma_{\Omega}(q^j)$  hội tụ tới 1 với một dãy  $\{q^j\} \subset \Omega$  nào đó hội tụ tới điểm biên lõm tuyến tính  $\xi_0$  kiểu hữu hạn, thì điểm đó phải là điểm giả lõm chặt. Tiếp đến, mục đích thứ hai là xem xét dáng điệu biên của hàm Squeezing của mặt Ellipsoid tổng quát.

*Từ khóa:* Miền phức, Miền h-thác triển, Hàm Squeezing

### Đặt vấn đề

Cho  $\Omega$  là một miền trong  $C^n$  và  $p \in \Omega$ .

Cho phép nhúng chỉnh hình  $f: \Omega \rightarrow B^n = B(0; 1)$  với  $f(p) = 0$ , đặt

$$\sigma_{\Omega, f}(p) = \sup \{r > 0: B(0; r) \subset f(\Omega)\}$$

trong đó,  $B^n(z; r) \subset C^n$  là hình cầu tâm  $z$  bán kính  $r$ .

Khi đó, hàm Squeezing  $\sigma_{\Omega}: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  được định nghĩa như trong [DGZ12] là:

$$\sigma_{\Omega}(p) = \sup_f \{\sigma_{\Omega, f}(p)\}.$$

Chú ý rằng  $0 < \sigma_{\Omega}(z) \leq 1$  với mọi  $z \in \Omega$  và hàm Squeezing là bất biến đối với các ánh xạ song chỉnh hình.

Trong các nghiên cứu gần đây [DGZ16, DFW14, KZ16], các tác giả đã chứng minh rằng nếu  $p$  là điểm biên giả lõm chặt thì  $\lim_{z \in \Omega \rightarrow p \in \partial\Omega} \sigma_{\Omega}(z) = 1$ .

J. E. Forness và F. E. Wold cũng đã đưa ra bài toán ngược của kết quả này trong [FW 18, bài toán 4.1].

### Bài toán 1

Nếu  $\Omega$  là miền giả lõm bị chặn với biên trơn, và nếu  $\lim_{z \in \Omega \rightarrow p \in \partial\Omega} \sigma_{\Omega}(z) = 1$  thì biên của  $\Omega$  có giả lõm chặt tại  $p$ ?

Kết quả nghiên cứu chính xung quanh vấn đề này thuộc về A. Zimmer [Zim18, Zim19], J. E. Forness và F. E. Wold [FW18], S. Joo and K. T. Kim [JK18], P. Mahajan and K. Verma [MV19]. Hơn nữa, trong [Zim18, Zim19], A. Zimmer đã chứng minh điều khẳng định với miền lõm bị chặn với biên trơn  $C^{2,\alpha}$ . Trong [FW18], J. E. Forness và F. E. Wold đã cấu trúc một miền lõm bị chặn có biên  $C^2$ -trơn  $\Omega \subset C^n$  mà không giả lõm chặt, nhưng  $\lim_{z \in \Omega \rightarrow p \in \partial\Omega} \sigma_{\Omega}(z) = 1$ .

**Định lý 1:** Cho  $\Omega$  là một miền bị chặn trong  $C^n$  với biên giả lõm trơn. Nếu  $\xi_0$  là một điểm biên của  $\Omega$  theo kiểu hữu hạn sao cho  $\partial\Omega$  là lõm tuyến tính tại  $\xi_0$  và nếu tồn tại dãy  $\{q_j\} \subset \Omega$  sao cho  $\lim_{j \rightarrow \infty} q_j = \xi_0$  và

$$\lim_{j \rightarrow \infty} s_{\Omega}(q_j) = 1 \text{ thì } \partial\Omega \text{ là giả lõm mạnh tại } \xi_0.$$

Cổ định các số nguyên dương  $m_1, \dots, m_{n-1}$  và đặt  $P(z')$  là  $(1/m_1, \dots, 1/m_{n-1})$ -đa thức thuần nhất cho bởi

$$P(z) = \sum_{wt(K)=w(L)=1/2} a_{KL} z^K \bar{z}^L$$

Trong đó  $a_{KL} \in \mathbb{C}$  với  $a_{KL} = \bar{a}_{LK}$ , thỏa mãn  $P(z') > 0$  khi  $z' \neq 0$ .

Từ đó ta có  $z = (z_1, \dots, z_{n-1})$  và  $wt(K) = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{k_j}{2m_j}$  ký hiệu cho trọng ứng với đa chỉ số  $K=(k_1, \dots, k_{n-1})$

$\in \mathbb{N}^{n-1}$  theo trọng  $\Lambda = (1/m_1, \dots, 1/m_{n-1})$ .

Khi đó, ellipsoid tổng quát  $D_P$  trong  $C^n$  ( $n \geq 1$ ) được định nghĩa trong [NNTK] bởi  $D_P = \{(z', z_n) \in C^n: |z_n|^2 + P(z') < 1\}$

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthilanhuong@humg.edu.vn

Trong bài báo này, ta giả sử rằng miền  $D_p$  là miền WB, tức là  $D_p$  là giả lồi chặt tại mọi điểm biên bên ngoài tập  $\{(0', e^{i\theta}) : \theta \in \mathbb{R}\}$ . (xem [AGK16]).

Với  $s, r \in (0, 1]$ , theo [Lin18, bổ đề 2.5] ta định nghĩa  $D_p^s$  và  $D_p^{s,r}$  lần lượt bởi

$$D_p^s = \{z \in \mathbb{C}^n : |z-b|^2 + sP(z) < s^2\}$$

$$D_p^{s,r} = \{z \in \mathbb{C}^n : |z-b|^2 + \frac{s}{r}P(z) < s^2\}$$

trong đó  $s = 1 - b$ .

Chúng ta lưu ý rằng  $D_p^s = D_p^{s,1}$  và  $\lim \psi_j^{-1}(D_p^s) = D_p$  với một họ  $\{\psi_j\} \subset \text{Aut}(D_p)$  (xem bổ đề 2.1 trong phần 4) đóng vai trò quan trọng trong việc chứng minh kết quả chính dưới đây.

**Định lý 2:** Cho  $\Omega$  là miền con của  $D_p$  sao cho  $D_p^s \subset \Omega \subset D_p$  với  $s \in (0, 1]$ . Khi đó, với mọi  $r \in (0, 1)$ , tồn tại  $\gamma_0$  phụ thuộc vào  $r$  sao cho

$$\sigma_\Omega(z) \geq \gamma_0, \forall z \in D_p^{s,r} \cap \Omega$$

**Lưu ý:** Điểm  $p = (0', 1)$  là  $(P, s)$ -cực trị đối với mỗi miền  $\Omega_i$  (xem NNC21, định nghĩa 1.1 về điểm cực trị  $(P, s)$ ) và sự hội tụ của dãy điểm trong  $D_p^{s,r}$  tới  $p$  chính là sự hội tụ  $\Lambda$ -phi tiếp tuyến đã được giới thiệu trong [NN19, định nghĩa 3.4].

### 1. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

**Định nghĩa 1:** Cho  $\{\Omega_i\}_{i=1}^\infty$  là dãy gồm các tập mở trong đa tạp phức  $M$  và  $\Omega_0$  là một tập mở của  $M$ . Dãy

$\{\Omega_i\}_{i=1}^\infty$  được gọi là hội tụ tới  $\Omega_0$  (được viết là  $\lim \Omega_i = \Omega_0$ ) khi và chỉ khi

- (i) Với mọi tập compact  $K \subset \Omega_0$ , tồn tại  $i_0 = i_0(K)$  sao cho khi  $i \geq i_0$  thì suy ra  $K \subset \Omega_i$ ;
- (ii) Nếu  $K$  là tập compact chứa trong  $\Omega_i$  với  $i$  đủ lớn, thì  $K \subset \Omega_0$ .

**Bổ đề 1:** Cho  $\{\psi_j\} \subset \text{Aut}(D_p)$  là dãy các tự đẳng cấu

$$\psi_j(z, w) = \left( \frac{2m_j \sqrt{1 - |a_j|^2}}{m_j \sqrt{1 + \bar{a}_j z_n}} z_1, \dots, \frac{2m_{n-1} \sqrt{1 - |a_j|^2}}{m_{n-1} \sqrt{1 + \bar{a}_j z_n}} z_{n-1}, \frac{z_n + a_j}{1 + \bar{a}_j z_n} \right)$$

trong đó  $a_j \in (0, 1)$  với  $\lim a_j = 1$ . Khi đó, với  $s \in (0, 1)$  chúng ta có  $\psi_j^{-1}(D_p^s) \rightarrow D_p$  khi  $j \rightarrow \infty$ . Thêm nữa, với  $0 < \varepsilon < 1/2$  và với lân cận  $U$  bất kỳ của  $(0', 1)$  trong  $\mathbb{C}^n$  đều tồn tại số nguyên dương  $j_0 \geq 1$  sao cho

$$\bar{D}_p \setminus B((0', -1), \varepsilon) \subset \psi_j^{-1}(\bar{D}_p \cap U) \text{ với mọi } j \geq j_0.$$

### 2. Kết quả và thảo luận

Trong phần này, miền  $D \subset \mathbb{C}^n$  và điểm biên  $\xi_0 \in \partial\Omega$  được giả thiết là thỏa mãn các giả thiết của định lý 1,  $\partial\Omega$  là lồi tuyến tính theo kiểu hữu hạn  $2m$  gần điểm  $\xi_0$  của  $\partial\Omega$ . Chúng ta cũng có thể giả thiết thêm rằng  $\xi_0 = 0$ . Tồn tại lân cận  $U$  của  $\xi_0 = 0$  trong  $\mathbb{C}^n$  sao cho  $\Omega \cap U$  là lồi tuyến tính và định nghĩa bởi hàm tron

$$\rho(z_1, z') = \text{Re}(z_1) + h(\text{Im}z_1, z')$$

trong đó  $h$  là hàm thuộc lớp  $C^\infty$ .

Chúng ta cũng có thể giả thiết thêm rằng tồn tại số thực dương  $\varepsilon_0$  sao cho với mọi  $-\varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ , tập mức  $\{\rho(z) = \varepsilon\}$  là lồi tuyến tính.

Với mỗi  $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0/2)$ ,  $q \in \Omega \cap U$  với  $|\rho(q)| < \varepsilon_0/2$  và với mỗi vector  $v \in S^{n-1} = \{v \in \mathbb{C}^n : |v| = 1\}$ , ta đặt

$$\tau(q, v, \varepsilon) = \sup\{\rho > 0 : \rho(q + \lambda v) - \rho(q) < \varepsilon \text{ với mọi } \lambda \in \mathbb{C} \text{ với } |\lambda| < \rho\}.$$

Khi đó, dễ thấy  $\tau(q, v, \varepsilon)$  chính là khoảng cách từ  $q$  tới  $S_{q,\varepsilon} = \{\rho(z) = \rho(q) + \varepsilon\}$  dọc theo đường thẳng phức  $\{q + \lambda v : \lambda \in \mathbb{C}\}$ .

Với mọi điểm  $q \in \Omega \cap U$  và với mọi số dương  $\varepsilon$  đủ nhỏ, ta kết hợp

- (1) Một hệ tọa độ giải tích  $(z_1, z_2, \dots, z_n)$  tâm tại  $q$  và bảo toàn tính trực giao
- (2) Các điểm  $p_1, p_2, \dots, p_n$  trên siêu mặt  $S_{q,\varepsilon}$
- (3) Các số dương  $\tau_1(q, \varepsilon), \tau_2(q, \varepsilon), \dots, \tau_n(q, \varepsilon)$ .

Cách xây dựng được tiếp tục như sau:

$$\text{Đặt } e_1 = \frac{\nabla \rho(q)}{|\nabla \rho(q)|} \text{ và } \tau_1(q, \varepsilon) = \tau(q, e_1, \varepsilon).$$

Với  $\varepsilon$  đủ nhỏ, tồn tại duy nhất một điểm  $p_1$  trong  $S_{q,\varepsilon}$  mà có khoảng cách như trên.

Chọn một tham số hóa đường thẳng phức từ  $q$  tới  $p_1$  sao cho  $z_1(0) = q$ ,  $p_1$  thuộc trục thực dương  $\text{Re}(z_1)$ .

Bằng cách chọn trục thực đối với  $z_1$ , chúng ta có  $\frac{\partial r}{\partial x_1}(q) = 1$ , và do đó, nếu  $U$  đủ nhỏ thì  $\frac{\partial r}{\partial x_1}(z) \approx 1$

với mọi  $z \in U$ .

Chúng ta cũng có  $\tau_1(q, \varepsilon) \approx \varepsilon$ , trong đó hằng số là độc lập đối với  $q$  và  $\varepsilon$ .

Bây giờ chúng ta xét đến thành phần trục giao  $H_1$  của không gian sinh bởi trục  $z_1$  trong  $C^n$ .

Với mỗi  $\gamma \in H_1 \cap S^{n-1}$ , ta tính được  $\tau(q, \gamma, \varepsilon)$ .

Do giả thiết về kiểu hữu hạn, nên khoảng cách lớn nhất là hữu hạn và đạt được tại vector  $e_2 \in H_1 \cap S^{n-1}$ .

Ta có tập  $\tau_2(q, \varepsilon) = \tau(q, e_2, \varepsilon)$ .

Lấy  $p_2 \in S_{q, \varepsilon}$  là một điểm sao cho  $p_2 = q + \tau_2(q, \varepsilon) \cdot e_2$ .

Tọa độ  $z_2$  được xác định là tham số hóa của đường thẳng phức từ  $q$  tới  $p_2$  sao cho  $z_2(0) = q$  và  $p_2$  nằm trên trục thực dương  $\text{Re}(z_2)$ .

Tiếp theo, ta định nghĩa  $H_2$  như là thành phần trục giao của không gian sinh bởi  $z_1$  và  $z_2$  và lặp lại cách xây dựng như trên.

Cứ tiếp tục quá trình đó, chúng ta thu được  $n$  hàm tọa độ  $z_k$ , các vector  $e_k$ , các số  $\tau_k(q, \varepsilon)$  và các điểm triệt tiêu  $p_k$  ( $1 \leq k \leq n$ ). Đặt  $z_k = x_k + iy_k$  ( $1 \leq k \leq n$ ), ký hiệu cho các tọa độ thực nằm dưới.

Chúng ta giả thiết rằng  $\xi_0$  là điểm tụ của dãy các tự đẳng cấu của  $\Omega$ . Đặt  $\{q^j\} \subset \Omega$  là dãy hội tụ tới  $\xi_0$ . Thêm nữa, chúng ta có thể giả thiết rằng  $q^j \in \Omega \cap U$  với mọi  $j$ . Ta đặt tập  $\varepsilon_j = -p(q^j)$  với mọi  $j$ . Khi đó, bằng cách lập luận như trên, chúng ta xây dựng một hệ tọa độ mới  $(z^j_1, z^j_2, \dots, z^j_n)$ , các số dương  $\tau_j, 1, \dots, \tau_j, n$  và các điểm  $p^j_1, \dots, p^j_n$  liên kết với  $q^j$  và  $\varepsilon_j$ .

Sự thay đổi hệ tọa độ từ hệ tọa độ chính tắc sang hệ tọa độ  $(z^j_1, z^j_2, \dots, z^j_n)$  là do sự kết hợp của phép tịnh tiến  $T_j$  và phép biến đổi đơn vị  $A_j$ . Thêm nữa, chúng ta có thể giả thiết rằng  $(A_j \circ T_j)^{-1}$  là xác định trong một lân cận cố định của gốc tọa độ và do đó kéo theo hàm xác định  $\rho_j$  được định nghĩa bởi:

$$\rho_j = \rho \circ (A_j \circ T_j)^{-1}$$

được xác định trong một lân cận cố định của 0 bởi

$$\rho_j(z) = -\varepsilon_j + \text{Re}\left(\sum_{k=1}^n a_k^j z_k\right) + \sum_{2 \leq |\alpha| + |\beta| \leq 2m} C_{\alpha, \beta}^j z^{\alpha} z^{\beta} + O(|z|^{2m+1})$$

trong đó  $\alpha = (\alpha_2, \dots, \alpha_n)$ ,  $|\alpha| = \alpha_2 + \dots + \alpha_n$  và  $z^{\alpha} = z_2^{\alpha_2} \dots z_n^{\alpha_n}$ .

Chúng ta cũng lưu ý rằng  $O(|z|^{2m+1})$  là độc lập với  $j$ .

Đặt  $\rho \circ A$  là giới hạn của  $\rho_j$  khi  $j \rightarrow \infty$ , trong đó  $A$  là phép biến đổi đơn vị và giới hạn này hội tụ trong  $C^\infty$  trên một lân cận compact cố định của  $\xi_0$ .

Khi đó, với mọi  $j$  nhỏ hơn hoặc bằng  $n$  và với mọi đa chỉ số  $\alpha$  và  $\beta$  thỏa mãn  $2 \leq |\alpha| + |\beta| \leq 2m$ , tồn tại hai số phức  $a_j$  và  $C_{\alpha\beta}$  sao cho:

$$\lim_{j \rightarrow \infty} a_k^j = a_k, \lim_{j \rightarrow \infty} C_{\alpha\beta}^j = C_{\alpha\beta}$$

Bây giờ chúng ta xét phép co giãn:

$$\Lambda_j(z) = (\tau_{j,1} z_1, \dots, \tau_{j,n} z_n)$$

và hàm số:

$$\tilde{\rho}_j = \frac{1}{\varepsilon_j} \rho_j \circ \Lambda_j$$

Do đó, hàm xác định  $\tilde{\rho}_j$  có dạng như sau:

$$\tilde{\rho}_j = -1 + \frac{1}{\varepsilon_j} \text{Re}\left(\sum_{j=1}^n a_j^j \tau_{j,j} z_j\right) + \frac{1}{\varepsilon_j} \sum_{2 \leq |\alpha| + |\beta| \leq 2m} C_{\alpha, \beta}^j \tau_j^{\alpha+\beta} z^{\alpha} z^{\beta} + O((\varepsilon_j)^{1/2m} |z|^{2m+1})$$

trong đó:

$$\tau_j^{\alpha+\beta} = \tau_{j,2}^{\alpha_2+\beta_2} \dots \tau_{j,n}^{\alpha_n+\beta_n}$$

Hơn nữa, từ [Ni09, Prop.3.1] ta có hàm  $\tilde{\rho}_j$  là trơn và đa điều hòa, và sau khi lấy một dãy, chúng ta có thể giả sử rằng  $\{\tilde{\rho}_j\}$  hội tụ đều trên một tập compact của  $C^n$  tới một hàm đa điều hòa trơn  $\tilde{\rho}$  có dạng

$$\tilde{\rho}(z) = -1 + \text{Re}\left(\sum_{k=1}^n b_k z_k\right) + P(z')$$

trong đó  $P$  là một đa thức đa điều hòa có cấp nhỏ hơn hoặc bằng  $2m$ .

Trong phần tiếp theo, chúng ta sẽ ký hiệu  $\Gamma_j = \Lambda_j^{-1} \circ A_j \circ T_j$  với mọi  $j$ . Khi đó, ta có thể suy ra rằng  $\{\Gamma_j(\Omega \cap U)\}$  hội tụ tới mô hình:

$$\tilde{M}_p = \{z \in C^n : \tilde{\rho}(z) = -1 + \text{Re}\left(\sum_{k=1}^n b_k z_k\right) + P(z') < 0\}$$



Mà  $\tilde{M}_p$  rõ ràng là song chỉnh hình với mô hình:

$$M_p = \{z \in \mathbb{C}^n : \tilde{\rho}(z) = \operatorname{Re}(z_1) + P(z') < 0\}$$

Chúng ta sẽ xem xét dãy các song chỉnh hình  $F_j: f_j(\Omega \cap U) \rightarrow \Gamma_j(\Omega \cap U)$  xác định bởi  $F_j = \Gamma_j \circ f_j^{-1}$ .

Do  $F_j(0) = 0 \in \tilde{M}_p$  nên ta suy ra dãy  $\{F_j\}$  không hội tụ compact. Hơn nữa, tính chuẩn tắc của  $\{F_j\}$  được đảm bảo bởi [Ni09, bổ đề 4.1].

### 3. Kết luận

#### 3.1. Chứng minh định lý 1

Cho  $\{q_j\} \subset \Omega$  là một dãy cho bởi định lý 1.1, tức là

$$\lim_{j \rightarrow \infty} q_j = \xi_0 \text{ và } \limsup_{j \rightarrow \infty} (q_j) = 1.$$

Trước tiên, chúng ta đặt  $\delta_j = 2(1 - s_\Omega(q_j))$  với mọi  $j$ .

Khi đó theo giả thiết, với mỗi  $j$ , tồn tại ánh xạ chỉnh hình liên hợp  $f_j: \Omega \rightarrow B^n$  sao cho  $f_j(q_j) = (0', 0)$  và  $B(0, 1 - \delta_j) \subset f_j(\Omega)$ . Khi đó theo [DN09, mệnh đề 2.2] và theo giả thiết của định lý 1, không mất tính tổng quát, ta có thể giả sử rằng với mỗi tập compact  $K \subset B^n$  và với mỗi lân cận  $U$  của  $\xi_0$ , tồn tại số nguyên dương  $j_0$  sao cho  $f_j^{-1}(K) \subset \Omega \cap U$  với mọi  $j \geq j_0$ , tức là  $f_j(\Omega \cap U)$  hội tụ tới  $B^n$ .

Tiếp đến, từ [Ni09, bổ đề 4.1] suy ra rằng dãy  $\Gamma_j \circ f_j^{-1}: f_j(\Omega \cap U) \rightarrow \Gamma_j(\Omega \cap U)$  là trực giao và giới hạn của dãy là ánh xạ chỉnh hình từ  $B^n$  vào  $\tilde{M}_p$ .

Hơn nữa, theo định lý Montel, dãy  $f_j \circ \Gamma_j^{-1}: \Gamma_j(\Omega \cap U) \rightarrow f_j(\Omega \cap U) \subset B^n$  cũng là trực giao.

Thêm nữa, dãy  $\{\Gamma_j \circ f_j^{-1}\}$  không hội tụ compact do  $\Gamma_j \circ f_j^{-1}(0, 0') = (0, 0')$ .

Do đó, theo [DN09, mệnh đề 2.1], sau khi chọn dãy  $\{\Gamma_j \circ f_j^{-1}\}$ , chúng ta có thể giả thiết rằng tồn tại dãy con hội tụ đều trên mọi tập con compact của  $B^n$  tới hàm song chỉnh hình  $F$  từ  $B^n$  vào  $\tilde{M}_p$ , và rõ ràng là tương đương với  $M_p$ .

Bây giờ chúng ta lưu ý rằng quả cầu đơn vị  $B^n$  là song chỉnh hình với nửa mặt phẳng Siegel  $\{(z_1, z_2, \dots, z_n) \in \mathbb{C}^n : \operatorname{Re}(z_n) + |z_1|^2 + \dots + |z_{n-1}|^2 < 0\}$ . Khi đó  $M_p$  là song chỉnh hình tương đương với nửa mặt phẳng Siegel. Bởi vậy, từ [Be94, bổ đề 3.2] suy ra  $P(z) = c|z|^2$  với  $c > 0$  nào đó, tức là  $\partial\Omega$  là giả lồi chặt tại  $\xi_0$  ( $\xi_0$  có kiểu hữu hạn  $D'$  Angelo là 2).

#### 3.2. Chứng minh định lý 2

Đặt  $q = (q', q_n) \in D_p^{s,r}$  gần  $p = (0', 1)$ .

Do tính bất biến của  $D_{s,r}$ ,  $D_p$  qua phép quay  $(z', z_n) \rightarrow (z', e^{i\theta} z_n)$  với  $\theta \in \mathbb{R}$  thỏa mãn  $\operatorname{Im}(e^{i\theta} q_n) = 0$ , không mất tính tổng quát, ta có thể giả sử rằng  $\operatorname{Im}(q_n) = 0$  với mọi  $j \geq 1$ .

Bây giờ chúng ta xét đến các tự đẳng cấu  $\psi_a \in \operatorname{Aut}(D_p)$  cho bởi:

$$\psi_a(z) = \left( \frac{\sqrt[2m_1]{1 - |a|^2}}{\sqrt[2m_1]{1 + \bar{a}z_n}} z_1, \dots, \frac{\sqrt[2m_{n-1}]{1 - |a|^2}}{\sqrt[2m_{n-1}]{1 + \bar{a}z_n}} z_{n-1}, \frac{z_n + a}{1 + \bar{a}z_n} \right)$$

trong đó  $a = \operatorname{Re}(q_n) = q_n \in (0, 1)$ .

Khi đó, từ bổ đề 2.1 suy ra

$$\lim_{a \rightarrow 1} \psi_a^{-1}(D_{s,r}) = D_{p,r}; \lim_{a \rightarrow 1} \psi_a^{-1}(\Omega) = D_p$$

trong đó,  $D_{p,r} = D_{p/r} = \{z \in \mathbb{C}^n : |z_n|^2 + \frac{1}{r} P(z') < 1\}$ .

Hơn nữa, chúng ta có

$$\psi_n^{-1}(q) = \left( \frac{q_1}{\lambda^{1/2m_1}}, \dots, \frac{q_{n-1}}{\lambda^{1/2m_{n-1}}}, 0 \right) \in D_{p,r} \cap \{z = 0\}$$

trong đó  $\lambda = 1 - |a|^2$  và  $D_{p,r} \cap \{z_n = 0\} \subset D_p \cap \{z_n = 0\}$ .

Do đó, theo bổ đề 2.1 trong [NNC21] và tính bất biến của hàm Squeezing dưới các song chỉnh hình, chúng ta có kết luận rằng

$$\sigma_\Omega(q) = \sigma_{\psi_n^{-1}(\Omega)}(\psi_n^{-1}(q)) > \delta / d > 0, \forall q \in E^r \cap B(0, \varepsilon_0)$$

trong đó  $d$  ký hiệu cho đường kính của  $D_p$  và  $\delta = \operatorname{dist}(Z_p(P), Z_1(P))/2$ .

(Lưu ý:  $Z_p(P) = \{z' \in \mathbb{C}^{n-1} : P(z') = r\}$ )

### Tài liệu tham khảo

- A. Zimmer, 2018. *A gap theorem for the complex geometry of convex domains*. Trans. Amer. Math. Soc. 370 (10): 7489-7509.
- A. Zimmer, 2009. *Characterizing strong pseudoconvexity, obstructions to biholomorphisms and Lyapunov exponents*. Math. Ann. 374 (3-4): 1811-1844.
- B. Liu, 2018. *Two applications of the Schwarz lemma*. Pacific J. Math. 296 (1): 141-153.
- Ninh Van Thu, 2009. *Characterization of linearly convex domains in  $C^n$  by their noncompact automorphism groups*. Vietnam J. Math. 37(1): 67-79.
- Do Duc Thai and Ninh Van Thu, 2009. *Characterization of domains in  $C^n$  by their noncompact automorphism groups*. Nagoya Math. J, 196: 135-160.
- F. Berteloot, 1994. *Characterization of models in  $C^2$  by their automorphism groups*. Internat. J. Math., 5: 619-634.
- F. Deng, A. Guan, L. Zhang, 2012. *Some properties of squeezing functions on bounded domains*, Pacific J. Math. 257 (2): 319-341.
- F. Deng, A. Guan, L. Zhang, 2016. *Properties of Squeezing functions on bounded domains*. Trans. Amer. Math. Soc. 368 (4): 2679-2696.
- J. E. Forness, E. F. Wold, 2018. *A non-strictly pseudoconvex domain for which the squeezing function tends to 1 towards the boundary*, Pacific J. Math. 297(1): 79-86.
- K. Diederich, J. E. Forness, 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: 2124-2134.
- K.-T. Kim, L. Zang, 2016. *On the uniform squeezing property and the squeezing function*, Pac. J. Math. 282 (2): 341-358.
- Ninh Van Thu, NguyenThi Lan Huong, Tran Quang Hung, and Hyeseon Kim, 2019. *On the automorphism groups of finite multitype models in  $C^n$* , J. Geom. Anal. 29(1): 428-450.
- Ninh Van Thu, Nguyen Thi Kim Son and Chu Van Tiep, *Boundary behavior of the squeezing function near a global extreme point*, Complex Variables and Elliptic Equations, <https://doi.org/10.1080/17476933.2021.1991330>.
- Ninh Van Thu and Nguyen Quang Dieu, 2020. *Some properties of h-extendible domains in  $C^{n+1}$* . J. Math. Anal. Appl. 485 (2): 123810.
- P. Mahajan, K. Verma, 2019. *A comparison of two biholomorphic invariants*, Internat. J. Math. 30 (1): 1950012.
- T. Ahn, H. Gausier, and K.-T. Kim, 2016. *Positivity and completeness of invariant metrics*. J. Geom. Anal. 26 (2): 1173 -11185.

### ABSTRACT

## On the boundary behaviour of the Squeezing function near linearly convex boundary points

Nguyen Thi Lan Huong\*

Hanoi University of Mining and Geology

The purpose of this article is twofold. The first aim is to prove that if the squeezing function  $\sigma_\Omega(q^j)$  tends to 1 for some sequence  $\{q^j\} \subset \Omega$  converging to a linearly convex boundary point  $\xi_0$  of finite type, then this point must be strongly pseudoconvex. Then, the second aim is to investigate the boundary behaviour of the squeezing function of a general ellipsoid.

*Keywords:* Domain, h-extend, squeezing function.

## ESP teachers' roles at a technical university from teachers' perspectives

Duong Thuy Huong\*  
*Hanoi University of Mining and Geology*

---

### ABSTRACT

English for Specific Purposes (ESP) has recently attracted a lot of attention from language researchers, educators, employers as well as leaders from universities due to the requirements from workplaces and the society. Meeting students' specific needs, using suitable methodologies and activities of the discipline and general English, and focusing on the language appropriate to these activities are the main concerns of ESP studies. At present, ESP is either a compulsory or an optional subject at technical universities, which aims to help their students to be well-equipped with specific language in their working contexts and professional skills after graduation. However, the roles of ESP teachers are interpreted differently among universities. This stakeholder' perspectives on ESP and ESP teachers play an essential role in designing and implementing ESP syllabus at the university. Considering the above-mentioned issue, the paper tries to identify the roles of ESP teachers at a technical university in Vietnam from teachers' perspectives. Data for the research are collected from interviews with ESP teachers. Besides, current state of ESP teaching at the university is also analyzed and synthesized. From the findings, some recommendations are given in the hope of helping leaders to have an insight into the roles of ESP teachers at the university and making teaching and learning ESP activities more advantageous and practical in association with the university's context.

*Keywords:* English for specific purposes (ESP); teaching challenges; need analysis; ESP syllabus; training curriculum.

---

### 1. Introduction

English for Specific Purposes (ESP) plays a critical role globally due to the massive growth of higher education institutions implementing English as a medium of instruction (EMI), offering the dichotomous approach of Content and Language Integrated Learning (CLIL). ESP has found its position as an essential waypoint in the foreign language learning continuum in EMI contexts (Kırkgöz & Dikilitaş, 2018). As students advance their knowledge in their majors, they continue to acquire the English to help them understand and articulate vocational concepts, thus giving prominence to ESP. Yet, "there is a significant gap between implementation and assuring quality of ESP offerings, stemming from teachers' own incompetence and the lack of materials for specific contexts, as well as a lack of opportunities for ESP teachers to develop professionally and personally", (Kırkgöz & Dikilitaş, 2018). English for Specific Purposes is not a different variety of English in its nature. In the sense of linguistic terminology, ESP means what learner needs in target situation or what he/she wants about his/her function of language usage or what are his/her needs according to his/her own views. In other words, ESP is a learner-centred approach whose purpose is to fulfil the specific needs of target learners to satisfy either their professional or vocational demands.

As any other kind of language teaching, English for Specific Purposes is first and foremost based on the process of learning which addresses the needs of certain communities of learners, namely individuals interested in obtaining some professional skills and performing job related practices. ESP is language in context, which requires real life learning situations, scenarios that tend to duplicate the specific working or professional settings the ESP students might be related to or interested in. Instead of focusing on general grammar, vocabulary and language structures, ESP teaching-learning activities emphasize the importance of practicing the necessary skills one would mostly engage in their future fields of activity. The ESP students need to develop their language competence to successfully perform real-life tasks in multiple contexts with the aim of obtaining specific or professional purposes, (Fălăuş, 2017).

\* Tác giả liên hệ

Email: duongthuyhuong@humg.edu.vn

In some technical universities in Vietnam, ESP subjects are conducted by majored faculties, which means content teachers are also ESP teachers. The roles of ESP teachers, therefore, are somehow different between content (also ESP) teachers' and language teachers' perspectives. These different viewpoints from ESP teachers lead to dissimilarities in designing syllabus, choosing course books as well as methodology in conducting ESP lessons among universities. However, there has been little research on "ESP content - teachers' roles" at technical universities. The paper, consequently, tries to figure out the roles of ESP teachers from their own perspectives. The findings will be precious data which help leaders and managers at universities to have an insight into the roles of ESP teachers at the university and making ESP teaching and learning activities more advantageous and practical in association with the university's context and closer to the workplace's requirements.

## **2. Literature Review and Methodology**

### **2.1. Literature Review**

ESP is an umbrella term and has been defined through a variety of viewpoints by different scholars and linguists. The definitions of ESP through the time are the result of a series of events and trends operating in different ways around the world. Hutchinson & Waters (1987) defined ESP as an approach to language teaching in which all related decisions as to content and method are based on the learners' reason for learning, it "does not involve a particular kind of language, teaching material, or methodology" (p.2). They also emphasized the crucial importance of learners' needs and interests in designing an ESP course, which is encapsulated in their famous saying "Tell me what you need English for and I will tell you the English that you need" (p.8). As for them, the main factor that distinguishes ESP from General English is not the existence of a need but rather an awareness of the need. It is no exaggeration to say that needs assessment in ESP is seen as the foundation on which all other decisions are, or should be, made.

Robinson (1991) shares opinion in defining ESP as the primacy of needs analysis and that "ESP is normally goal-directed" and "ESP courses develop from a needs analysis, which aims to specify as closely as possible what exactly it is that students have to do through the medium of English". More specifically, Dudley-Evans and St John (1998) provide their definition of ESP in terms of absolute and variable characteristics of ESP:

Absolute features:

- ESP is designed to meet the specific needs of the learners;
- ESP makes use of the underlying methodology and activities of the disciplines it serves;
- ESP is centered on the language appropriate to those activities in syntax, lexis, discourse, semantics, etc., and analysis of this discourse.

Variable characteristics:

- ESP may be related to or designed for specific disciplines;
- ESP may use, in specific teaching situations, a different methodology from that of 'General English';
- ESP is likely to be designed for adult learners; either at a tertiary level institution or in a professional work situation. It could, however, be used for learners at secondary school level;
- ESP is generally designed for intermediate or advanced students. Most ESP courses assume basic knowledge of the language system, but it can be used with beginners.

This definition by Dudley-Evans and St. John is influenced by that of Strevens (1980) and very helpful in resolving arguments about what is and is not ESP. This definition, therefore, suggests that ESP is proved to be a permissive, flexible field of study, having influenced the entire process of English teaching. The ESP syllabus is designed from learners' needs analyses and the language should be used in real communication contexts instead of focusing on grammar and vocabulary. The identification of the discipline or profession of the learners is essential in defining the effectiveness of ESP teaching.

In terms of ESP teacher's role, Dudley-Evans and St John (1998) regard ESP teaching as extremely varied; therefore, the term "practitioner" rather than teacher is used to emphasize that ESP work involves much more than teaching. They have identified the five key roles for ESP practitioners who need to discharge their work as a(n):

- Teacher;
- Course designer and material provider;
- Collaborator;
- Researcher;
- Evaluator.

ESP teacher in ESP classes, therefore, is no longer a "primary knower". The students are equipped with content knowledge, so the teacher's role is to design the course based on student's knowledge and needs

with authentic updated materials. Besides, teacher also needs to work closely with field specialists, finds out appropriate teaching methods, authentic and updated materials to make students interested in the course. And finally, beside evaluating students' learning progress, the evaluation of course and teaching materials should also be conducted.

Goonetilleke (1989) stated that it is hard to find the teachers who "know English as well as the subject of the students" to teach ESP subject. Research has shown that the number of well-trained ESP practitioners is much below the required strength in different countries which is the main reason behind ineffective ESP teaching. Other research studies have also emphasized the heavy demand of not only having "a knowledge of the language of scientific discourse but also an awareness of the technical subject" (Gunawardena and Knight, 1989). Hull, (2004) has identified the role of an ESP practitioner as "a facilitator rather than presenter of content". So that ESP teachers are not "specialists in the field, but in teaching English," because their subject is English for the profession but not the profession in English (Milavic, 2006).

## **2.2. Methodology**

The paper uses document analysis and interviews to find out the roles of ESP teachers at a technical university from ESP teachers' perspectives. Interviews were conducted with 6 ESP teachers from different major faculties who have been teaching ESP for more than 5 years. All the interviewed teachers are Doctors and four of them studied and defended their Doctoral Thesis in English speaking countries. The interview questions focus on their roles in building and implementing ESP syllabus, their viewpoints in classrooms' activities, challenges. Semi-structured interviews with ESP teachers were carried out in person. The data collected were transcribed and analyzed to identify the prominent roles of ESP teachers in comparison with viewpoints from the requirements from workplaces.

## **3. Findings and Discussion**

As mentioned in Literature Review some characteristics of ESP by Dudley-Evans and St John (1998) which should be bear in mind when implementing at tertiary level: Teaching ESP is to meet the specific needs of learners; The teaching contents are related to the specific professional and career; Teaching ESP focuses on the language use associated with a specific professional or vocational activity. In general, teaching ESP is not just the language teaching theory. It is a kind of practice teaching according to the actual needs of the learners which is purposeful, targeted, and practical. Robinson (1991) identifies two characteristic features of ESP methodology: ESP can base activities on students' specialism (but need not do so), and ESP activities can (but may not) have a truly authentic purpose derived from students' target needs.

ESP subjects have been taken into the Training Curriculum of the University since the very first year. At the beginning, ESP teachers were language teachers from Department of Foreign languages. Since 1994, ESP subjects have been designed and edited by content teachers from specialized faculties at the university. Before the year 2006, ESP subjects were taught in 75 hours for third year students. However, in 2006, when the Training Curriculum changed from school year to credit system, the hours for ESP subjects were cut down from 75 hours to 45 hours (3 credits) or 30 hours (2 credits); from 300 hours to 90 hours for General English (Huong, 2017). This is because most universities, especially technical ones in Vietnam are now on the way to become autonomy. Therefore, the requirement to reconstruct the Training Curriculum from 5-year course to 4-year one to meet the needs of the economic and social development becomes imperative. (Huong, 2018). As a result, the number of credits for ESP (and some other subjects) must be reduced and its outcomes of equipping students with knowledge, work-related skills are hard to achieve.

In terms of roles of ESP Practitioner (teacher), all interviewed teachers admitted that they have never heard so many roles in a position as a teacher. As stated by Dudley-Evans and St. John (1998:7), "The ESP teacher will clearly teach language... teaching skills involved in the macro-skills of reading, writing, listening, and speaking". However, the position of "a teacher" identified by interviewees is as a major teacher, not a language one. As a result, teaching methods conducted by ESP teachers are the same in all subjects including major ones, which are not appropriate or innovative. They also believed that terminologies and translation are the most important in teaching ESP for technical students, which is thought to achieve the outcome purpose and suitable to the very short course like ESP. Such perception, to some extent makes the lessons less interesting and students passive and demotivated in ESP lessons.

With the role of a course designer and material provider, an ESP teacher "is responsible for selecting materials for the ESP class" (Dudley-Evans and St. John, 1998). In fact, all interviewed ESP teachers participated in designing the ESP course and writing ESP textbooks or lecture notes. They sometimes cooperate with different companies on research projects related to their majors. However, "it is very difficult to update the textbook or syllabus frequently. It takes us a long time to complete a textbook or edit the lectures from authentic course book." (Teacher 1). In addition, they designed the course (ESP course)

basing on the expected outcomes, the duration for the course, and the chosen textbooks because “Teachers must be the guide to students’ future job orientation. We have experience and know what is important for students to take advantages of ESP in their job in the best way” (Teacher 5). Therefore, the ESP syllabus can be said to be designed from what teachers have, not what students need. In other words, ESP courses were designed without conducting need analysis from stakeholders of ESP (Huong, 2018).

In terms of the role as a collaborator, as mentioned above, content teachers often have collaboration with their former students, partners from different companies implementing research, projects... related to their major. However, this knowledge and experience is often shared with students in major lectures, not ESP ones since “we have only 2 or 3 credits for ESP subject, which is like a quick walk or a very brief introduction into ESP” (Teacher 2).

A teacher at tertiary level is also a researcher since this is one of the requirements for a teacher (or lecturer) in scientific research. As defined by Dudley-Evans and St. John (1998:8), ESP teacher has the role as a researcher at the very least in “keeping up with the growing amount of research being published, especially in the field’s main journal *English for Specific Purposes*.” With this role, all interviewed teachers have completed “the mission” excellently in the number of published articles in national, international conferences, journals, books but in their specific fields, not ESP. Language teachers face the same problem as content ones since the published articles are purely language field, not ESP.

The work of testing students’ achievement during and at the end of a course is conducted as one of the evaluation requirements by the University. The purpose of the testing is to find out whether the students have requisite skills to undertake an academic course in English or a particular that requires a good mastery of English. Evaluation of courses and teaching materials, however, haven’t been carried out both during and at the end of the course with needs that relate to academic or professional purposes. The interviewees stated that ESP is only one of many subjects they are in charge of, so all subjects are implemented according to rules by Training Curriculum, Testing and Quality Assurance. The role as an evaluator, therefore, hasn’t fulfilled as in Dudley-Evans and St. John’s description.

The findings of this study are different from other studies in investigating the roles of an ESP teacher since in most of the studies, ESP teachers are language teachers who are proved to be more suitable for ESP teaching than those of subject knowledge for the nature and objectives of ESP pedagogy and because teaching ESP is in fact teaching languages (Tabatabaei, 2007). While language teachers face challenges in equipping with major knowledge, content teachers struggle with elements related to teaching methodologies to run an effective ESP course in which ESP learners’ learning styles, attitudes, motivation, learning strategies etc. must be considered. It can be stated that no single teaching methodology can be sufficient to address diverse and peculiar needs of ESP learners. ESP teachers, therefore, should be sensible and flexible in choosing methodologies suitable to specific learners’ needs and the university context.

#### **4. Conclusion and Recommendations**

Issues in ESP teaching at technical universities have become imperative since the requirements from society due to the development and diversity of global economy and society. Issues in ESP teaching differ between technical and social or economic universities. Development and innovation in implementing at universities consists of a variety of factors which need to be closely linked together. Every issue in ESP at tertiary level should be studied carefully from different stakeholders’ perspectives. The stakeholder who directly takes part in ESP teaching are teachers who “play a pivotal role in facilitating the learning process and their success mainly depends on those behaviors that help them achieve the aspired learning outcomes such as high grades, positive attitudes towards learning and enhanced learning skills” (Javid, 2014). As defined by Dudley-Evans & St John, an ESP teacher is a multi-functioned person: teacher; course and material designer; collaborator; researcher; evaluator. Therefore, perspectives from ESP teachers are very important especially who are specialists in the field, but not in teaching English, which contrast with ESP teachers (who are language teachers) in most previous studies. ESP courses are designed for the learners who want English for their occupation in post-academic setting or occupational setting. ESP syllabus for learners at tertiary level should include self-access study, project work, cooperative learning etc. (Javid, 2015). In other words, content teachers, language teachers, learners (not only students but those who are sent by companies as well), graduates, employers should be actively involved in the process of the choice of the content materials, curriculum development and teaching methodology to ensure the authenticity, reliability and practical of the ESP curriculum at universities. The decision of choosing content teachers or language teachers to teach ESP should be carefully considered based on the outcomes of the course as well as the context, characteristics of the university.

ESP teaching is considered as an interdisciplinary, in which members from different discourse communities participate with the aim of joint construction and instruction of ESP texts, removes the

traditional boundaries between disciplines, which certainly lead to more effective ESP programs. The collaboration between language teachers and content ones is highly suggested in current situation to bridge as much as possible the gaps revealed from both teachers. Based on Swales' framework (1988), cooperative activities between English teachers and content teachers are concerned. During collaborative activities, language teachers and content teachers work together to devise appropriate negotiated syllabuses as well as teaching and learning activities and in team-teaching activities, they work together in the same ESP classroom to teach the material simultaneously. However, in some situations, inexperienced and untrained teachers (either English teachers or content ones) are sent to conduct ESP class which may lead to the great prejudice of academic faculties against English faculty and vice versa. Consequently, administrating teacher-training programs and workshops in interdisciplinary community should be given regularly.

After all, the first and foremost thing which should be implemented is an appropriate policy on both EGP and ESP issued by the university. The challenges facing teaching and learning ESP may vary from different universities and any solutions given should be suitable and feasible to the situation of each university. Then, teaching and learning ESP at university will become more effective and fulfill partly the requirements from workplace.

## References

- Aliakbari, M., & Boghayeri, M., 2014. *A needs analysis approach to ESP design in Iranian context*. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 98, 175-181.
- Bouzidi, H., 2009. *Between the ESP Classroom and the Workplace: Bridging the Gap*. Paper presented at the English Teaching Forum.
- Çelik, S., Stavicka, A., & Odina, I., 2018. *Are we really teaching English for specific purposes, or basic English skills? The cases of Turkey and Latvia Key issues in English for specific purposes in higher education* (pp. 243-264): Springer.
- Dudley-Evans, T., 1998. *An Overview of ESP in the 1990s. The Japan Conference on English for Specific Purposes Proceedings*, Aizuwakamatsu City, Fukushima, Japan.
- Fălăuș, A., 2017. *The current challenges of teaching ESP*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Goonetilleke, D. C., 1989. *Language Planning and ESP with Special Reference to Sri Lanka*. in: *ESP in Practice* (Peterson, P W), ed; English Language Programs Division, United States Information Agency. Washington, D. C. 41-46.
- Gunawardena, L. & Knight, S., 1989. *ESP Course in the Faculty of Engineering and Medicine at the University of Peradeniya, Sri Lanka*. in: *ESP in Practice* (Peterson, P. W.), ed; English Language Programs Division, United States Information Agency. Washington, D. C. 110-114.
- Hull, M., 2004. *Changing the paradigm for medical English language teaching*. International Symposium of English for Medical Purposes, Xi'an, China. 2005.
- Huong, D. T., 2017. *Dạy và học tiếng Anh chuyên ngành tại Trường Đại học Mở- địa chất: Thực trạng và giải pháp*. Hội thảo Khoa học Quốc gia, Đại học Ngoại ngữ, ĐHQGHN (GRS).
- Huong, D. T., 2018. *Current challenges of teaching ESP at a technical university in Vietnam*. *International Graduate Research Symposium Proceedings: Linguistics Foreign Language Education Interdisciplinary fields*.
- Hutchinson, T., & Waters, A. 1987. *English for specific purposes: Cambridge University Press*.
- Ibrahim, A. I., 2010. *ESP at the tertiary level: Current situation, application and expectation*. *English Language Teaching*, 3(1), 200.
- Javid, C. Z., 2014. *Perceptive determination of Saudi EFL learners about the characteristics of an ideal English language teacher*. *Research on Humanities and Social sciences*, 4(8), 42-53.
- Javid, C. Z., 2015. *English for specific purposes: role of learners, teachers and teaching methodologies*. *European Scientific Journal*, 11(20).
- Kırkgöz, Y., & Dikilitaş, K., 2018. *Recent developments in ESP/EAP/EMI contexts Key Issues in English for Specific Purposes in Higher Education* (pp. 1-10): Springer.
- Robinson, P. C., 1991. *ESP today: A practitioner's guide: Prentice Hall Hemel Hempstead*.
- Stevens, P., 1980. *Teaching English as an international language*. Oxford: Pergamon Press Ltd.
- Swales, J., 1988. *Episodes in ESP. Hemel Hempstead: Prentice hall International*.
- Tabatabaei, O., 2007. *Who qualifies to monitor an ESP course: a content teacher or a language teacher?* *Indian Journal of Applied Linguistics*, 33(1), 77-86.

## TÓM TẮT

# Vai trò của giáo viên dạy tiếng Anh chuyên ngành tại trường đại học khối kỹ thuật qua quan điểm của giáo viên

Dương Thúy Hương\*  
*Trường Đại học Mở- Địa chất*

Tiếng Anh chuyên ngành (TACN) gần đây đã thu hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu ngôn ngữ, nhà giáo dục, nhà tuyển dụng cũng như các nhà lãnh đạo từ các trường đại học do nhu cầu từ xã hội và các đơn vị tuyển dụng. Các nhà nghiên cứu về TACN quan tâm đến việc đáp ứng nhu cầu cụ thể của người học, sử dụng các phương pháp và hoạt động phù hợp với môn học chuyên ngành và tiếng Anh để người học có thể sử dụng một cách tốt nhất ngôn ngữ này tại nơi làm việc. Hiện tại, TACN ở một số trường đại học kỹ thuật vừa là môn học bắt buộc, vừa là môn học tự chọn nhưng đều gắn liền với mục đích trang bị cho sinh viên các kỹ năng và ngôn ngữ sử dụng trong môi trường công việc sau này. Tuy nhiên, vai trò của giáo viên dạy TACN chưa được hiểu một cách rõ ràng đặc biệt là ở các trường kỹ thuật có giáo viên dạy TACN là các giáo viên đến từ các Khoa chuyên môn của Trường. Việc tìm hiểu vai trò của giáo viên dạy TACN từ chính quan điểm của giáo viên và của các bên liên quan đến TACN đóng một vai trò thiết yếu trong việc thiết kế, xây dựng và triển khai môn học TACN tại trường đại học. Do đó, bài báo cố gắng xác định vai trò của giáo viên dạy TACN từ chính quan điểm của giáo viên thông qua các phương pháp nghiên cứu như phỏng vấn và phân tích tài liệu. Dữ liệu thu thập được phân tích và tổng hợp từ đó đưa ra một số khuyến nghị giúp các nhà lãnh đạo cũng như một số bên liên quan của TACN có góc nhìn rõ hơn về vai trò của giáo viên dạy TACN để từ đó giúp hoạt động dạy và học TACN thuận lợi hơn và thiết thực hơn gắn liền với bối cảnh của Trường và nhu cầu từ các đơn vị tuyển dụng.

*Từ khóa:* Tiếng Anh chuyên ngành (TACN); thách thức về giảng dạy TACN; phân tích nhu cầu; thiết kế chương trình TACN.



## Độ đo xác suất trên $C[0,1]$

Nguyễn Thế Lâm\*  
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

### TÓM TẮT

Bài báo này có hai phần chính. Phần 1 chỉ ra điều kiện cần và đủ để hai độ đo trên  $C[0,1]$  bằng nhau. Phần 2 chỉ ra điều kiện cần và đủ để  $\bar{\Gamma}$  là compact với  $\Gamma$  là tập các độ đo xác suất trên  $C[0,1]$ ,  $C[0,1]$  là không gian các hàm liên tục trên  $[0,1]$ . Trong bài báo có sử dụng các công cụ của lý thuyết độ đo và 2 bổ đề 2.1 và 2.2.

*Từ khóa:* Độ đo, quá trình ngẫu nhiên,  $\sigma$ -đại số, tập Borel, không gian xác suất.

### 1. Đặt vấn đề

Ta biết rằng các độ đo xác suất trong không gian các hàm liên tục đóng vai trò quan trọng trong lý thuyết các quá trình ngẫu nhiên và các bài toán kiểm định giả thiết, phi tham số. Nội dung chính của bài báo này là để mô tả các tập con compact yếu của không gian các độ đo xác suất trên các không gian hàm như thế.

Cho  $\Omega, S, P$  là một không gian xác suất và  $T$  là một tập con của đường thẳng thực. Một quá trình ngẫu nhiên có nghĩa là một họ được đánh chỉ số  $\xi_t, t \in T$  của các biến ngẫu nhiên nhận giá trị thực trên  $\Omega$ .

Nói chung,  $T$  là một khoảng trên đường thẳng thực. Cho trước  $\omega \in \Omega, \varphi_\omega : t \rightarrow \xi_t \omega$  là một hàm thực trên  $T$ . Nó được gọi là một phép thể hiện của quá trình ngẫu nhiên.

Cho  $X$  là không gian các hàm nhận giá trị thực trên  $T$ . Với mỗi  $t \in T$ , ánh xạ  $x \rightarrow x(t)$  ánh xạ  $X$  vào đường thẳng thực. Cho  $\beta$  là  $\sigma$ -đại số nhỏ nhất các tập con của  $X$  mà đối với  $\beta$  tất cả các ánh xạ này là đo được với mọi  $t \in T$ . Nếu  $\xi_t : t \in T$  là một quá trình ngẫu nhiên ánh xạ  $\varphi : \omega \rightarrow \varphi_\omega$  là một ánh xạ đo được từ  $\Omega$  vào  $X$  (tương ứng với các  $\sigma$ -đại số  $S$  và  $\beta$ ), và do đó ta thu được một độ đo  $\mu$  trên  $\beta$  bằng cách đặt

$$\mu(A) = P[\varphi^{-1}(A)] \forall A \in \beta,$$

$\mu$  được gọi là độ đo hoặc phân phối tương ứng với quá trình ngẫu nhiên. Đôi khi  $X, \beta, \mu$  được gọi là quá trình ngẫu nhiên.

Theo quan điểm ở trên, rõ ràng nghiên cứu các quá trình ngẫu nhiên quy về nghiên cứu các độ đo trên không gian hàm  $X, \beta$ . Tuy nhiên  $X$  là không gian các hàm không phù hợp cho các ứng dụng. Tốt hơn là có không gian cơ bản mà trên đó các độ đo được xử lý như một không gian metric tách được hoặc một không gian metric tách được đủ. Trường hợp đơn giản nhưng quan trọng khi ta lấy  $T = [0,1]$  và xét tập con  $C[0,1]$  của  $X$ .  $C[0,1]$  là không gian các hàm liên tục trên  $[0,1]$ .

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Ta thấy rằng  $C[0,1]$  là một không gian Banach tách được nếu ta xác định với  $x \in C[0,1]$

$$\|x\| = \sup_{0 \leq t < 1} |x(t)|$$

với mỗi  $x \in C[0,1]$  và  $\delta > 0$ , ta định nghĩa

$$\omega_x \delta = \sup_{|t'-t| \leq \delta} |x(t') - x(t)|$$

Bởi vì một hàm liên tục trên  $[0,1]$  là liên tục đều, suy ra rằng  $\omega_x \delta \rightarrow 0$  khi  $\delta \rightarrow 0$  với mỗi  $x$ . Ta sẽ viết  $C$  thay vì  $C[0,1]$ . Chú ý rằng cả  $x \rightarrow \|x\|$  và  $x \rightarrow \omega_x \delta$  là liên tục trên  $C$ .

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthelam@hmg.edu.vn

Bây giờ ta sẽ đưa ra một tiêu chuẩn compact của một tập các độ đo xác suất trên  $C$ .

**Bổ đề 2.1.** Cho  $A \subseteq C$ . Để  $\bar{A}$  là compact cần và đủ là 2 điều kiện sau đồng thời được thỏa mãn:

$$i \sup_{x \in A} |x - 0| < \infty,$$

$$ii \lim_{\delta \rightarrow 0} \sup_{x \in A} \omega_x(\delta) = 0$$

**Bổ đề 2.2.** Cho  $\Gamma$  là tập các độ đo xác suất trên  $C$ . Để  $\bar{\Gamma}$  là compact cần và đủ là với mỗi  $\varepsilon > 0$  tồn tại một hằng số  $M_\varepsilon > 0$  và một hàm  $\omega(\delta, \varepsilon)$  giảm tới 0 khi  $\delta \downarrow 0$  sao cho

$$i \mu \in \Gamma : |x - 0| \leq M_\varepsilon \quad \forall x \in A$$

$$ii \mu \in \Gamma : \omega_x(\delta) \leq \omega(\delta, \varepsilon) \quad \forall \delta > 1 - \frac{\varepsilon}{2} \quad \forall \mu \in \Gamma$$

### 3. Kết quả và thảo luận

**Định lý 3.1.** Lớp  $\beta_C$  các tập con Borel của  $C$  trùng với  $\sigma$ -đại số nhỏ nhất các tập con của  $C$  mà đối với  $\sigma$ -đại số này các ánh xạ  $\pi^t : x \rightarrow x - t$  là đo được  $\forall t \in [0, 1]$ . Nếu  $\mu$  và  $\nu$  là 2 độ đo trên  $C$ , điều kiện cần và đủ để  $\mu = \nu$  là  $\mu^{t_1, \dots, t_k} = \nu^{t_1, \dots, t_k} \forall k$  và  $t_1, t_2, \dots, t_k \in [0, 1]$ . Ở đó  $\mu^{t_1, \dots, t_k}$  và  $\nu^{t_1, \dots, t_k}$  là các độ đo trong không gian vectơ  $k$  chiều  $R^k$  được cảm sinh lần lượt bởi  $\mu$  và  $\nu$  thông qua ánh xạ  $\pi^{t_1, \dots, t_k} : x \rightarrow (x - t_1, \dots, x - t_k)$ .

#### Chứng minh.

Giả sử  $A$  là  $\sigma$ -đại số nhỏ nhất các tập con của  $C$  mà đối với  $\sigma$ -đại số này các ánh xạ  $\pi^t$  là đo được với mọi  $t$ . Bởi vì mỗi  $\pi^t$  là liên tục trên  $C$  suy ra  $A \subseteq \beta_C$ . Để chứng minh  $\beta_C \subseteq A$ , thật là đủ để chỉ ra rằng  $A$  chứa tất cả các tập mở. Bởi vì  $C$  là tách được nên mỗi tập mở là hợp đếm được của các hình cầu đóng và bởi vậy nó là đủ để chứng minh rằng  $A$  chứa tất cả các hình cầu đóng.

Nếu  $a > 0$  là số thực bất kỳ,  $x_0 \in C$  và  $r_1, r_2, \dots$  là một sự liệt kê các số hữu tỉ trong  $(0, 1)$ , ta có:

$$x : \|x - x_0\| \leq a = \bigcap_{n=1}^{\infty} x : |x - r_n - x_0 - r_n| \leq a$$

Vế phải của phương trình trên nằm trong  $A$  suy ra hình cầu  $\{x : \|x - x_0\| \leq a\} \in A$ , do đó  $A = \beta_C$ .

Để chứng minh phần thứ 2 ta viết:

$$A_{t_1, \dots, t_k} = \pi^{t_1, \dots, t_k}^{-1} A : A \subseteq R^k, A \text{ là tập Borel} \quad \bigcup_{k, t_1, \dots, t_k} A_{t_1, \dots, t_k} = F.$$

Hiển nhiên,  $\mu^{t_1, \dots, t_k} = \nu^{t_1, \dots, t_k} \forall k$  và  $t_1, \dots, t_k \in [0, 1]$  chỉ ra rằng  $\mu \in E = \nu \in E \quad \forall E \in F$ .  $F$  là một đại số Boolean sinh ra  $A$  bởi vậy ta có  $\mu \in E = \nu \in E \quad \forall E \in A$ . Điều này chứng minh rằng  $\mu = \nu$ .

**Bổ đề 2.2.** Cho  $\Gamma$  là tập các độ đo xác suất trên  $C$ . Để  $\bar{\Gamma}$  là compact cần và đủ là với mỗi  $\varepsilon > 0$  tồn tại một hằng số  $M_\varepsilon > 0$  và một hàm  $\omega(\delta, \varepsilon)$  giảm tới 0 khi  $\delta \downarrow 0$  sao cho

$$i \mu \in \Gamma : |x - 0| \leq M_\varepsilon \quad \forall x \in A$$

$$ii \mu \in \Gamma : \omega_x(\delta) \leq \omega(\delta, \varepsilon) \quad \forall \delta > 1 - \frac{\varepsilon}{2} \quad \forall \mu \in \Gamma$$

#### Chứng minh.

Giả sử  $\Gamma$  là một tập các độ đo thỏa mãn các điều kiện ở trên.

Với  $\varepsilon > 0$ , ta viết

$$A_\varepsilon = \{x : |x - 0| \leq M_\varepsilon\}$$

$$B_\varepsilon = \{x : \omega_x(\delta) \leq \omega(\delta, \varepsilon) \quad \forall \delta > 1 - \frac{\varepsilon}{2}\}$$

Khi đó  $K_\varepsilon = A_\varepsilon \cap B_\varepsilon$  là một tập đóng. Theo bổ đề 2.1,  $K_\varepsilon$  là compact. Rõ ràng  $\mu \in K_\varepsilon \quad \forall \mu \in \Gamma, \varepsilon > 0$ .

suy ra  $\bar{\Gamma}$  là compact.

Ngược lại, giả sử  $\bar{\Gamma}$  là compact. Khi đó tồn tại một tập compact  $K_\varepsilon$  sao cho  $\mu_{K_\varepsilon} > 1 - \frac{\varepsilon}{2} \forall \mu \in \Gamma$ .

Đặt:

$$M_\varepsilon = \sup_{x \in K_\varepsilon} |x - 0|,$$

$$\omega_{\delta, \varepsilon} = \sup_{x \in K_\varepsilon} \omega_x(\delta)$$

Theo bổ đề 2.1,  $M_\varepsilon < \infty$  và  $\omega_{\delta, \varepsilon} \downarrow 0$ .

Rõ ràng:

$$\mu_{\{x: |x - 0| \leq M_\varepsilon\}} \geq \mu_{K_\varepsilon} > 1 - \frac{\varepsilon}{2}$$

$$\mu_{\{x: \omega_x(\delta) \leq \omega_{\delta, \varepsilon} \forall \delta\}} \geq \mu_{K_\varepsilon} > 1 - \frac{\varepsilon}{2}, \forall \mu \in \Gamma$$

**Định lý 3.2.** Giả sử  $\Gamma$  là một tập các độ đo xác suất trên  $C$ . Để  $\bar{\Gamma}$  là compact cần và đủ là các điều kiện sau được thỏa mãn:

i Với mỗi  $\varepsilon > 0$  tồn tại một hằng số  $M_\varepsilon$  sao cho:  $\mu_{\{x: |x - 0| \leq M_\varepsilon\}} > 1 - \frac{\varepsilon}{2}, \forall \mu \in \Gamma$

ii Với mỗi  $\varepsilon > 0$  và  $\delta > 0$  tồn tại  $\eta = \eta(\varepsilon, \delta) > 0$  sao cho:  $\mu_{\{x: \omega_x(\eta) \leq \delta\}} > 1 - \frac{\varepsilon}{2}, \forall \mu \in \Gamma$

**Chứng minh.**

Điều kiện cần:

Giả sử  $\bar{\Gamma}$  là compact. i vừa được chứng minh trong bổ đề trước.

Đối với ii chú ý rằng tồn tại một hàm số  $\omega_{\delta, \varepsilon} \downarrow 0$  khi  $\delta \downarrow 0$  sao cho:

$$\mu_{\{x: \omega_x(\delta) \leq \omega_{\delta, \varepsilon} \forall \delta\}} > 1 - \frac{\varepsilon}{2}, \forall \mu \in \Gamma$$

Ta có thể tìm được  $\eta = \eta(\varepsilon, \delta)$  sao cho  $\omega_{\eta, \varepsilon} \leq \delta$

Khi đó hiển nhiên:

$$\mu_{\{x: \omega_x(\eta) \leq \delta\}} > 1 - \frac{\varepsilon}{2}, \forall \mu \in \Gamma$$

Điều kiện đủ:

Với mỗi số nguyên  $n = 1, 2, \dots$  và  $\varepsilon > 0$  cho trước, tồn tại  $\eta_{\varepsilon, n}$  sao cho nếu  $F_{\varepsilon, n} = \left\{x: \omega_x(\eta_{\varepsilon, n}) \leq \frac{1}{n}\right\}$

thì  $\mu_{F_{\varepsilon, n}} > 1 - \frac{\varepsilon}{2^{n+1}} \forall \mu \in \Gamma$ . Đặt  $K_\varepsilon = \{x: |x - 0| \leq M_\varepsilon\} \cap \bigcap_{n=1}^{\infty} F_{\varepsilon, n}$

Hiển nhiên,  $\mu_{K_\varepsilon} \geq 1 - \varepsilon \forall \mu \in \Gamma$ . Nếu  $x \in K_\varepsilon$ , thì với mỗi  $n$ ,  $x \in F_{\varepsilon, n}$  bởi vậy tồn tại  $\eta_{\varepsilon, n}$  thỏa mãn

$\omega_x(\eta_{\varepsilon, n}) \leq \frac{1}{n}$ . Nói cách khác,  $\sup_{x \in K_\varepsilon} \omega_x(\eta) \rightarrow 0$  khi  $\eta \rightarrow 0$ . Bởi vì  $\sup_{x \in K_\varepsilon} |x - 0| \leq M_\varepsilon < \infty$  suy ra  $K_\varepsilon$  là

compact. Do đó  $\bar{\Gamma}$  là compact.

#### 4. Kết luận

Trong bài báo đã chỉ ra và chứng minh được điều kiện cần và đủ để hai độ đo trên  $C[0,1]$  bằng nhau, chỉ ra và chứng minh được điều kiện cần và đủ để  $\bar{\Gamma}$  là compact với  $\Gamma$  là tập các độ đo xác suất trên  $C[0,1]$ .

#### Tài liệu tham khảo

- Đặng Hùng Thắng, 1998. *Mở đầu về lý thuyết xác suất và ứng dụng*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 218 trang.  
 Đặng Hùng Thắng, 2006. *Quá trình ngẫu nhiên và tính toán ngẫu nhiên*, Nhà xuất bản Đại Học Quốc Gia, Hà Nội, 235 trang.  
 Hoàng Tuy, 2005. *Hàm thực và giải tích hàm*, Nhà xuất bản Đại Học Quốc Gia, Hà Nội, trang 83 - 120.  
 Nguyễn Duy Tiến, 2005. *Các mô hình xác suất và ứng dụng, phần III Giải tích ngẫu nhiên*, Nhà xuất

bản Đại Học Quốc Gia, Hà Nội, trang 53 - 58.

K.R. PARTHASARATHY, 2006. "Probability measures on metric spaces", Ams Chelsea Publishing, American Mathematical Society. Providence, Rhode Island, trang 211 - 219.

## **ABSTRACT**

### **Probability measures on $C[0,1]$**

Nguyen The Lam\*

*Hanoi University of Mining and Geology*

The article has 2 main parts. Part 1 shows the necessary and sufficient conditions for the two measures on  $C[0,1]$  to be equal. Part 2 shows the necessary and sufficient conditions for  $\bar{\Gamma}$  to be compact, where  $\Gamma$  be a set of probability measures on  $C[0,1]$ ,  $C[0,1]$  is a space of functions that are continuous on  $[0,1]$ . In the article, tools of measure theory and 2 lemmas 2.1 and 2.2 are used.

*Keywords:* Measure; stochastic process;  $\sigma$  - algebra; Borel set; probability space.

## Điều kiện tối ưu cho bài toán cực tiểu

Nguyễn Thùy Linh\*  
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

### TÓM TẮT

Định lý nổi tiếng của Fermat nói rằng, nếu  $x$  là điểm cực trị của  $f$  và hàm  $f$  khả vi thì  $f'(x) = 0$ . Đây là điều kiện cần (quan trọng) để tìm cực trị của hàm số. Định lý Fermat sau đó đã được Lagrange mở rộng để nghiên cứu điều kiện cần của bài toán cực trị với ràng buộc và tiếp tục được mở rộng khi khái niệm đạo hàm được mở rộng tới dưới vi phân, đạo hàm suy rộng,.... Mục đích của bài báo là sử dụng các công cụ của giải tích và giải tích biến phân nghiên cứu về điều kiện tối ưu cho bài toán cực tiểu.

Từ khóa: Bài toán cực tiểu; điều kiện tối ưu.

### 1. Đặt vấn đề

Cho các hàm số  $F: \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $f: \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ , và  $g: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{\infty\}$ .

Đặt:

$$\Phi(x) = \inf \{f(x, y) : y \in \mathbb{R}^m\}$$

$$\text{Argmin}(f, x) = \{y \in \mathbb{R}^m : f(x, y) = \Phi(x)\}$$

Xét bài toán:

$$g(x) + \inf \{F(x, y) : y \in \text{Argmin}(f, x)\} \rightarrow \min, \quad x \in \mathbb{R}^n$$

Chúng tôi sử dụng các công cụ của giải tích và giải tích biến phân để thiết lập điều kiện tối ưu cho bài toán cực tiểu trên.

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

**Định nghĩa 2.1.** (Dưới vi phân Mordukhovich) Cho  $U$  là một tập mở của  $\mathbb{R}^n$  và  $\Phi: U \rightarrow \mathbb{R}$ . Với  $\varepsilon > 0$  và  $\bar{x} \in U$ , ta gọi  $\varepsilon$ -dưới vi phân giải tích của  $\Phi$  tại  $\bar{x}$  là tập

$$\partial_{ae}\Phi(\bar{x}) := \left\{ x^* \in X^* : \liminf_{x \rightarrow \bar{x}} \frac{\Phi(x) - \Phi(\bar{x}) - \langle x^*, x - \bar{x} \rangle}{\|x - \bar{x}\|} \geq -\varepsilon \right\}$$

Khi đó tồn tại  $\limsup_{x \xrightarrow{\Phi} \bar{x}, \varepsilon \rightarrow 0} \partial_{ae}\Phi(x)$ , ở đó  $x \xrightarrow{\Phi} \bar{x}$  nghĩa là  $x \rightarrow \bar{x}$  và  $\Phi(x) \rightarrow \Phi(\bar{x})$ .

Ta định nghĩa  $\partial_a\Phi(\bar{x}) = \limsup_{x \xrightarrow{\Phi} \bar{x}, \varepsilon \rightarrow 0} \partial_{ae}\Phi(x)$  là dưới vi phân Mordukhovich của  $f$  tại  $\bar{x}$ .

**Định nghĩa 2.2.** (Đạo hàm Clarke) Cho  $\Phi: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  là Lipschitz địa phương.

$$\text{Với } x, h \in \mathbb{R}^n \text{ ta gọi } \Phi^0(x, h) = \limsup_{t \rightarrow 0^+, y \rightarrow x} \frac{\Phi(y + th) - \Phi(y)}{t}$$

là đạo hàm Clarke của  $\Phi$  tại điểm  $x$  theo hướng  $h$ .

Đạo hàm Clarke của  $\Phi$  tại  $x$  là tập  $\partial\Phi(x) = \{l \in \mathbb{R}^n : \Phi^0(x, h) \geq \langle l, h \rangle \quad \forall h \in \mathbb{R}^n\}$ , ở đó  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  là tích vô hướng trong  $\mathbb{R}^n$ .

**Mệnh đề 2.3.** Giả sử  $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{\infty\}$  là hàm nửa liên tục dưới và thỏa mãn điều kiện về độ tăng

$$\lim_{\|x\| \rightarrow \infty} f(x) = \infty.$$

Khi đó  $f$  đạt được  $\inf$  trên  $\mathbb{R}^n$ , tức là tồn tại  $x_0 \in \mathbb{R}^n$  sao cho :  $f(x_0) = \inf \{f(x) : x \in \mathbb{R}^n\}$ .

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthuylinhbmtan@humg.edu.vn

### 3. Kết quả và thảo luận

Giả sử  $X$  là một tập mở trong  $\mathbb{R}^n$  và  $f : X \times \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ . Giả sử  $f \in C^1(X \times \mathbb{R}^m)$  và đạo hàm riêng  $f_y \in C^1(X \times \mathbb{R}^m)$ .

Giả sử rằng với mỗi  $x \in X$ , bài toán tối ưu sau có nghiệm:

$$(P_x) \quad f(x, y) \rightarrow \min, \quad y \in \mathbb{R}^m.$$

Đặt:  $\Phi(x) = \inf \{f(x, y) : y \in \mathbb{R}^m\}$ ,  $\text{Argmin}(f, x) = \{y \in \mathbb{R}^m : f(x, y) = \Phi(x)\}$ .

**Bổ đề 3.1.** Giả sử  $\bar{x} \in X$  và  $\bar{y} \in \mathbb{R}^m$  thỏa mãn  $f(\bar{x}, \bar{y}) = \Phi(\bar{x})$ . Giả sử rằng tồn tại toán tử tuyến tính

$[f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})]^{-1} : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$ , và ít nhất một trong các điều kiện sau đúng:

(C<sub>1</sub>) Ánh xạ  $x \rightarrow \text{Argmin}(f, x)$ ,  $x \in X$  là nửa liên tục dưới trên  $X$ .

(C<sub>2</sub>) Tồn tại một lân cận  $V$  của  $\bar{x}$  trong  $X$  sao cho với mỗi  $x \in V$ , hàm  $f(x, \cdot) : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$  là hàm lồi.

Khi đó tồn tại hai số dương  $\Delta_0, \Delta_1$  và tồn tại ánh xạ  $\psi : B^0(\bar{x}, \Delta_0) \rightarrow B^0(\bar{y}, \Delta_1)$  sao cho:

$$(i) B^0(\bar{x}, \Delta_0) \subset X, \psi \in C^1(B^0(\bar{x}, \Delta_0), \mathbb{R}^m);$$

$$(ii) \psi(\bar{x}) = \bar{y};$$

(iii) Với mỗi  $x \in B^0(\bar{x}, \Delta_0)$  ta có

$$\text{Argmin}(f, x) = \psi(x) \cap B^0(\bar{y}, \Delta_1) = \{\psi(x)\}, \psi'(x) = -[f_{yy}(x, \psi(x))]^{-1} \circ f_{yx}(x, \psi(x)), \quad x \in B^0(\bar{x}, \Delta_0).$$

#### Chứng minh

Ta có  $\text{Argmin}(f, x) = \{y \in \mathbb{R}^m : f(x, y) = \Phi(x)\}$ , và  $f(\bar{x}, \bar{y}) = \Phi(\bar{x})$ .

Do đó tồn tại các số dương  $\Delta_1, \Delta_2$  và tồn tại ánh xạ  $\psi : B^0(\bar{x}, \Delta_2) \rightarrow \mathbb{R}^m$  sao cho

$$B^0(\bar{x}, \Delta_2) \subset X, \psi \in C^1(B^0(\bar{x}, \Delta_2), \mathbb{R}^m), \psi(\bar{x}) = \bar{y}, f_y(x, \psi(x)) = 0, \forall x \in B^0(\bar{x}, \Delta_2), \\ \|\psi(x) - \bar{y}\| < \Delta_1, \forall x \in B^0(\bar{x}, \Delta_2)$$

Với mỗi  $(x, y) \in B^0(\bar{x}, \Delta_2) \times B^0(\bar{y}, \Delta_1)$  đẳng thức:  $f_y(x, y) = 0 \Leftrightarrow y = \psi(x)$

và  $\psi' = -[f_{yy}(x, \psi(x))]^{-1} \circ f_{yx}(x, \psi(x)), x \in B^0(\bar{x}, \Delta_2)$ .

Nếu (C<sub>2</sub>) đúng thì:  $B^0(\bar{x}, \Delta_2) \subset V$

Nếu (C<sub>1</sub>) đúng thì:  $\text{Argmin}(f, x) \cap B^0(\bar{y}, \Delta_1) \neq \emptyset; x \in B^0(\bar{x}, \Delta_2)$

Ta sẽ chứng minh điều kiện  $\text{Argmin}(f, x) \cap B^0(\bar{y}, \Delta_1) = \{\psi(x)\}$  đúng với mọi  $x \in B^0(\bar{x}, \Delta_2)$ .

Cho  $x \in B^0(\bar{x}, \Delta_2)$ .

Khi đó:  $\{y \in B^0(\bar{y}, \Delta_1) : f_y(x, y) = 0\} = \{\psi(x)\}$ .

Nếu (C<sub>2</sub>) đúng thì hàm  $f(x, \cdot) : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$  lồi,

$$B^0(\bar{y}, \Delta_1) \cap \text{Argmin}(f, x) = \{y \in B^0(\bar{y}, \Delta_1) : f_y(x, y) = 0\} = \{\psi(x)\}.$$

và  $\text{Argmin}(f, x) \cap B^0(\bar{y}, \Delta_1) = \{\psi(x)\}$  đúng.

Nếu (C<sub>1</sub>) đúng thì:

$$\emptyset \neq B^0(\bar{y}, \Delta_1) \cap \text{Argmin}(f, x) \\ \subset \{y \in B^0(\bar{y}, \Delta_1) : f_y(x, y) = 0\} = \{\psi(x)\}.$$

Suy ra  $\text{Argmin}(f, x) \cap B^0(\bar{y}, \Delta_1) = \{\psi(x)\}$ .

Vậy trong cả hai trường hợp bổ đề đã được chứng minh.

**Bổ đề 3.2.** Giả sử  $\bar{x} \in X$  và  $\bar{y} \in \mathbb{R}^m$  thỏa mãn  $f(\bar{x}, \bar{y}) = \Phi(\bar{x})$  và  $\text{Arg min}(f, \bar{x}) = \{\bar{y}\}$ . Giả sử

$M_0, r_0, c_0 > 0$  sao cho  $B(\bar{x}, r_0) \subset X$  và tính chất sau đây được thỏa mãn:

(A<sub>1</sub>) với mỗi số  $\bar{x} \in B(\bar{x}, r_0)$  và mỗi  $\bar{y} \in \mathbb{R}^m$  mà  $\|y\| \geq M_0$  thì bất đẳng thức  $f(x, y) \geq f(\bar{x}, \bar{y}) + c_0$  đúng.

Giả sử dãy  $\{x_k\} \subset X$  sao cho  $\lim_{k \rightarrow \infty} x_k = \bar{x}$ .

Khi đó  $\lim_{k \rightarrow \infty} H(\{\bar{y}\}, \text{Argmin}(f, x_k)) = 0$ .

**Hệ quả 3.3.** Giả sử  $\bar{x} \in X$  và  $\bar{y} \in \mathbb{R}^m$  thỏa mãn  $f(\bar{x}, \bar{y}) = \Phi(\bar{x})$  và  $\text{Arg min}(f, \bar{x}) = \{\bar{y}\}$ . Giả sử

$M_0, r_0, c_0 > 0$  sao cho  $B(\bar{x}, r_0) \subset X$  và (A<sub>1</sub>) đúng:

Khi đó ánh xạ  $x \rightarrow \text{Argmin}(f, x), x \in X$  là nửa liên tục dưới tại  $(\bar{x}, \bar{y})$ .

Do thời lượng của bài báo nên tôi xin phép không trình bày chi tiết phần chứng minh bổ đề 3.2 và hệ quả 3.3 ở đây. Chi tiết của phần chứng minh có thể xem trong tài liệu tham khảo [7].

**Định lý 3.4.** Giả sử  $\bar{x} \in X$  và  $\bar{y} \in \text{Argmin}(f, \bar{x})$ . Giả sử tồn tại toán tử tuyến tính

$[f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})]^{-1} : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$ , và có ít nhất một trong các điều kiện sau đúng:

Ánh xạ  $x \rightarrow \text{Argmin}(f, x), x \in X$  là nửa liên tục dưới tại  $(\bar{x}, \bar{y})$ .

Tồn tại một lân cận  $V$  của  $\bar{x}$  trong  $X$  sao cho với mỗi  $x \in V$ , hàm  $f(x, \cdot) : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$  là lồi.

Giả sử tồn tại  $r_0 > 0$  sao cho  $B(\bar{x}, r_0) \subset X$ , hàm  $g$  là hữu hạn và Lipschitz trên  $B(\bar{x}, r_0)$ . Hơn nữa với mỗi  $x \in B(\bar{x}, r_0)$  thì:  $g(x) + \inf\{F(x, y) : y \in \text{Argmin}(f, x)\} \geq g(\bar{x}) + F(\bar{x}, \bar{y})$ .

Khi đó  $\partial F_y(\bar{x}, \bar{y}) \circ [f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})]^{-1} \circ f_{yx}(\bar{x}, \bar{y}) - \partial F_x(\bar{x}, \bar{y}) \in \partial_a g(\bar{x})$ .

#### Chứng minh

Áp dụng bổ đề 3.1, tồn tại các số dương  $\Delta_0, \Delta_1$  và tồn tại ánh xạ  $\psi : B^0(\bar{x}, \Delta_0) \rightarrow B^0(\bar{y}, \Delta_1)$  sao cho

$\psi \in C^1(B^0(\bar{x}, \Delta_0), \mathbb{R}^m)$ ,  $B^0(\bar{x}, \Delta_0) \subset X$ ,  $\psi(\bar{x}) = \bar{y}$ ,

$$\psi(x) = -[f_{yy}(x, \psi(x))]^{-1} \circ f_{yx}(x, \psi(x)), x \in B^0(\bar{x}, \Delta_0).$$

với mỗi  $x \in B^0(\bar{x}, \Delta_0)$  thì:  $\text{Argmin}(f, x) \cap B^0(\bar{y}, \Delta_1) = \{\psi(x)\}$

Cố định:  $r_1 \in (0, \min\{r_0, \Delta_0\})$ .

Giả sử rằng:  $x \in B^0(\bar{x}, r_1)$ .

Khi đó:

$$\begin{aligned} g(x) + F(x, \psi(x)) &\geq g(x) + \inf\{F(x, y) : y \in \text{Argmin}(f, x)\} \\ &\geq g(\bar{x}) + F(\bar{x}, \bar{y}) \\ &= g(\bar{x}) + F(\bar{x}, \psi(\bar{x})). \end{aligned}$$

Bởi vậy:  $g(x) + F(x, \psi(x)) \geq g(\bar{x}) + F(\bar{x}, \psi(\bar{x})), \forall x \in B^0(\bar{x}, r_1)$ .

Kết hợp với:  $\psi(\bar{x}) = \bar{y}$ ,  $\psi(x) = -[f_{yy}(x, \psi(x))]^{-1} \circ f_{yx}(x, \psi(x)), x \in B^0(\bar{x}, \Delta_0)$ ;

Ta có:

$$\begin{aligned} 0 \in \partial_a g(\bar{x}) + (F(\cdot, \psi(\cdot)))'(\bar{x}) &= \partial_a g(\bar{x}) + F_x(\bar{x}, \bar{y}) + F_y(\bar{x}, \bar{y})\psi'(\bar{x}) \\ &= \partial_a g(\bar{x}) + F_x(\bar{x}, \bar{y}) - F_y(\bar{x}, \bar{y}) \circ [f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})]^{-1} \circ f_{yx}(\bar{x}, \bar{y}). \end{aligned}$$

**Hệ quả 3.4.** Giả sử và  $\bar{y} \in \text{Argmin}(f, \bar{x})$ . Giả sử tồn tại toán tử tuyến tính  $[f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})]^{-1} : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$ . Giả sử  $M_0, c_0, r_0 > 0$  sao cho  $B(\bar{x}, r_0) \subset X$ , hàm  $g$  có giá trị thực và Lipschitz trong tập  $B(\bar{x}, r_0)$ .

Hơn nữa với mỗi  $x \in B(\bar{x}, r_0)$ , mỗi  $y \in \mathbb{R}^m$  thỏa mãn  $\|y\| \geq M_0$  sao cho  $f(x, y) \geq f(\bar{x}, \bar{y}) + c_0$  đúng và với mỗi  $x \in B(\bar{x}, r_0)$  thì:  $g(x) + \inf\{F(\bar{x}, \bar{y}) : y \in \text{Argmin}(f, x)\} \geq g(\bar{x}) + F(\bar{x}, \bar{y})$ .

Khi đó:  $F_y(\bar{x}, \bar{y}) \circ [f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})]^{-1} \circ f_{yx}(\bar{x}, \bar{y}) - F_x(\bar{x}, \bar{y}) \in \partial_a g(\bar{x})$ .

#### Chứng minh

Áp dụng Hệ quả 3.3, ánh xạ  $x \rightarrow \text{Argmin}(f, x)$  là nửa liên tục dưới tại  $(\bar{x}, \bar{y})$ .

Khi đó các giả thiết của Định lý 3.1 được thỏa mãn.

Áp dụng định lý 3.4 ta có:  $F_y(\bar{x}, \bar{y}) \circ [f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})]^{-1} \circ f_{yx}(\bar{x}, \bar{y}) - F_x(\bar{x}, \bar{y}) \in \partial_a g(\bar{x})$ .

#### 4. Kết luận

Trong bài viết trên, chúng tôi đã thiết lập được điều kiện tối ưu cho bài toán cực tiểu có điều kiện thông qua dưới vi phân Mordukhovich và đạo hàm Clarke

#### Tài liệu tham khảo

- R. Deville, R. Godefroy, V. Zizler, *Smoothness and renorming in Banach spaces*, Longman, 1993.
- A. D. Ioffe, A. J. Zaslavski, *Variational principles and well-posedness in optimization and calculus of variations*, SIAM J. Control Optim. 38 (2000), 566-581.
- B. S. Mordukhovich, *Variational Analysis and Generalized Differentiation, I: Basic Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- A. J. Zaslavski, *Generic well-posedness of optimal control problems without convexity assumptions*, SIAM J. Control Optim. 39 (2000), 250-280.
- A. J. Zaslavski, *Generic well-posedness of minimization problems with mixed continuous constraints*, Nonlinear Analysis TMA, 64 (2006), 2381-2399.
- A. J. Zaslavski, *Generic well-posedness of minimization problems with mixed smooth constraints*, Nonlinear Analysis TMA, 65 (2006), 1440-1461.
- A. J. Zaslavski, *Necessary optimality conditions for bilevel minimization problems*, Nonlinear Analysis TMA, 75 (2012), 1655-1678.
- A. J. Zaslavski, *Existence of exact penalty in constrained optimization and the Mordukhovich basic subdifferential*, in: Proceedings of the Haifa Workshop on Optimization Theory and Related Topics, Haifa, 2010.
- A. J. Zaslavski, *Local solution of constrained minimization problems and critical points of Lipschitz functions*, Preprint.

## ABSTRACT

### Necessary optimality conditions for bilevel minimization problems

Nguyen Thuy Linh

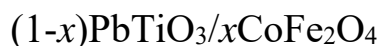
<sup>1</sup> Hanoi University of Mining and Geology

Fermat's famous theorem states that, if  $x$  is the extreme point of  $f$  and the function  $f$  is differentiable then  $f'(x) = 0$ . This is a necessary (important) condition to find the extremum of the function. Fermat's theorem was then extended by Lagrange to study the necessary conditions of the extreme problem with constraints and continued to be extended when the concept of derivative was extended to sub-differentiation, generalized derivatives, etc. The purpose of the article is to use the tools of analysis and differential analysis to study the optimal conditions for the minima problem.

**Keywords:** Bilevel minimization problems; Necessary optimality conditions.



## Cấu trúc lõi/vỏ và tính chất vật lý của vật liệu composite



Ngô Thị Cẩm Linh<sup>1,\*</sup>, Đào Việt Thắng<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Văn hóa Nghệ thuật Quân đội

<sup>2</sup> Trường Đại học Mỏ - Địa chất

### TÓM TẮT

Hệ vật liệu composite  $(1-x)\text{PbTiO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0 \div 0,5$ ) với cấu trúc lõi/vỏ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Các đặc trưng cấu trúc, tính chất quang và tính chất từ của hệ vật liệu được nghiên cứu thông qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM, giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman, phổ hấp thụ, đường cong từ trễ. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy hai pha thành phần  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) và  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) đồng thời kết tinh tốt. Khi nồng độ CFO tăng lên, trong pha PTO, hằng số mạng  $a$  tăng không đáng kể từ 3,903 Å đến 3,911 Å còn hằng số  $c$  giảm từ 4,137 Å xuống 4,107 Å. Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu cho thấy vị trí các đỉnh  $A_1(1\text{TO})$ ,  $E(2\text{TO})$  dịch về phía số sóng thấp. Các kết quả thu được đã chứng tỏ giữa hai pha lõi/vỏ có sự liên kết chặt chẽ với nhau dẫn tới sự ảnh hưởng lẫn nhau về cấu trúc cũng như các tính chất vật lý khác. Phổ hấp thụ cho thấy bề rộng vùng cấm giảm từ 2,99 eV xuống 1,22 eV khi nồng độ spinel tăng từ 0 đến 50% mol. Đặc biệt, hệ vật liệu composite PTO/CFO với cấu trúc lõi/vỏ biểu hiện tính sắt từ với từ độ bão hòa tăng từ 0,025 emu/g đến 25,217 emu/g khi nồng độ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tăng từ 0 đến 50% mol.

*Từ khóa:* PTO/CFO, sol-gel, composite, multiferroic.

### 1. Đặt vấn đề

Vào những năm 1950 – 1960, vật liệu multiferroic được phát hiện cùng các tính chất “ferroic” vô cùng lí thú của nó. Multiferroic là vật liệu thể hiện đồng thời cả tính sắt từ và sắt điện (Eerenstein, Mathur *et al.*, 2006). Người ta sử dụng các vật liệu multiferroic để chế tạo các đầu đọc thông tin siêu nhạy, cảm biến sinh học không cần cấp nguồn, các bộ nhớ điện - từ không tự xóa, cho phép ghi bằng điện trường thay vì bằng từ trường như các vật liệu truyền thống (Wang, Liu *et al.*, 2009). Tuy nhiên, trong tự nhiên, có rất ít các vật liệu tồn tại đồng thời cả tính chất sắt điện và tính chất sắt từ. Chính vì vậy, đây là loại vật liệu đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Có hai phương pháp phổ biến để chế tạo ra những vật liệu có tính chất multiferroic: (1) thay thế bằng các ion có tính từ vào vật liệu perovskite và (2) tạo composite giữa 2 vật liệu có tính sắt điện và sắt từ (Sheoran, Kumar *et al.*, 2019).

$\text{PbTiO}_3$  (PTO) là một trong những vật liệu sắt điện, vật liệu này có hai pha cấu trúc điển hình là pha lập phương và pha tứ giác. Ở nhiệt độ phòng, tinh thể  $\text{PbTiO}_3$  có cấu trúc tứ giác với độ biến dạng tinh thể lớn (tỉ số  $c/a = 1,063$ ), thể hiện tính chất sắt điện mạnh ( $P_s = 81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) và hằng số điện môi lớn (Chaudhari and Bichile, 2013). Tuy nhiên, vật liệu  $\text{PbTiO}_3$  biểu hiện tính chất nghịch từ, đây là tính chất nội tại của vật liệu. Một số nghiên cứu trên thế giới đã tiến hành tạo composite với một pha từ giảo mạnh trên nền  $\text{PbTiO}_3$  nhằm tạo ra các vật liệu có sự kết hợp đồng thời của hai trật tự sắt điện và sắt từ (Eerenstein, Mathur *et al.*, 2006; Liu, Fu *et al.*, 2005).

Bên cạnh đó,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) là vật liệu có cấu trúc spinel đảo (Daliya and Juang, 2007). Đây là một vật liệu từ cứng đặc trưng, lực kháng từ cao (5400 Oe), ở nhiệt độ phòng, từ độ bão hòa của vật liệu cỡ 80 emu/g (Liu, Fu *et al.*, 2005).  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có tính dị hướng và độ ổn định hóa học khá cao (Kim, Kim *et al.*, 2003). Do đó, vật liệu này rất thích hợp đóng vai trò pha từ giảo trong việc chế tạo vật liệu multiferroic (Mansour, Imam *et al.*, 2020; Rui, Sheng-wen *et al.*, 2006; Singh and Saha, 2021).

Trong báo cáo này, chúng tôi chế tạo vật liệu composite  $(1-x)\text{PbTiO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0 \div 0,5$ ) cấu trúc lõi/vỏ chế tạo bằng phương pháp sol-gel và khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tới cấu trúc tinh

\* Tác giả liên hệ

Email: ngocamlinh289@gmail.com; daovietthang@humg.edu.vn

thể, tính chất quang học, cũng như các tính chất điện từ của vật liệu composite để tìm nồng độ pha spinel tối ưu của loại vật liệu này.

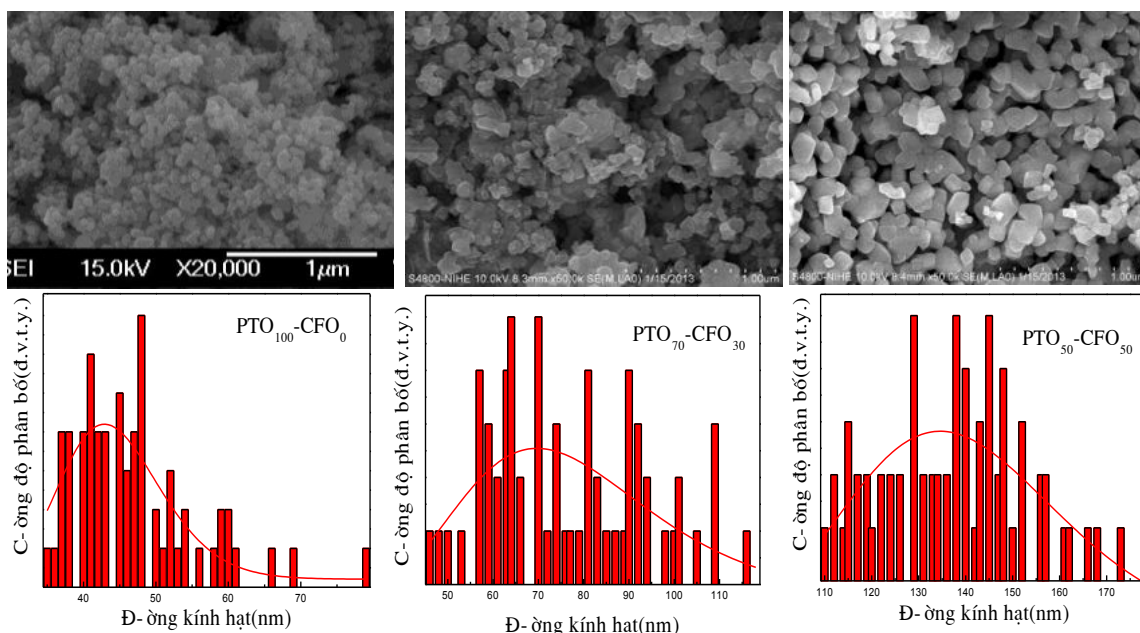
## 2. Thục nghiệm

Vật liệu composite  $(1-x)\text{PbTiO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0 \div 0,5$ ) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Các tiền chất được sử dụng gồm có: TTIP 97%,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  99%,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99%,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  98,5%, dung môi ethylene glycol và axit citric 99,5%. Đầu tiên, chúng tôi tiến hành chế tạo tinh thể  $\text{PbTiO}_3$ : muối  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  được hòa tan trong nước cất, sau đó đem trộn lẫn với TTIP đã được hòa tan trong axit citric rồi gia nhiệt ở khoảng  $90^\circ\text{C}$  đồng thời với khuấy từ đến khi thu được gel đồng nhất. Làm khô gel khoảng ở nhiệt độ  $195^\circ\text{C}$  trong 4h. Gel khô được nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3h thu được tinh thể  $\text{PbTiO}_3$ . Tiếp theo, chúng tôi tạo sol  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : các muối  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  được hòa tan trong nước cất, sau đó đem trộn lẫn với axit citric đã được hòa tan, rồi gia nhiệt ở khoảng  $90^\circ\text{C}$  đồng thời với khuấy từ đến khi thu được sol đồng nhất. Cuối cùng, chúng tôi đưa tinh thể  $\text{PbTiO}_3$  vào sol  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tiếp tục gia nhiệt ở khoảng  $90^\circ\text{C}$  đồng thời với khuấy từ đến khi thu được gel đồng nhất. Gel được sấy khô ở nhiệt độ  $195^\circ\text{C}$  trong 4h. Gel khô đem nung ở nhiệt độ  $800^\circ\text{C}$  trong 3h thu được sản phẩm cuối cùng.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được khảo sát thông qua phép đo gián đồ nhiễu xạ tia X trên máy D8 – Advanced dùng bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$ . Phổ Raman được thực hiện trên hệ LABRAM – 1B dùng bước sóng 514 nm kích thích. Phổ hấp thụ đo bởi phổ kế Jasco V670 trong dải bước sóng 200 - 1200 nm. Đường cong từ trễ đo bởi từ kế mẫu rung DMS với từ trường cực đại là 13,5 kOe.

## 3. Kết quả và thảo luận

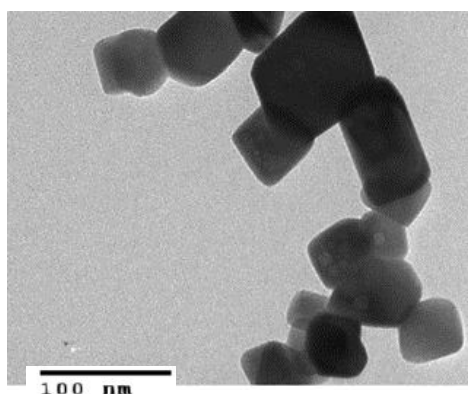
Hình 1 là ảnh SEM chụp hình thái bề mặt 3 mẫu  $\text{PTO}_{100} - \text{CFO}_0$ ;  $\text{PTO}_{70} - \text{CFO}_{30}$ ;  $\text{PTO}_{50} - \text{CFO}_{50}$  và biểu đồ phân bố kích thước hạt tương ứng của chúng. Ảnh SEM cho thấy các hạt có hình dạng giả cầu, kích thước hạt khá đồng đều và tăng lên theo sự tăng nồng độ CFO. Sau khi làm khớp bằng hàm phân bố log-normal cho 3 mẫu, chúng tôi thu được giá trị đường kính hạt trung bình cho từng mẫu  $\text{PTO}_{100} - \text{CFO}_0$ ,  $\text{PTO}_{70} - \text{CFO}_{30}$ ,  $\text{PTO}_{50} - \text{CFO}_{50}$  lần lượt là 44, 76, 138 nm. Điều này được giải thích là do giải thích là do vật liệu composite có cấu trúc lõi-vỏ. Khi nồng độ CFO tăng lên, lớp vỏ CFO bọc tinh thể PTO trở nên dày hơn. Chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh TEM của mẫu  $\text{PTO}_{50} - \text{CFO}_{50}$  để thể hiện rõ hơn cấu trúc lõi/vỏ của composite qua sự tương phản màu sắc của hình ảnh: có những hạt CFO rất nhỏ bám trên bề mặt của hạt PTO (Hình 2).



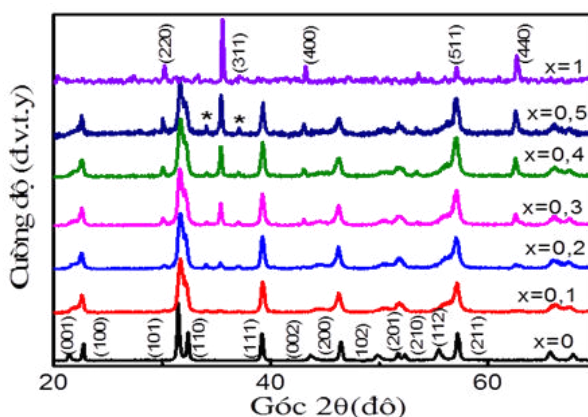
Hình 1. Ảnh SEM lần lượt của 3 mẫu  $\text{PTO}_{100} - \text{CFO}_0$ ;  $\text{PTO}_{70} - \text{CFO}_{30}$ ;  $\text{PTO}_{50} - \text{CFO}_{50}$  (trái qua phải) và biểu đồ phân bố kích thước hạt tương ứng của chúng

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu composite  $(1-x)\text{PbTiO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0 \div 0,5$ ). Mẫu PTO ( $x = 0,0$ ) kết tinh tốt với các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn. Các đỉnh nhiễu xạ được gán phù hợp với vật liệu PTO có cấu trúc perovskite tứ giác với hằng số mạng:  $a = 3,903 \text{ \AA}$  và  $c = 4,137 \text{ \AA}$  trong thẻ chuẩn JCPDS số 22-1086. Kết quả cho thấy mẫu đã chế tạo là  $\text{PbTiO}_3$  có cấu trúc perovskite tứ giác với tỉ

số méo mạng tứ giác là  $c/a = 1,059$  và không tồn tại pha lạ. Mẫu CFO ( $x = 1.0$ ) có các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 60-452, chứng tỏ mẫu chế tạo là  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có cấu trúc spinel đảo với hằng số mạng  $a = 8,37 \text{ \AA}$ . Khi tăng nồng độ spinel từ  $x = 0,0$  tới  $x = 0,5$  cường độ các đỉnh nhiễu xạ của spinel CFO tăng lên trong khi cường độ của vật liệu nền PTO giảm đi. Mẫu PTO đã chế tạo có cấu trúc tứ giác được nhận biết thông qua việc tách của các cặp đỉnh như (001)-(100) hay (101)-(110). Tuy nhiên, khi nồng độ CFO tăng lên, các cặp mặt phẳng mạng này có xu hướng tiến lại gần nhau chứng tỏ đã có sự thay đổi hằng số mạng trong pha PTO. Kết quả tính toán dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, khi nồng độ CFO tăng lên, hằng số mạng  $a$  tăng từ  $3,903 \text{ \AA}$  đến  $3,907 \text{ \AA}$  trong khi hằng số  $c$  giảm từ  $4,137 \text{ \AA}$  xuống  $4,107 \text{ \AA}$ . Sự thay đổi này chứng tỏ đã có sự ảnh hưởng của lớp vỏ CFO lên cấu trúc tinh thể của lõi PTO.

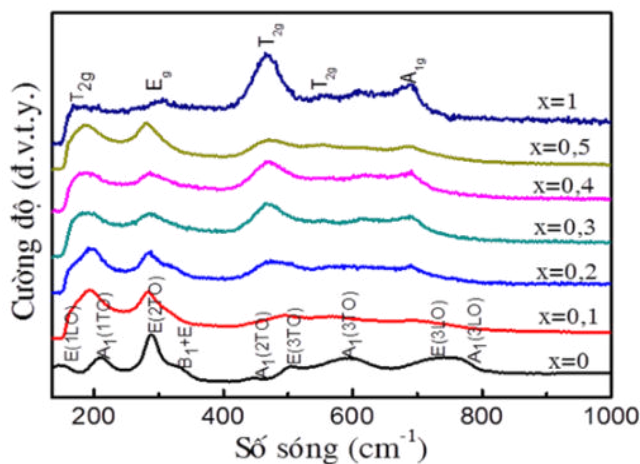


Hình 2. Ảnh TEM của mẫu  $\text{PTO}_{50}\text{-CFO}_{50}$



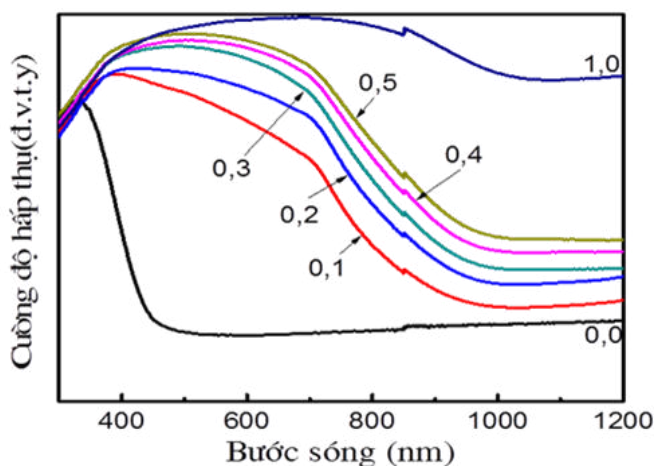
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu composite  $(1-x)\text{PbTiO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0 \div 0,5$ )

Hình 4 biểu diễn phổ tán xạ Raman của hệ mẫu PTO/CFO cấu trúc lõi/vỏ đã chế tạo. Trong dải số sóng từ  $200 - 900 \text{ cm}^{-1}$ , phổ tán xạ Raman của mẫu PTO ( $x = 0$ ) xuất hiện 9 đỉnh ở các vị trí tương ứng với số sóng  $150,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $212,85 \text{ cm}^{-1}$ ,  $289,95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $326,82 \text{ cm}^{-1}$ ,  $447,16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $504,62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $594,63 \text{ cm}^{-1}$ ,  $720,77 \text{ cm}^{-1}$ ,  $765,13 \text{ cm}^{-1}$ . Các đỉnh được gán với các mode tương ứng như hình 3. Phổ tán xạ Raman của mẫu CFO ( $x = 1$ ) xuất hiện 5 đỉnh ở các vị trí  $171,86 \text{ cm}^{-1}$ ,  $467 \text{ cm}^{-1}$ ,  $560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $609,42 \text{ cm}^{-1}$ ,  $692,22 \text{ cm}^{-1}$ . Trong các mẫu composite, có thể quan sát thấy các đỉnh tán xạ Raman tương ứng với cả hai pha thành phần. Khi nồng độ CFO tăng lên, một số đỉnh phổ Raman có sự dịch về phía số sóng thấp như  $A_1(1\text{TO})$ ,  $E(2\text{TO})$ , điều này cũng chứng tỏ sự ảnh hưởng của lớp vỏ CFO lên tính chất dao động của lõi PTO. Như vậy, giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman đã khẳng định giữa hai pha lõi/vỏ của composite có sự liên kết khá chặt chẽ với nhau. Đây là điều kiện quan trọng để vật liệu composite biểu hiện được hiệu ứng từ điện thông qua tương tác đàn hồi vĩ mô giữa hai pha từ giao (CFO) và điện giao (PTO).



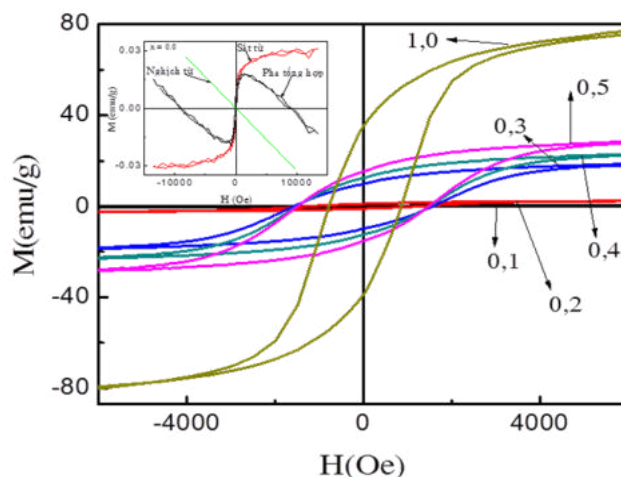
Hình 4. Phổ Raman của hệ vật liệu  $(1-x)\text{PbTiO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$  với ( $x = 0,0 \div 0,5$ ;  $x = 1,0$ )

Phổ hấp thụ của hệ mẫu PTO/CFO được biểu diễn như trên hình 5. Theo tính toán, bề rộng vùng cấm của mẫu PTO là 2,99 eV, bề rộng vùng cấm của CFO là 1,05 eV. Quan sát trên hình, ta nhận thấy khi có mặt thành phần CFO, bờ hấp thụ dịch mạnh về phía ánh sáng đỏ ( $E_g = 1,6$  eV ứng với  $x = 0,1$ ). Khi giá trị  $x$  tăng đến 0,5, bề rộng vùng cấm hiệu dụng của composite tiếp tục giảm đến 1,22 eV. Điều này có thể giải thích là do CFO có bề rộng vùng cấm nhỏ hơn so với PTO làm cho vùng cấm của composite giảm đi.



Hình 5. Phổ hấp thụ của hệ vật liệu  $(1-x)PbTiO_3/xCoFe_2O_4$  với  $(x = 0,0 \div 0,5; x = 1,0)$

Đường cong từ hóa của hệ mẫu PTO/CFO khảo sát tại nhiệt độ phòng được biểu diễn trên hình 6. Hình chèn trong hình 6 biểu diễn đường cong từ hóa của PTO. PTO biểu hiện tính chất nghịch từ như là một tính chất nội tại của vật liệu. Tuy nhiên, các mẫu composite đều biểu hiện tính chất sắt từ thông qua dạng đường cong từ hóa. Khi nồng độ spinel CFO tăng lên, mômen từ bão hòa  $M_s$  tăng và đạt giá trị lớn nhất ở mẫu 0,5PTO + 0,5CFO (25,217 emu/g). Đồng thời, lực kháng từ  $H_c$  cũng tăng và cũng đạt giá trị cực đại ở mẫu  $x = 0,3$  ( $H_c = 1596,11$  Oe). Giá trị này thậm chí còn lớn hơn của spinel ( $H_c = 849$  Oe). Điều này cho thấy vật liệu composite biểu hiện từ tính mạnh ở nhiệt độ phòng. Đây là dấu hiệu tốt đối với việc chế tạo vật liệu multiferroic.



Hình 6. Đường cong từ hóa của hệ  $(1-x)PbTiO_3/xCoFe_2O_4$  ( $x = 0,0 \div 0,5; x = 1,0$ ) ở nhiệt độ phòng

#### 4. Kết luận

Vật liệu composite  $(1-x)PbTiO_3/xCoFe_2O_4$  ( $x = 0,0 \div 0,5$ ) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Kết quả nghiên cứu cho thấy giữa hai pha PTO và CFO có sự liên kết chặt chẽ với nhau dẫn tới sự ảnh hưởng qua lại về cấu trúc, tính chất dao động, tính chất quang. Từ tính của hệ vật liệu tăng lên đáng kể khi tăng nồng độ CFO và đạt lớn nhất ở mẫu  $x = 0,5$ . Đây là dấu hiệu tốt đối với việc chế tạo ra vật liệu multiferroic bằng cách composite giữa vật liệu sắt điện  $PbTiO_3$  và vật liệu sắt từ  $CoFe_2O_4$ .

## Lời cảm ơn

Báo cáo được hỗ trợ kinh phí từ đề tài Khoa học và Công nghệ cấp cơ sở của Trường Đại học Mở - Địa chất mã số T22-18.

## Tài liệu tham khảo

- Chaudhari, V.A. and G.K. Bichile, 2013. *Synthesis, Structural, and Electrical Properties of Pure PbTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics*. Smart Materials Research 2013: 1-9.
- Daliya, S.M. and R.S. Juang, 2007. *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*. Chemical Engineering Journal 129 ((1-3)): 51-65.
- Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, 2006. *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature 442: 759-765.
- Kim, Y., D. Kim, C. Su, and Lee, 2003. *Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method*. Physica B 337: 42-51.
- Liu, X.-M., S.-Y. Fu, and C.-J. Huang, 2005. *Synthesis and magnetic characterization of novel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BiFeO<sub>3</sub> nanocomposites*. Materials Science and Engineering: B 121(3): 255-260.
- Mansour, S.F., N.G. Imam, S. Goda, and M.A. Abdo, 2020. *Constructive coupling between BiFeO<sub>3</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; promising magnetic and dielectric properties*. Journal of Materials Research and Technology 9(2): 1434-1446.
- Rui, C., Y. Sheng-wen, Z. Guan-jun, C. Jin-rong, and M. Zhong-yan, 2006. *Dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> thin films prepared by PLD*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16: 116-118.
- Sheoran, N., V. Kumar, and A. Kumar, 2019. *Comparative study of structural, magnetic and dielectric properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> @ BiFeO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanocomposites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 475: 30-37.
- Singh, R.P. and S. Saha, 2021. *Additives effect on the multiferroic behaviour of BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>*. Ceramics International 47(21): 29815-29823.
- Wang, K.F., J.M. Liu, and Z.F. Ren, 2009. *Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders*. Adv. Phys. 58(4): 321-448.

## ABSTRACT

### Core/Shell Structure and Physical Properties of (1-x)PbTiO<sub>3</sub>/xCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Materials

Ngo Thi Cam Linh<sup>1</sup>, Dao Viet Thang<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Military University of Culture and Art

<sup>2</sup> Hanoi University of Mining and Geology

The (1-x)PbTiO<sub>3</sub>/xCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.0 - 0.5) (PTO/CFO) composite materials with core/shell structure were successfully prepared by the sol-gel process. The structural, optical and magnetic properties of materials were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy, absorption spectroscopy and magnetic hysteresis (M-H) loops. Analysis results of XRD showed that the simultaneous crystallization of two component phases PbTiO<sub>3</sub> (PTO) and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO). Increasing CFO concentration in PTO constituent led to increase a from 3.903 Å to 3.911 Å and decrease c from 4.137 Å to 4.107 Å. Raman spectroscopy showed that the position of characteristic peak such as A<sub>1</sub>(1TO), E(2TO) shifted to low-wavenumber. Based on the results, it is found that the structural properties and the physical properties are influenced by the strength of the core/shell bond. Absorption spectroscopy showed that the optical energy band-gap values reduced with respective band-gap values of 2.99 eV and 1.22 eV with an increasing in spinel concentration (0 to 50% mol). The testing of magnetic properties showed that PTO/CFO composite has ferromagnetic properties. Specially, increasing the concentration of CFO from 0 to 50% mol, the PTO/CFO composite materials with core/shell structure exhibited ferromagnetic properties with the magnetic saturation value of the sample increase from 0.025 emu/g to 25.217 emu/g.

**Keywords:** PTO/CFO, sol-gel, composite, multiferroic.

## The application of teaching English as an international language for HUMG students

Dang Thanh Mai\*, Le Thi Thuy Ha, Vu Thanh Tam  
*Hanoi University of Mining and Geology*

---

### ABSTRACT

Since the globalization of English leads to the trend of its localization, there are a growing number of other standard varieties along with the two global versions (standard British English and American English) (Jennifer Jenkins, 2006). Therefore, it is significant to consider adopting the concept of English as an International Language (EIL) in ELT courses and materials as a way to address this. In this paper, an experience is shared in adapting the materials to fit the context in the classroom to teach English as an International Language to help students at HUMG become global citizens in a globalized world.

*Keywords:* English Language Teaching (ELT); English as an International Language (EIL).

---

### 1. Introduction

Nowadays, the English language has spread throughout the world, being the dominant language in international fields (business, technology, science, etc.). (Roux, 2014). For instance, Crystal (1997) estimated that about 85% of the world's largest film productions and markets used English and that 90% of the scientific papers published in various academic fields are written in English. Approximately one-third of international organizations only use English, and English is used by 90% of Asian international organizations.

In this paper, an experience is shared in adapting the materials to fit the context in the classroom to teach English as an International Language to help students at HUMG become global citizens in a globalized world.

### 2. Literature review and methodology

#### 2.1. What is an international language?

Some people seem to assume that an international language is considered to be a language that is spoken by a large number of native speakers. In this way, Mandarin, Spanish, Arabic, and Hindi should have been referred to as international languages. Hence, it appears that the number of speakers is not enough to decide whether a language has an international status or not.

Smith (1976) was deemed to be one of the first to define the scope of an international language. He claimed that “an international language is used by people of different nations to communicate with one another” Additionally, according to McKay (2002), the concept of an international language is clarified by two determining factors, which are the language’s geographical distribution and its spread by the native speakers of other first languages.

#### 2.2. Features of English as an International Language

As mentioned in the definition of an international language, Smith (1976) referred to “an international language” as a language spoken by people from different countries to communicate. Based on this perspective, he postulated assumptions about the relationship between language and culture when English is learned as an international language.

\* Learners of an international language do not need to internalize the cultural norms of native speakers of that language;

\* The educational goal of learning an international language is to enable learners to communicate their ideas and culture to others.

\* The ownership of an international language becomes “de-nationalized”;

Also, Brutt-Griffler (2002) has proposed significant features that contribute to the flourishing of a global language:

\* An international language is the product of the development of a world ethnocultural system, which includes the development of a world market and business community, as well as the development of a global scientific, cultural, and intellectual life.

\* Tác giả liên hệ

Email: dangthanhmai@humg.edu.vn

\* An international language tends to establish itself alongside other local languages in multilingual contexts composed of bilingual speakers.

\* An international language spreads not by speakers of that language migrating to other areas but rather by many individuals acquiring the language.

### 2.3. Methodology

In terms of methodology, interviews and class observation were used to gather data to determine to adapt the materials to fit the context in the classroom to teach English as an International Language to help students at HUMG become global citizens in a globalized world. The participants were students from English 2 - group 121. The course book is New English File- Pre-intermediate. Fifty students were chosen to observe, and twenty students were randomly selected to interview. Data from the observation and the interview were analyzed and synthesized to conclude.

### 2.4. An example of the application of Teaching English as an International Language

According to Smith (1976) "The educational goal of learning an international language is to enable learners to communicate their ideas and culture to others", I have changed some materials to adapt to the context in my classroom. It is Unit 7B – Born to direct, page 78, New English File (Pre-Intermediate).

In the original part, Reading and Speaking, students are supposed to read the facts about the lives of the two directors (Alfred Hitchcock and Quentin Tarantino) and write H if the statement belongs to Hitchcock or T if the fact is about Tarantino. I have taught this part many times and find that it is hard for my students to get to know about the 2 directors and they are usually fed up with this part. Therefore, to make the students more interested in this lesson, I have adapted the reading materials which replaced the two movie directors from the UK and the US with two celebrities from Vietnam, singers Tran Lap and Son Tung. Also, the learning activities will put more focus on pair-work.



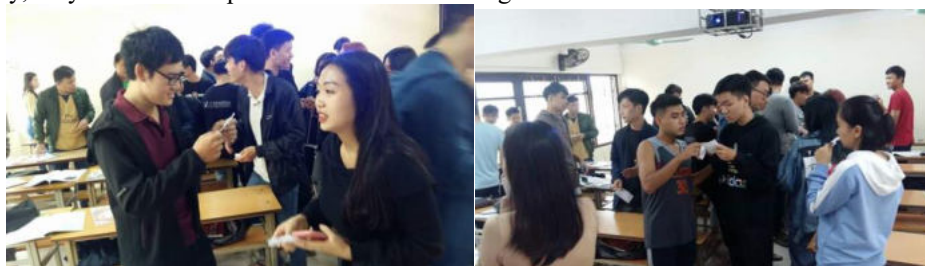
#### READING AND SPEAKING

1. He was born on 12 December 1974
2. He was born on July 5, 1994.
3. He was a Vietnamese rock musician and singer
4. When he was two years old, his family discovered his singing ability. At age of eight, he joined Thái Bình's Children's Arts and Culture Palace and learned to play the electronic keyboard
5. He was best known as the lead singer of The Wall
6. He has received many accolades which include an MTV Europe Music Award, a Dedication Music Award
7. He was the youngest in a large poor family
8. He began his artistic career with technical grade vocal performances at the Department of Theater, Hanoi College of Art from 1993 to 1997.
9. He graduated from the Department of Economics, Hanoi National University in 2001
10. In 1994, he and his friends formed a rock band.
11. His self-written 2012 and 2013 singles, "Con mưa ngang qua" and "Em của ngày hôm qua" launched his career
12. He was the leader of the group from its founding until it disbanded in 2006.
13. He wrote more than 30 songs, notably the song "Road to Glory".
14. However, they disapproved of their son's pursuit of a singing career and wanted him to focus on education, His father wanted him to study business
15. Although his parents wanted him to study business, he frequently participated in singing shows and competitions at school.
17. He died of cancer on 4 November 2015

Activity 1: I ask students to look at the pictures of the 2 singers and work in pairs to describe their appearance and name some of their famous songs.

Activity 2: I ask the students to work in pairs to read the facts about the lives of the two singers to decide which is about Tran Lap, and which is about Son Tung. Write T for Tran lap or S. for Son Tung. After that, I check the answers.

Activity 3: I ask students to work in pairs. I let them move around. Student A in his/her own words says everything he/she can remember about Tran Lap and student B listens and helps. Then they swap roles. B says everything he/she can remember about Son Tung. A can talk to some Bs and B can talk to some As. In this way, they have a lot of practice in communicating in real-life situations



*The students in a group English 2 are practicing speaking English*

### **3. Findings and discussion**

The teacher frequently broke the whole class into pairs and small groups. When they worked in groups and pairs, the teacher observed and noticed that they were quite cheerful and excited about the topic. Furthermore, students interviewed said that they were fond of the topic because it was so familiar that all of them had a lot of information to talk about in English

Based on the findings of the interview and class observation, it is obvious that this adaptation is likely to be suitable for the students in the class. It not only creates a motivating learning environment for them to discuss but also reflects our own culture. They may find it easier to produce the target language.

### **4. Conclusion**

This study reviews the key concepts of English as an International Language, then comes to a sample lesson with the EIL teaching. These changes in the teaching materials are considered to be one of the EIL teaching spirits – “Think globally, but act locally”. Nevertheless, it tends to be a time-consuming process for the teachers to adapt the materials, especially to find the appropriate resources for the local contexts and then design the learning activities for the students.

### **References**

- Brutt-Griffler, J., 2002. *World English: A study of its development*. New York: Multilingual Matters.
- Jennifer Jenkins, 2006. *Materials and methods in the EFL classroom*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Smith, 1076. *Culture in second language teaching*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Crystal, D., 1997. *English as a global language*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Roux, 2014. *English as an international language: discourse as an answer to what to teach and how to teach it*. Cambridge: Cambridge University Press.
- McKay, S. L., 2002. *Teaching English as an international language: Rethinking goals and perspectives*. NY: Cambridge University Press, 142-146.

## **TÓM TẮT** **Áp dụng tiếng Anh như một ngôn ngữ quốc tế (ELT)** **cho sinh viên HUMG**

Đặng Thanh Mai\*, Lê Thị Thúy Hà, Vũ Thanh Tâm  
*Trường Đại học Mở - Địa chất*

Ngày nay, với xu hướng tiếng Anh toàn cầu hoá, ngày càng có nhiều biến thể xuất hiện cùng với hai phiên bản chuẩn (Anh-Anh và Anh-Mỹ) (Jennifer, 2006). Do đó, chúng ta cần xem xét việc áp dụng khái niệm tiếng Anh như một ngôn ngữ quốc tế (EIL) trong các khóa học và tài liệu ELT. Trong bài báo này, nhóm tác giả sẽ chia sẻ kinh nghiệm ứng dụng thực tế trong lớp học và việc điều chỉnh các tài liệu phù hợp



với việc dạy-học tiếng Anh như một ngôn ngữ quốc tế nhằm giúp sinh viên tại Đại học Mở-Địa chất trở thành công dân toàn cầu trong bối cảnh hội nhập thế giới.

*Từ khóa:* Giảng dạy Tiếng Anh (ELT); Tiếng Anh như một ngôn ngữ quốc tế (EIL).

## Nghiên cứu nâng cao hiệu suất truyền năng lượng không dây sử dụng tấm vật liệu biến hóa có cấu trúc lục giác ở vùng MHz

Bùi Hữu Nguyên<sup>1,\*</sup>, Vũ Đình Lâm<sup>2</sup>, Đào Việt Thắng<sup>1</sup>, Lê Đắc Tuyên<sup>1</sup>, Nguyễn Mạnh Hùng<sup>1</sup>,  
Tống Bá Tuấn<sup>1</sup>, Nguyễn Đức Khoát<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Mỏ - Địa chất

<sup>2</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu mô phỏng tấm vật liệu biến hóa có cấu trúc ô cơ sở hình lục giác cho độ từ thẩm âm để ứng dụng nâng cao hiệu suất và khoảng cách truyền năng lượng không dây ở tần số 14 MHz. Tấm vật liệu biến hóa ghép từ 37 ô cơ sở được sử dụng trong hệ thống truyền năng lượng không dây. Kết quả thu được hiệu suất truyền năng lượng không dây của hệ thống sử dụng tấm vật liệu biến hóa đạt 45% tăng lên 14,75% so với hệ thống ban đầu không sử dụng tấm vật liệu ở khoảng cách truyền 30 cm, gấp 1.5 lần đường kính của cuộn cộng hưởng Tx và Rx.

*Từ khóa:* Truyền năng lượng không dây, vật liệu biến hóa, cộng hưởng từ.

### 1. Vấn đề và giải pháp

Gần đây, các ngành khoa học công nghệ phát triển vượt bậc, nhất là các ngành thuộc lĩnh vực công nghệ điện tử và bán dẫn đã thúc đẩy mạnh mẽ sự xuất hiện các thiết bị điện tử cầm tay nhỏ gọn, các rô-bốt hỗ trợ các hoạt động sinh hoạt trong gia đình (Amjad et al., 2022; Musavi and Eberle, 2014; Thein and Kaewpradap, 2022; Bui et al., 2020). Do đó, nhu cầu sạc điện cho các thiết bị cũng tăng lên cùng với nhiều loại chuẩn điện áp và cáp sạc, dẫn tới sự bất tiện và mất an toàn khi sử dụng. Hơn nữa, đến khi hết hạn sử dụng sẽ tạo ra một lượng lớn rác thải khó xử lý và tiêu hủy làm ảnh hưởng lớn tới môi trường và sức khỏe của con người.

Công nghệ truyền năng lượng không dây ra đời đã giải quyết vấn đề nêu trên do loại bỏ được các kết nối bằng dây dẫn điện. Trong những năm gần đây, công nghệ truyền năng lượng không dây thu hút nhiều nhà nghiên cứu do sự tiện dụng và tính ứng dụng cao của chúng trong thực tiễn như bộ sạc không dây cho các thiết bị dân dụng (Musavi and Eberle, 2014), và ứng dụng trong y sinh (Kuang et al., 2020). Dựa trên phạm vi hoạt động của hệ thống so với bước sóng sử dụng, công nghệ truyền năng lượng không dây chia ra làm hai loại: truyền dẫn trường gần và truyền dẫn trường xa (Mahmood et al., 2022). Khi khoảng cách truyền dẫn lớn hơn so với bước sóng hoạt động gọi là truyền dẫn trường xa, ngược lại, truyền dẫn trường gần khi khoảng cách truyền nhỏ hơn so với bước sóng hoạt động. Do liên kết điện từ ở trường xa yếu hơn so với trường gần nên hiệu suất truyền năng lượng của trường xa nhỏ hơn so với truyền năng lượng ở trường gần (Musavi and Eberle, 2014). Tuy nhiên hiệu suất truyền dẫn trong các hệ thống cộng hưởng trường gần cũng sẽ suy giảm nhanh chóng khi khoảng cách truyền dẫn tăng lên (Lee and Chae, 2021), dẫn tới những giới hạn ứng dụng của hệ thống truyền năng lượng không dây.

Để giải quyết vấn đề này chúng tôi đề xuất một giải pháp sử dụng tấm vật liệu biến hóa có cấu trúc lục giác hoạt động trong dải cao tần (HF) hỗ trợ cho truyền dẫn dựa trên nguyên lý cộng hưởng từ (Jawad, 2017) với tần số hoạt động 14 MHz trong hệ thống truyền năng lượng không dây (WPT) nhằm nâng cao hiệu suất truyền năng lượng và ứng dụng kết quả nghiên cứu để xây dựng bộ sạc không dây cho các thiết bị.

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp mô phỏng

#### 2.1. Mô hình lý thuyết mạch điện tương

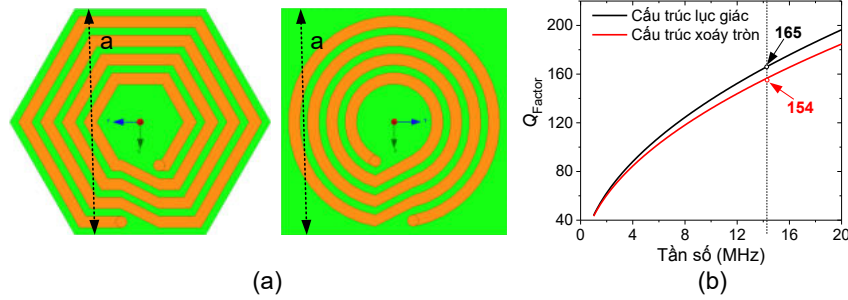
##### 2.1.1. Mô hình ô cơ sở vật liệu biến hóa

Hình 1(a) mô tả ô cơ sở đề xuất có cấu trúc hình lục giác và ô cơ sở có cấu trúc xoáy ốc hình tròn đã được nghiên cứu trước đây (Ranaweera et al., 2019). Cả hai cấu trúc đều có cùng kích thước ô cơ sở và số vòng cuộn dây đồng. Hình 2(b) cho thấy kết quả so sánh hệ số phẩm chất của hai ô cơ sở dựa trên công thức  $Q_{\text{Factor}} = \omega L/R$ . Kết quả cho thấy với cùng thông số kỹ thuật, cấu trúc ô cơ sở hình lục giác cho hệ số

\* Tác giả liên hệ

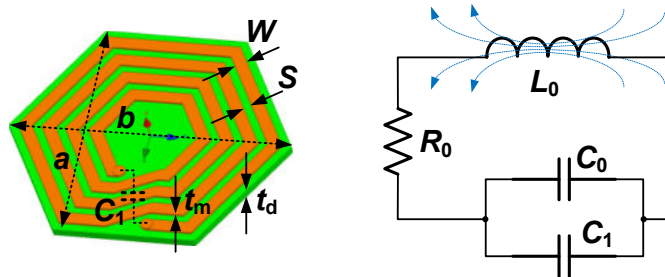
Email: buihuunguyen@hmg.edu.vn

phẩm chất  $Q_{\text{Factor}}$  cao hơn so với cấu trúc còn lại. Do vậy cấu trúc lục giác được lựa chọn và ứng dụng trong nghiên cứu này.



Hình 1. Cấu trúc lục giác và cấu trúc xoắn ốc hình tròn (a), so sánh hệ số phẩm chất  $Q_{\text{Factor}}$  giữa hai cấu trúc (b)

Hình 2(a) mô tả cấu trúc ô cơ sở của tấm vật liệu biến hóa bao gồm hai lớp; Lớp trên là dây đồng mảnh có cấu trúc 4 vòng xoắn hình lục giác với các thông số bề rộng dây  $W = 1$  mm, khoảng trống giữa hai dây là  $S = 1$  mm, và độ dày lớp dây đồng là  $t_m = 0.1$  mm; Lớp dưới là lớp điện môi FR-4 có bề dày  $t_d = 1$  mm, độ điện thẩm tương đối  $\epsilon = 4.1$  và độ từ thẩm tương đối  $\mu = 1$ . Kích thước của ô cơ sở lần lượt là  $a = 5$  cm,  $b = 5.77$  cm.

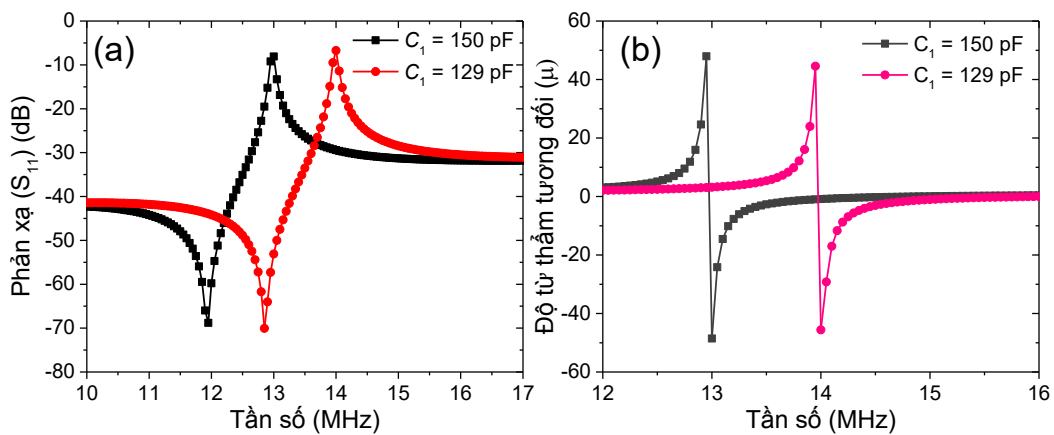


Hình 2. Cấu trúc ô cơ sở hình lục giác (a) sơ đồ mạch điện tương đương (b).

Hình 2(b) mô tả sơ đồ mạch điện tương đương của ô cơ sở vật liệu biến hóa. Mô hình mạch điện là một mạch cộng hưởng RLC bao gồm một điện trở  $R_0 = 0.38 \Omega$ , một điện cảm  $L_0 = 686 \mu\text{H}$ , và tụ điện ký sinh có điện dung  $C_0 = 2$  pF, để thay đổi giá trị điện dung của cấu trúc, một tụ điện  $C_1 = 129$  pF được hàn giữa hai đầu của cuộn dây. Dựa trên mô hình mạch điện tương đương, tần số cộng hưởng riêng  $f_0$  của ô cơ sở được xác định theo công thức:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C_{\text{Sum}}}}, \quad (1)$$

trong đó  $C_{\text{Sum}} = C_0 + C_1$  là giá trị điện dung tổng cộng của cấu trúc.



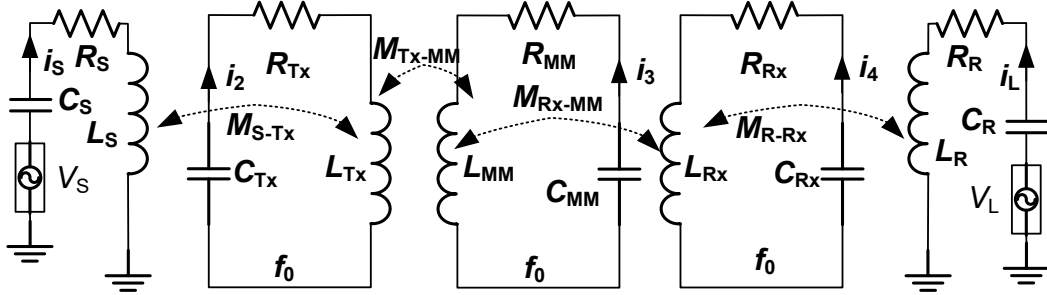
Hình 3. Cấu trúc ô cơ sở hình lục giác (a), sơ đồ mạch điện tương đương (b).

Hình 3(a) mô tả phổ phản xạ của ô cơ sở vật liệu biến hóa tại các giá trị điện dung  $C_1$ , được khảo sát trên miền tần số từ 10 MHz đến 17 MHz. Kết quả cho thấy tần số cộng hưởng của ô cơ sở lần lượt tại các giá

trị  $C_1 = 129 \text{ pF}$  và  $150 \text{ pF}$  tương ứng là  $14 \text{ MHz}$  và  $13 \text{ MHz}$ . Hình 3(b) mô tả giá trị từ thẩm của ô cơ sở khảo sát trên miền tần số từ  $12 \text{ MHz}$  tới  $16 \text{ MHz}$ . Kết quả cho thấy, tại lân cận vùng cộng hưởng lần lượt là  $13\text{--}13.5 \text{ MHz}$  và  $14\text{--}14.5 \text{ MHz}$ , giá trị độ từ thẩm của ô cơ sở có giá trị âm.

### 2.1.2. Mô hình hệ thống truyền năng lượng không dây

Hình 4 mô tả mạch điện tương đương của hệ thống truyền năng lượng không dây có sử dụng tấm vật liệu biến hóa. Các cuộn dây cộng hưởng Tx, Rx và tấm vật liệu biến hóa được mô hình hóa bằng các mạch cộng hưởng RLC. Trong đó  $M_{S-Tx}$  là hồ cảm giữa cuộn ăng-ten phát  $L_S$  và cuộn Tx,  $M_{Tx-MM}$  là hồ cảm giữa cuộn Tx và tấm vật liệu biến hóa,  $M_{Rx-MM}$  là hồ cảm giữa tấm vật liệu biến hóa và cuộn Rx,  $M_{R-Rx}$  là hồ cảm giữa cuộn Rx và cuộn ăng-ten thu  $L_R$ .



Hình 4. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thống truyền năng lượng không dây sử dụng tấm vật liệu biến hóa.

Từ mô hình mạch điện tương đương và định luật Ohm, phương trình ma trận thu được:

$$\begin{bmatrix} V_S \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z_1 & j\omega M_{12} & 0 & 0 & 0 \\ j\omega M_{12} & Z_2 & -j\omega M_{23} & 0 & 0 \\ 0 & -j\omega M_{23} & Z_3 & j\omega M_{34} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & j\omega M_{34} & Z_4 & -j\omega M_{45} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -j\omega M_{45} & Z_5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \\ i_4 \\ i_5 \end{bmatrix}, \quad (2)$$

trong đó

$$M_{12} = M_{S-Tx}; M_{23} = M_{Tx-MM}; M_{34} = M_{Rx-MM}; M_{45} = M_{R-Rx}; i_S = i_1; i_L = i_5;$$

$$Z_1 = \sqrt{R_S^2 + \left( \omega L_S - \frac{1}{\omega C_S} \right)^2}; Z_4 = \sqrt{R_{Rx}^2 + \left( \omega L_{Rx} - \frac{1}{\omega C_{Rx}} \right)^2}$$

$$Z_2 = \sqrt{R_{Tx}^2 + \left( \omega L_{Tx} - \frac{1}{\omega C_{Tx}} \right)^2}; Z_5 = \sqrt{R_R^2 + \left( \omega L_R - \frac{1}{\omega C_R} \right)^2}$$

$$Z_3 = \sqrt{R_{MM}^2 + \left( \omega L_{MM} - \frac{1}{\omega C_{MM}} \right)^2}$$

Giải hệ phương trình (2) thu được tỉ số dòng điện  $i_L/i_S$  như sau:

$$\frac{i_L}{i_S} = \frac{\omega^4 M_{12} M_{23} M_{34} M_{45} R_S}{\omega^4 M_{23}^2 M_{45}^2 Z_1 + \omega^4 M_{12}^2 M_{45}^2 Z_3 + \omega^4 M_{12}^2 M_{34}^2 Z_5 + \omega^2 M_{23}^2 Z_1 Z_4 Z_5 + \omega^2 M_{12}^2 Z_3 Z_4 Z_5 + \omega^2 M_{34}^2 Z_1 Z_2 Z_5 + Z_1 Z_2 Z_3 Z_4 Z_5}. \quad (3)$$

Hiệu suất của hệ thống được xác định

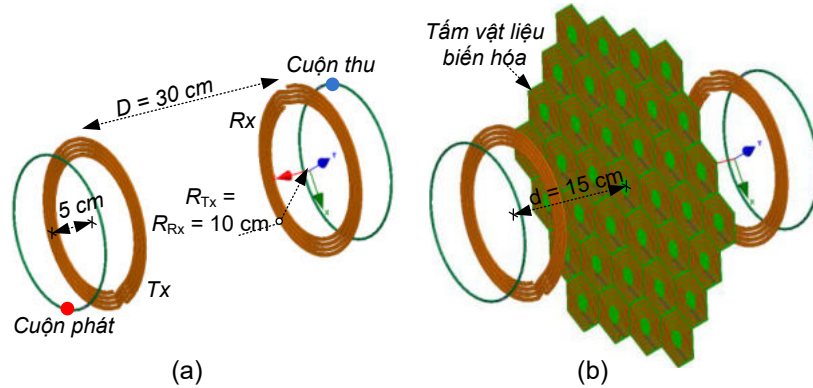
$$\eta = \frac{P_S}{P_L} \approx \left( \frac{i_L}{i_S} \right)^2, \quad (4)$$

trong đó  $P_S$  và  $P_L$  lần lượt là công suất của nguồn và tải.

## 2.2. Mô hình mô phỏng trên HFSS

Hình 5(a) trình bày mô phỏng hệ thống truyền năng lượng không dây sử dụng hệ 4 cuộn dây trên phần mềm mô phỏng HFSS. Hai cuộn ăng-ten thu (Source) và phát (Load) có đường kính giống nhau là  $17 \text{ cm}$ . Hai

cuộn cộng hưởng Tx và Rx có cùng thông số kỹ thuật, với 4 vòng dây và bán kính ngoài  $R_{Tx} = R_{Rx} = 10$  cm. Vật liệu chế tạo các cuộn là kim loại đồng. Khoảng cách hai cuộn cộng hưởng Tx và Rx là  $D = 30$  cm.

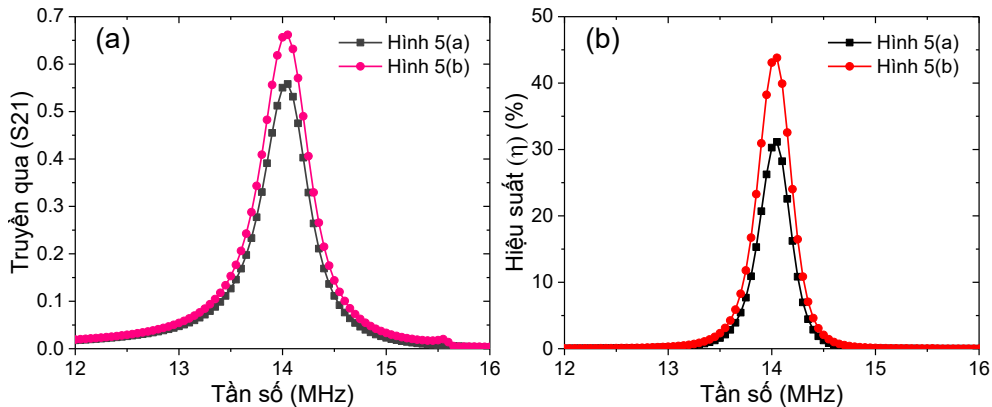


Hình 5. Hệ thống truyền năng lượng không dây sử dụng 4 cuộn dây (a) và hệ thống truyền năng lượng sử dụng tấm vật liệu biến hóa (b) tại khoảng cách truyền là 30 cm.

Hình 5(b) trình bày mô phỏng hệ thống truyền năng lượng không dây sử dụng tấm vật liệu biến hóa trên phần mềm mô phỏng HFSS. Tấm vật liệu biến hóa được cấu tạo bởi 37 ô cơ sở hình lục giác và đặt tại khoảng giữa hai cuộn dây Tx và Rx.

### 3. Kết quả và thảo luận

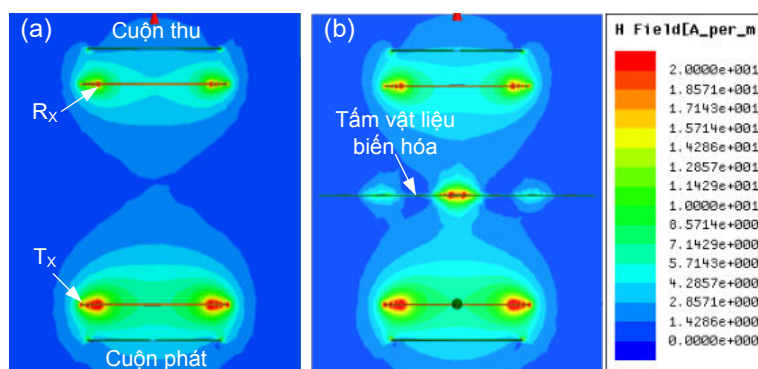
Hình 6(a) mô tả phổ truyền qua của hệ thống truyền năng lượng không dây trong trường hợp không sử dụng tấm vật liệu biến hóa (hình 5(a)) và hệ thống có sử dụng tấm vật liệu biến hóa (hình 5(b)). Kết quả cho thấy tại khoảng cách truyền giữa hai cuộn Tx và Rx là 30 cm, hệ số truyền qua của hệ thống không sử dụng tấm vật liệu biến hóa là 0,55, trong khi hệ thống có sử dụng tấm vật liệu biến hóa cho hệ số truyền qua cao hơn là 0,67 tại tần số 14 MHz.



Hình 6. Kết quả mô phỏng so sánh phổ truyền qua (a) và hiệu suất (b) của hệ thống truyền năng lượng không dây khi sử dụng và không sử dụng tấm vật liệu biến hóa tại khoảng cách truyền (Tx-Rx) là 30 cm

Hình 6(b) mô tả so sánh hiệu suất truyền năng lượng của hệ thống truyền năng lượng không dây trong trường hợp không sử dụng tấm vật liệu biến hóa và hệ thống có sử dụng tấm vật liệu biến hóa. Tại tần số 14 MHz, hệ thống truyền năng lượng sử dụng 4 cuộn dây có hiệu suất là 30,25%, trong khi đó hệ thống sử dụng tấm vật liệu biến hóa có hiệu suất lên tới 45%. Kết quả cho thấy bằng cách sử dụng tấm vật liệu biến hóa trong hệ thống truyền năng lượng không dây, hiệu suất của hệ thống được tăng lên tại cùng khoảng cách truyền dẫn. Sự tăng hiệu suất được giải thích dựa trên tăng cường liên kết từ giữa các cuộn dây cộng hưởng Tx và Rx thông qua tấm vật liệu biến hóa. Do tấm vật liệu biến hóa có tần số cộng hưởng giống với hai cuộn Tx và Rx, nên từ trường từ cuộn Tx cảm ứng và kích thích tấm vật liệu biến hóa, tiếp tục được tăng cường và truyền tới cuộn cộng hưởng Rx và cuộn thu.

Hình 7(a) mô tả phân bố cường độ từ trường H tại tần số 14 MHz trên hệ thống truyền năng lượng không dây không sử dụng tấm vật liệu biến hóa ở khoảng cách truyền là 30 cm. Kết quả cho thấy cường độ từ trường phân bố thấp ( $<4,2$  A/m) tại khoảng giữa hai cuộn Tx và Rx. Điều này thể hiện liên kết cảm ứng từ giữa hai cuộn Tx và Rx là nhỏ. Hình 7(b) mô tả phân bố cường độ từ trường H tại tần số 14 MHz trên hệ thống truyền năng lượng không dây sử dụng tấm vật liệu biến hóa ở khoảng cách truyền là 30 cm. Kết quả cho thấy phân bố cường độ từ trường tại vị trí tấm vật liệu biến hóa được tăng cường, do đó cường độ từ trường trên cuộn Rx và cuộn thu cũng đạt giá trị cao hơn khi so sánh với hệ thống ở hình 7(a).



Hình 7. Mô phỏng phân bố cường độ từ trường trên hệ thống truyền năng lượng không dây khi sử dụng (a) và không sử dụng (b) tấm vật liệu biến hóa tại khoảng cách truyền (Tx-Rx) 30 cm.

#### 4. Kết luận

Trong bài báo này chúng tôi đã nghiên cứu, thiết kế và mô phỏng tính chất vật liệu biến hóa có ô cơ sở hình lục giác. Ứng dụng tấm vật liệu biến hóa có cấu trúc hình lục giác vào hệ thống truyền năng lượng không dây để nâng cao hiệu suất truyền dẫn. Kết quả thu được hiệu suất đạt 45% tăng 14,75% so với hệ thống truyền năng lượng không sử dụng tấm vật liệu biến hóa. Kết quả nghiên cứu này đã mở ra những ứng dụng hữu ích mới của vật liệu biến hóa phục vụ cho đời sống con người như; các tấm sạc cho nhiều thiết bị, bộ lọc và khuếch đại năng lượng.

#### Tài liệu tham khảo

- Amjad M., Farooq-i-Azam M., Ni Q., Dong M. and Ansari E.A., 2022. *Wireless charging systems for electric vehicles*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 167: 112730.
- Musavi F. and Eberle W., 2014. *Overview of wireless power transfer technologies for electric vehicle battery charging*. IET Power Electronics, 7(1): 60-66.
- Thein M.E. and Kaewpradap A., 2022. *Review on Key Factors of Wireless Power Transfer Technology for Electric Vehicles*. Engineering Journal, 26(8): 25-40.
- Bui H.N., Pham T.S., Kim J.S. and Lee J.W., 2020. *Field-focused reconfigurable magnetic metamaterial for wireless power transfer and propulsion of an untethered microrobot*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 494: 165778.
- Kuang S., Yan G. and Wang Z., 2020. *Optimization design for receiving coil with novel structure based on mutual coupling model in wireless power transmission for capsule endoscope*. Energies, 13(23): 6460.
- Mahmood A.I., Gharghan S.K., Eldosoky M.A. and Soliman A.M., 2022. *Near -field wireless power transfer used in biomedical implants: A comprehensive review*. IET Power Electronics.
- Lee K. and Chae S.H., 2021. *Comparative Study of Achievable Efficiency Between Three-and Four-Coil Wireless Power Transfer Systems*. IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics, 10(2): 2138-2146.
- Jawad A.M., Nordin R., Gharghan S.K., Jawad H.M. and Ismail, M., 2017. *Opportunities and challenges for near-field wireless power transfer: A review*. Energies, 10(7): 1022.
- Ranaweera A.L.A.K., Pham T.S., Bui H.N., Ngo V. and Lee J.W., 2019. *An active metasurface for field-localizing wireless power transfer using dynamically reconfigurable cavities*. Scientific reports, 9(1): 1-12.

### ABSTRACT

## Investigation of hexagonal metasurface enhanced the wireless power transfer efficiency at MHz

Bui Huu Nguyen<sup>1,\*</sup>, Vu Dinh Lam<sup>2</sup>, Dao Viet Thang<sup>1</sup>, Le Duc Tuyen<sup>1</sup>, Nguyen Manh Hung<sup>1</sup>,  
Tong Ba Tuan<sup>1</sup>, Nguyen Duc Khoat<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup>Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,  
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi, Viet Nam

In this work, we investigate a hexagonal metamaterial structure with a negative permeability for applying to enhance the efficiency and transferring distance of the wireless power transfer (WPT) system at 14 MHz.

The wireless power transfer system uses a metamaterial slab assembled by a 37 hexagonal unit cell. By using the hexagonal metamaterial, the WPT efficiency approaches 45% increasing 14.75% compared to the system without metamaterial at the transferring distance of 30 cm, equal to 1.5 times the diameter of the Tx and Rx coils.

*Keywords:* Wireless power transfer, metamaterial, resonant coupling.

## Improving HUMG students' speaking skills through the English prosodic features

Nguyen Dao Ly Nhan Phuc\*  
*Hanoi University of Mining and Geology*

---

### ABSTRACT

The study is concerned with the role of the English prosodic features in improving HUMG students' speaking skills. These features including the linguistics functions such as stress, rhythm and intonation appear when the sounds are glued together in connected speech, which is necessary to build larger units of speech. It is very important for students to learn the prosodic features as the basic for intelligibility than the individual phonetic segments. They are known as the supra-segmental features concerning the stress, tone, and duration in the syllable or word for a continuous speech sequence. With the English prosodic features, the researcher hopes that HUMG students can be more active and readier to speak, to share their thoughts. It also formed the students' autonomy when learning English then they feel encouraged to speak because of their readability and preparation. The study aims to help HUMG students solve the intelligibility problem in English as a foreign language then the students can communicate with others in English more naturally and confidently.

*Keywords:* prosodic features; speaking skills; stress; rhythm; intonation.

---

### 1. Introduction

In Hanoi University of Mining and Geology (HUMG), English is taught as the foreign language, and it is a compulsory subject through educational institutions such as secondary schools, high schools and universities. There are four language skills taught to students: speaking, listening, writing and reading. As an English lecturer, the researcher was faced by two choices in teaching English for achieving good marks in written test or for training the students to speak English as a means of communication well. The process of teaching and learning English in classroom today is just to do the written test then many students got difficulty in speaking English. Therefore, in order to help students express their opinions and thoughts more easily, it is necessary for English teachers to spend more time studying how to improve students' speaking skills and how to encourage them to talk by themselves. For this purpose, the prosodic features are recommended to help answer these questions, with the hope to bring more happiness and momentum to HUMG students then they can be more energetic when expressing their ideas in English.

Speaking is the key of communication so in teaching speaking, teachers/ lecturers should be able to guide students into learning situation or context in order to enable them to master these factors. If the students are familiar with the situation of speaking, they can express their opinions and ideas freely and without anxiety or hesitation, on the other hand, they will fail to achieve a successful communication. When the speaking topics are suitable for them, they can build larger units of speech or connected speech, and they can focus on various aspects of prosody. Students can recognize when they should pause, where to put a main stress and linking into a sentence, or when to change the intonation in a connected speech, which means students are speaking fluently. This demonstrates that when students are active and ready to share their thoughts, they can speak English easily. Brown (1994: 256) says that there are some factors causing speaking difficult for the students, they are: clustering, redundancy, reduced form, performance variables, colloquial language, rate of delivery, stress, rhythm, intonation and interaction. The prosodic features are necessary to help students' mastery of learning speaking.

After categorizing and explaining these features (which were introduced in the pronunciation part) to students, they can practice some simple sentences which are easy to talk. When they understand these concepts, it is time for them to go further to the larger units of speech. It can be from a small talk or a short introduction to more complicated things such as a group discussion, their viewpoints around a specific phenomenon or matter. The lecturer can encourage them to produce more connected speech with a perfect

\* Tác giả liên hệ  
Email: phucanhhumg@gmail.com



use of the prosodic features by inviting them to join in some interactive activities which help develop oral communication skills.

## 2. Literature review

### 2.1. From English sounds to connected speech

Students first learn *the sounds* to pronounce a word, they are the vowel and consonant sounds. There are three aspects (Yule, 2010): voiced or unvoiced, place of articulation, and manner of articulation, which help speakers correct their pronunciation mistakes. Some of these factors intervene on the ending sounds of a word such as *-s* and *-ed*. The followings are a brief summary of English pronunciation:

	Bilabial		Labiodental		Dental		Alveolar		Palatal		Velar		Glottal	
	-V	+V	-V	+V	-V	+V	-V	+V	-V	+V	-V	+V	-V	+V
Stops	p	b					t	d			k	g		
Fricatives			f	v	θ	ð	s	z	ʃ	ʒ				h
Affricates									tʃ	dʒ				
Nasals		m						n				ŋ		
Liquids							l	r						
Glides		w								j				

Figure 1. Consonant sounds (Yule, 2010)

	Front	Front	Central	Back
High		i		u
		ɪ		ʊ
Mid		e	ə	o
		ɛ	ʌ	ɔ
Low		æ	a	ɑ

Figure 2. Vowel sounds (Ladefoged, 2006; Yule, 2010)

When students govern these rules, they can pronounce every English word quite well. They will know how to recognize the stressed syllables and the unstressed syllables then the word is pronounced correctly with a good tone. The problem here is about the larger units than a word such as a phrase, a sentence, or long opinions. Students got difficulty in expressing their thought in English, even when they know the word stress and the individual sounds very well. Because they are not ready to talk, for a longer talk, an organization of ideas is necessary, when students know what they are going to say, they will be more active in speaking. A longer talk refers to *connected speech* which is the continuous sequence of sounds forming utterances or conversations in spoken English. This will naturally create the prosodic features including stress, rhythm and intonation.

They may need to know some more rules of saying a bunch of words in order to have a successful communication. The sentence stress and intonation are important to express speakers' intentions, and sometimes they are difficult to guess, which leads the learners' speaking anxiety. The rhythm is based on the contrast of strong and weak syllables in regular intervals, with the strong ones falling within content words.

### 2.2. The prosodic features and its affection to the pronunciation of larger units

#### 2.2.1. Stress

There is difficult to determine which syllable or syllables in an English word, phrase or sentence must be stressed, but every time you learn a word you must be sure how it is stress (O'Connor, 1967). It is about the degree of emphasis given a sound or syllable in speech. In the group *I could hardly believe my eyes* not all the words are stressed, it depends on the situation and normally *I*, *could* and *my* are unstressed. It is necessary to know where to use the unstressed vowel, often it is the schwa sound which accounts for about 30% when we speak English. English is a stressed-timed language, therefore, *one*, *two*, *three*, *four*, and *one and two and three and four*, and *one and a two and a three and a four*, they all take exactly the same amount of time (duration) to say. Because of this feature, it is called "the stress-timed rhythm" of English.

### 2.2.2. Rhythm

Rhythm is how the stressed and unstressed syllables are organized in a connected speech. It is the pattern of sounds, which is marked by the stress, timing and syllables. Some syllables are stressed more than the others, and some of them are pronounced longer than the others. Native speakers will get difficult to understand what non-native speakers says if there is no rhythm in non-native speakers' speech. For the groups **When are you going to the party?** and **Last month Fiona got a job in Newyork**, we have the content words (bolded) which are stressed (louder and longer) than the functions words. As we know English is a stress-timed language, therefore to keep the rhythm, the unstressed syllables will be spoken faster. During this process, if we change the pitch of each sound, this will lead to the next concept called "Intonation".

### 2.2.3. Intonation

Listening to an English conversation sometimes looks like listening to a song. That is true because of the tune shapes of the English voice. We are talking about tune (melody) or tone which is a specific pitch (expressing moods). Tone is like the single sound or note in a song but tune is the progression of notes. "When the voice goes up and down and the different notes of the voice combine to make tunes" (O'Connor, 1967:108), we can say a word group with different attitudes, this means we are using tones or tunes in our speaking. The words do not change their meaning but the tune/ tone we use adds something to the words – it is the speakers' feelings at that time. This way of using tunes is called "Intonation". Intonation is the pattern of pitch changes that occurs in speaking. Intonation serves to convey different messages in communication, this makes English different from other tonal languages. The combination between intonation and stress creates a melody to a connected speech, which in turn with rhythm will produce a perfect "song" in your speaking.

In prosodic features affecting to the meaning of modality, we have four basic intonations: the glide-down, the glide-up, the dive, and the take-off. Each of them affects to the change of the underlying information or the message. Then, we use intonation to help get our message across.

### 2.3. The importance of the prosodic features in improving students' speaking skills

Language starts with the ear (O'Connor, 1967:1). When a baby starts to talk, he does it by hearing the sounds his mother makes and imitating them. This is the gift of imitation which gives the gift of speech. After this process, the ability to imitate perfectly becomes less, and adults have more difficulty in mastering the pronunciation of foreign languages. When we have a fairly large number of sound units which we put together in many different combinations to form words, phrases or sentences, most of English learners got difficulty in speaking, sharing their thoughts rather than reading or uttering words separately.

This is because many non-native speakers do not say what they are really thinking about, they just try to combine words together separately. Therefore, to the soul of their speaking, it is the best way to learn how English sounds are used, and the rule of delivering longer talks (connected speech). The tools to achieve that goal are the prosodic features. It helps learners control their ideas to make real conversations.

We have different ways to apply the prosodic features in producing connected speech. They can read a text after someone, speak about their favorite topics or discuss the matters that they are concerned as long as they actually know what they are going to say. Then with the knowledge from these features, they can make perfect talks.

## 3. Methodology

### 3.1. Participants

Eighteen HUMG students in one class were chosen randomly after two modules of English subject. The participants are non-native speakers. They were mostly the first-year students with an age range from 18-19. They are from different majors including information technology, business administration, oil and gas processing fields and chemical engineering. They participated in all sessions of training.

### 3.2. Procedure

The participants were given three activities. Before that they had to do a pre-test (oral speaking) in order to compare with the results after finishing the activities. They had to do the post-test in two cycles. Cycle 1 was about their individual work, and Cycle 2 was still about their individual work and an extra effort to work in groups. Cycle 2 was to assure the stability of the experimental group. The introduction to the prosodic features was carried from the beginning of the first lesson (the alphabet, vowel and consonant sounds...) then studied further in the pronunciation part of the next lessons. This process lasted about three months before the post test.

The oral test they had to record was to make a small talk to introduce themselves, to talk about their hobbies, family, and so on in around one minute and thirty seconds. Their results were marked depending on the five criteria of speaking, and how good the performances were. After that, they went to cycle 1 of

evaluation, they were given time (around one minutes and thirty seconds) to discuss a topic which they had learned in class before, they must submit their records after preparation. In cycle 2, they were asked to create a conversation in a group of four or five members. This time they needed to share their thoughts, responses and attitude to a specific topic. All of their recordings were scored by five specific criteria of speaking including: pronunciation, grammar, vocabulary, fluency and comprehension.

### 3.3. Data analyzing technique

After collecting the data, the lecturer classified the data into two groups as follow:

#### 3.3.1. Analyzing quantitative data

The classroom action research would be successful if there was an enhancement of students' speaking skills. We could recognize that when the students could do the test, felt easy and enjoyed learning in the classroom. After the data were collected, the lecturer calculated the mean of pre-test and the post-test by using descriptive statistics then analyzed the scores from those tests. The lecturer used it to answer whether there was difference between students speaking skill before and after the action.

The mean of the pre-test and post-test can be calculated with the formulas as follows:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N}$$

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y}{N}$$

Where:  $\bar{X}$  = means of pre-test scores

$\bar{Y}$  = means of post-test scores

N = the number of sample

(Puspita, 2007: 69)

#### 3.3.2. Analyzing qualitative data

The lecturer used Interactive Model of Data Analysis as propounded by Matthew, B. Mile and A. Huberman (1994). This model includes four different interconnected processes including data collection, data reduction, data display, and conclusion drawing and verification. First, the data collected in the pre test were noted. Second, the data collected in the post test were noted. Next, the means of each process were calculated according to the formulas above. Then, the tables and charts were established to show the differences between two processes. Finally, there were discussions on the results and achievements.

## 4. Findings and discussions

### 4.1. The reasons of students' problems in speaking English

There are some reasons affecting to students' autonomy when they learn English. First, they are lazy to talk, most of students feel isolated in class because of their speaking competence. Second, students are spending more time doing writing tasks, therefore they are shy and not ready to talk. Third, some students have low interest in English especially speaking English. It is not by their ability of expressing their ideas but it is by how they feel to speak English, by the other words, they are not accustomed to speaking English. Consequently, their speaking is not fluent.

### 4.2. The improvement of students' autonomy

When eighteen HUMG students were given time for preparation, they were readier to share. When they recorded their speaking, it was less stressful for them to do that, they felt free to talk (the researcher has all of their recordings). This also formed the students' autonomy when learning English, a clue for this is their scores in the final exam and they were happy and active to do the recording tasks. They were ready to do more tests that the researcher provided, and during the lessons they were ready to share and answer any researcher's questions. Students' autonomy could help them improve not only speaking skills but also all of their English skills.

### 4.3. The improvement of students' speaking skills

From the tests, it was concluded that the prosodic features improve students' speaking skills. They feel encouraged to speak because of their readability and preparation. There were some indicators that demonstrated an improvement in their speaking skills. They were pronunciation, grammar, vocabulary, fluency and comprehension. A scale of 0 to 5 for each indicator and the total numeric score for all indicators is out of 25. The students' speaking scores improve from pre-test to cycle 1 then to cycle 2 as shown in the following table 1.

The increase of students' mean score from 15.94 in the pre-test to 17.44 in the post-test cycle 1 then to 19.89 in the post-test cycle 2 showed that there was an improvement of students' speaking result before and after the application of the prosodic features.

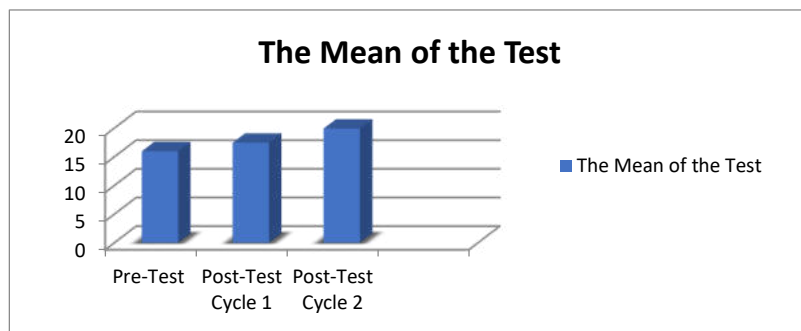


Table 1. The mean scores of the test.

Test	Mean Score
Pre-test	15.94
Post-test cycle 1	17.44
Post-test cycle 2	19.89

Figure 3. The mean scores of the test.

## 5. Conclusion

After the lecturer did this research by using the prosodic features, HUMG students can be more active and readier to speak, to share their thoughts. The reticent students are also encouraged to talk because they have met their interesting topics, their curiosity was woken then they were more confident to express their ideas. After all, their autonomy in learning has been cultivated, and they had chance to get more experience from their speaking, even their mistakes and defense. By observation during classes, the researcher could realize that the other skills were also developed such as: self-awareness and teamwork skills.

## References

- Hasan, R. & Martin, J. R. (eds). 1989. *Language Development: Learning Language, Learning Culture. Meaning and Choice in Language*. Norwood, NJ: Ablex.
- Kreidler, C. W. 2004. *The Pronunciation of English (2nd edition)*. New Jersey: Wiley-Blackwell.
- Ladefoged, P. N. 2006. *A Course in Phonetics (5th edition)*. Boston: Thomson Wadsworth.
- Mathew, B.Miles, A. Michael HUberman. 1994. *Qualitative Data Analysis - Second Edition*. London: SAGE Publications Ltd.
- O'Connor, J. D. 1980. *Better English Pronunciation - New Edition*. Edinburgh: Cambridge University Press.
- Puspita, Tri Wasis. 2007. *Analysis of Students error in English Vowel (Classroom Action Research)*. Makassar: Unismuh Makassar.
- Roach, P. 2001. *Phonetics*. Oxford: Oxford University Press.
- Yip, M. 2002. *Tone*. London: Cambridge University Press.
- Yule, G. 2010. *The Study of Language (Fourth Edition)*. Edinburgh: Cambridge University Press.

## TÓM TẮT

### Nâng cao khả năng nói tiếng Anh của sinh viên trường Đại học Mở - Địa chất thông qua các đặc tính ngôn điệu

Nguyễn Đạo Lý Nhân Phúc\*  
 Trường Đại học Mở - Địa chất

Nghiên cứu đề cập đến vai trò của các đặc tính ngôn điệu, trong việc nâng cao khả năng thực hành nói tiếng Anh của sinh viên trường Đại học Mở - Địa chất. Các đặc tính ngôn điệu như trọng âm, nhịp điệu và ngữ điệu xuất hiện khi các âm gắn kết với nhau trong quá trình nói, việc này là hết sức cần thiết đối với người học để tạo ra được các đoạn nói dài và lâu hơn. Khi sinh viên nắm được các đặc tính ngôn điệu này làm nền tảng, các em sẽ thấy hứng thú và dễ hiểu hơn so với việc phân tích các phần từ âm chi tiết. Các đặc tính trên được biết đến là tính siêu phân đoạn, liên quan đến các vấn đề như trọng âm, tông giọng, cao độ, và trường độ của âm tiết và từ trong câu nói. Tác giả hi vọng việc áp dụng các đặc tính ngôn điệu trên có thể giúp cho sinh viên trường Đại học Mở - Địa chất tích cực và sẵn sàng hơn khi nói và chia sẻ ý kiến bằng tiếng Anh. Qua đó tính tự giác học tập của sinh viên cũng được bồi dưỡng và hình thành, và khi các em có sự sẵn sàng và chủ động học tập, các em sẽ cảm thấy hào hứng chia sẻ ý kiến của mình. Nghiên cứu này hướng tới việc giúp sinh viên trường Đại học Mở - Địa chất giải quyết vấn đề về sự dễ hiểu khi học ngoại ngữ, từ đó các em có thể giao tiếp được bằng tiếng Anh một cách trôi chảy và tự tin hơn.

*Từ khóa:* Tính ngôn điệu; kỹ năng nói; trọng âm; nhịp điệu; ngữ điệu

## Why do we only need to one of the accuracy measures?

Le Bich Phuong<sup>1,\*</sup>, Ha Huu Cao Trinh<sup>1</sup>, Nguyen Thi Mai Hoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup> Banking Academy of Vietnam

---

### ABSTRACT

With the methods of analysis and optimization, we prove that “The three different measures of accuracy AUC, MBA and MWA are correlate well with each other, and if one of them tends to 1 (maximal accuracy) then the other two also tend to 1.”

So, we only need to use one of the accuracy measures.

*Key:* Measures, accuracy, equivalent

---

### 1. Introduction

In this paper, we present about the accuracy measures in differential machine learning, which are *AUC*, *MWA*, *MBA*. In machine learning programs we use these measures of accuracy, the higher these measures are, the better the model. Sometimes we change the accuracy measures, in the hope that the model change has better predictability, however we are going to demonstrate that the change in the above accuracy measures is unnecessary, since they are topologically equivalent.

### 2. Preliminaries

Let us fix some notations for this paper. Denote by  $\Omega$  an input space together with some probability measure  $P_\Omega$ , and

$$Y : \Omega \rightarrow \{0,1\} \quad (1)$$

a binary classification problem on  $\Omega$ . For example,  $\Omega$  is the population, and  $Y$  is covid-positive (1) or covid-negative (0).  $Y$  is often called the **ground truth**.

We want to build a *binary machine*

$$M : \Omega \rightarrow [0,1] \quad (2)$$

(a test, whose values are in the interval  $[0,1]$ ) that predicts the value of  $Y$ . Given a threshold  $\sigma \in ]0,1[$ , for each element  $x \in \Omega$  we put

$$Y_\sigma(x) = 1 \text{ if } M(x) \geq \sigma \text{ and } Y_\sigma(x) = 0 \text{ if } M(x) < \sigma \quad (3)$$

The performance (i.e., precision) of the predictor  $Y_\sigma$  with respect to the ground truth  $Y$  can be measured by two basic performance indicators, called the **sensitivity** (= *true positive rate*)  $TP(\sigma)$  and **specificity** (= *true negative rate*)  $TN(\sigma)$ , defined by the following formulas:

$$TP(\sigma) = P(Y_\sigma = 1 | Y = 1) = \frac{P_\Omega(M(x) \geq \sigma, Y(x) = 1)}{P_\Omega(Y(x) = 1)}, \quad (4)$$

$$TN(\sigma) = P(Y_\sigma = 0 | Y = 0) = \frac{P_\Omega(M(x) < \sigma, Y(x) = 0)}{P_\Omega(Y(x) = 0)}. \quad (5)$$

The curve  $ROC : [0,1] \rightarrow [0,1] \times [0,1]$  given by the formula

$$ROC(\sigma) = (1 - TN(\sigma), TP(\sigma)) \quad (6)$$

is called the ROC (receiver operating characteristic) curve of the machine  $M$  in the literature, and is very

\* Tác giả liên hệ

Email: lebichphuong@humg.edu.vn

widely used in many fields and references. The number  $FP(\sigma) = 1 - TN(\sigma)$  is called the *false positive rate* at the threshold  $\sigma$ .

The ROC curves goes “backward” from the point  $ROC(0) = (1,1)$  to the point  $ROC(1) = (0,0)$  in the unit square, and the higher the curve the more accurate the machine. The so called **AUC (area under the curve)** is the area of the region under the ROC curve in the unit square, and is a popular measure for the accuracy of the machine. See Figure 1 for an illustration.

Another popular measure of accuracy is the **maximal weighted accuracy** denoted here by MWA: given a weight  $w \in ]0,1[$  (determined by the ratio between the cost of a false negative and the cost of a false positive), we put

$$MWA(\sigma) = w.TP(\sigma) + (1-w).TN(\sigma) = w.TP(\sigma) - (1-w).FP(\sigma) + (1-w), \quad (7)$$

$$MWA = \max_{\sigma \in [0,1]} WA(\sigma). \quad (8)$$

In particular, when  $w = 0.5$  then one gets the so-called **maximal balanced accuracy**:

$$MBA = \max_{\sigma \in [0,1]} BA(\sigma), \text{ where } BA(\sigma) = \frac{TP(\sigma) + TN(\sigma)}{2} \quad (9)$$

Remark that  $0 \leq AUC, MWA, MBA \leq 1$  for any machine, and if any of these numbers is equal to 1 then it means that the machine is perfect, 100% accurate. To borrow a notion from topology and functional analysis, we can say that AUC, MWA and MBA are different metrics of accuracy, but they are *topologically equivalent*, in the sense that if one of these numbers is close to 1 then the other two numbers must also be automatically close to 1, i.e., if the machine is highly precise with respect to one of these metrics then it is also highly precise with respect to the other metrics.

### 3. Main results

**Proposition.** *With the above notations:*

i. *For any binary machine  $M$  we have*

$$1 - 2(1 - MBA)^2 \geq AUC \geq 2MBA - 1. \quad (10)$$

*If, moreover, the ROC curve of the machine  $M$  is convex, then we have*

$$AUC \geq MBA. \quad (11)$$

ii. *For any given weight  $w \in ]0,1[$  and any given binary machine  $M$ , we have*

$$1 - \frac{(1 - MWA)^2}{2w(1 - w)} \geq AUC. \quad (12)$$

*If, moreover, the ROC curve of the machine  $M$  is convex, then we have*

$$AUC \geq 1 - \frac{(1 - MWA)}{2 \min(w, 1 - w)}. \quad (13)$$

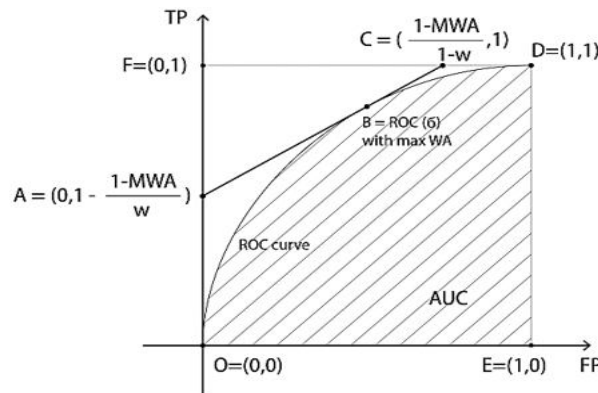


Figure 1. The ROC curve and the tangent line at a maximal weighted average point.

**Proof.** (See Figure). Remark that a number  $\sigma \in [0,1]$  is a threshold where the machine  $M$  attains highest

weighted accuracy if and only if the straight line through the point  $ROC(\sigma)$ , consisting of the points  $(FP(\sigma)+wt, TP(\sigma)+(1-w)t)$ ,  $t \in \mathbb{R}$ , lies above the ROC curve. Indeed, the lines  $\{(FP(\sigma)+wt, TP(\sigma)+(1-w)t), t \in \mathbb{R}\}$  of slope  $(w, 1-w)$  are simply “lines of constant weighted accuracy”. If the point  $B = (FP(\sigma), TP(\sigma))$  of the ROC curve give maximal weighted accuracy, then no point of the ROC curve can lie above its corresponding line of slope  $(w, 1-w)$ , because lying above means higher weighted accuracy.

The line  $\ell = \{(FP(\sigma)+wt, TP(\sigma)+(1-w)t), t \in \mathbb{R}\}$ , where  $\sigma$  gives the maximal weighted accuracy for the machine  $M$ , cuts the boundary of the unit square at two points  $A = (0, 1 - \frac{1-MWA}{w})$  and  $C = (\frac{1-MWA}{1-w}, 1)$ . The triangle  $\Delta ACF$ , where  $F = (0, 1)$ , is disjoint from the region under the ROC curve,

which implies that  $AUC + \text{area}(\Delta ACF) \leq 1$ . Since  $\text{area}(\Delta ACF) = \frac{FA \cdot FC}{2} = \frac{(1-MWA)^2}{2w(1-w)}$ , we get the

$$\text{inequality: } AUC \leq 1 - \frac{(1-MWA)^2}{2w(1-w)}.$$

On the other hand, the region under the ROC curve contains the rectangle whose vertices are  $(FP(\sigma), 0)$ ,  $(FP(\sigma), TP(\sigma))$ ,  $(1, TP(\sigma))$ ,  $(1, 0)$ . The surface area of this rectangle is  $TP(\sigma) \cdot (1 - FP(\sigma)) = TP(\sigma) \cdot TN(\sigma) = TP(\sigma) + TN(\sigma) - 1 + (1 - TP(\sigma))(1 - TP(\sigma)) \geq TP(\sigma) + TN(\sigma) - 1 = 2BA(\sigma) - 1$  (for every  $\sigma$ ). Hence we get the inequality

$$AUC \geq 2MBA - 1.$$

If the ROC curve is convex, then the region below it contains the quadrilateral  $OBDE$ , where  $O = (0, 0)$ ,  $B = (FP(\sigma), TP(\sigma))$ ,  $D = (1, 1)$ ,  $E = (1, 0)$  (for any  $\sigma$ ). The surface area of this quadrilateral is exactly equal to  $BA(\sigma)$ , i.e., to  $MBA$ , hence we get the inequality  $AUC \geq BA(\sigma)$  for any  $\sigma$ , i.e., we have  $AUC \geq MBA$ .

Finally, the inequality  $AUC \geq 1 - \frac{(1-MWA)}{2 \min(w, 1-w)}$  in the case when the ROC curve is convex and the weight  $w$  is arbitrary is a direct consequence of the inequalities

$$AUC \geq \text{area}(OBDE) \geq \min(\text{area}(OADE), \text{area}(OCDE))$$

$$\text{and the equalities } \text{area}(OCDE) = 1 - \frac{(1-MWA)}{2(1-w)}, \text{area}(OADE) = 1 - \frac{(1-MWA)}{2w}.$$

**Remark 1.** If we reparametrize a sigmoid function  $\Sigma$  by composing it with an arbitrary increasing bijection  $f : [0, 1] \rightarrow [0, 1]$ , then we obtain a new sigmoid function  $\Sigma' = f \circ \Sigma$  whose ROC curve is the same as the ROC curve of  $\Sigma$ , up to a reparametrization by  $f$ . Namely,  $ROC_{\Sigma'}(\sigma) = ROC_{\Sigma}(f(\sigma))$  for all  $\sigma \in [0, 1]$ . In particular, a reparametrization allows us to change the sigmoid values without changing the performance metrics AUC, MBA and MWA of a system.

**Remark 2.** Some authors also use the geometric mean  $GM = \sqrt{TP \cdot TN}$  of sensitivity ( $TP$ ) and specificity ( $TN$ ) as a measure of accuracy for binary prediction problems. The obvious arithmetical inequalities  $(a+b)^2 / 4 \geq ab \geq (a+b) / 2 - 1$  (for any positive numbers  $a, b \leq 1$ ) relate (in two ways) the geometric mean accuracy with the balanced accuracy  $BA = (TP + TN) / 2$ . In particular, it means that the (maximal) geometric mean accuracy is also as good a measure of accuracy as MBA and AUC, in the sense that they

are topologically equivalent.

#### 4. Conclusions

Different measures of accuracy such as AUC (area under the curve) of the ROC curve, the maximal balanced accuracy, and the maximal weighted accuracy, are “topologically equivalent” in the sense that if one of them is high (i.e., close to 1) then the other ones are also automatically high.

In this paper, we demonstrated the equivalence of precision measures, which explains why we only need to use one of them. It also means that using different measures of accuracy in them does not make the model get better.

The study of the accuracy measures in our opinion is necessary for proper use in each case, the ultimate aim is to obtain a better model.

#### References

Cristianini, N. and Shawe Taylor J., 2000, *An Introduction to Support Vector Machines*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

A. Gosh, H. Kumar, P.S. Sastry, 2017, *Robust loss functions under label noise for deep neural networks*, Proceedings of the Thirty-First AAAI Conference on Artificial Intelligence (AAAI-17).

T. Hastie, R. Tibshirani, J. Friedman, 2001, *The Elements of Statistical Learning*, Springer, New York.

Ch. Hennig, M. Kutlukaya, 2007, *Some thoughts on the design of loss functions*, REVSTAT – Statistical, Journal Volume 5, Number 1, 19–39.

G. 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, Eric Granger Jose Dolz, Ismail Ben Ayed, 2019, *Boundary loss for highly unbalanced segmentation*, Proceedings of Machine Learning Research.

Max Kuhn, Kjell Johnson, 2013, *Applied Predictive Modeling*, Springer.

## TÓM TẮT

### Tại sao chúng ta chỉ cần sử dụng một thước đo độ chính xác?

Lê Bích Phượng<sup>1,\*</sup>, Hà Hữu Cao Trình<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Mai Hoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Mở - Địa chất

<sup>2</sup> Học viện Ngân hàng

Bằng các phương pháp của giải tích và tối ưu, chúng tôi chứng minh rằng ba thước đo độ chính xác AUC, MBA, MWA là tương đương, theo nghĩa là nếu một trong chúng gần đến 1 thì các thước đo độ chính xác còn lại cũng gần đến 1. Vì thế chúng ta chỉ cần dùng một trong chúng là đủ.

*Từ khóa:* Thước đo, độ chính xác, tương đương



## Convexity of ROC curves

Le Bich Phuong<sup>1,\*</sup>, Ha Huu Cao Trinh<sup>1</sup>, Nguyen Thi Mai Hoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup> Banking Academy of Vietnam

---

### ABSTRACT

In this work, we are interested in the accuracy measures of binary classifiers in the context of artificial intelligence. More specifically, we will be interested in the receiver operating characteristic (ROC) curves. By using analytical and optimization, we prove the main result of the paper which is “ROC curves of optimal machines are convex”.

*Keywords:* ROC curves; convexity; artificial intelligence.

---

### 1. Introduction

Convexity of the ROC curve is not something new, and many research papers and monographs already discussed this convexity property in an empirical way, (Nabila Abraham, Naimul Mefraz Khan, 2019; Nabila Abraham, Naimul Mefraz Khan, 2019; Ian Goodfellow, Yoshua Bengio, Aaron Courville, 2016; Max Kuhn, Kjell Johnson, 2013) . However, the only place we we found a rigorous theorem on convexity of the ROC curve is (T. Gneiting, Peter Vogel, 2018), where the authors showed that the convexity of the ROC curve is equivalent to another natural condition, namely “the conditional event probability (or the likelihood ratio) is nondecreasing”. In this paper, we study optimal machines , and show that if a machine is optimal then its ROC curve is automatically convex.

### 2. Preliminaries

#### 2.1. ROC curves

Let us fix some notations for this paper. Denote by  $\Omega$  an input space together with some probability measure  $P_{\Omega}$ , and

$$Y : \Omega \rightarrow \{0,1\} \quad (1)$$

a binary classification problem on  $\Omega$  . For example,  $\Omega$  is the population, and  $Y$  is covid-positive (1) or covid-negative (0) .  $Y$  is often called the **ground truth**.

We want to build a *binary machine*

$$M : \Omega \rightarrow [0,1] \quad (2)$$

(a test, whose values are in the interval  $[0,1]$ ) that predicts the value of  $Y$  . Given a threshold  $\sigma \in [0,1]$ , for each element  $x \in \Omega$  we put

$$Y_{\sigma}(x) = 1 \text{ if } M(x) \geq \sigma \text{ and } Y_{\sigma}(x) = 0 \text{ if } M(x) < \sigma \quad (3)$$

The performance (i.e., precision) of the predictor  $Y_{\sigma}$  with respect to the ground truth  $Y$  can be measured by two basic performance indicators, called the **sensitivity** (*true positive rate*)  $TP(\sigma)$  and **specificity** (*true negative rate*)  $TN(\sigma)$ , defined by the following formulas:

$$TP(\sigma) = P(Y_{\sigma} = 1 | Y = 1) = \frac{P_{\Omega}(M(x) \geq \sigma, Y(x) = 1)}{P_{\Omega}(Y(x) = 1)}, \quad (4)$$

$$TN(\sigma) = P(Y_{\sigma} = 0 | Y = 0) = \frac{P_{\Omega}(M(x) < \sigma, Y(x) = 0)}{P_{\Omega}(Y(x) = 0)}. \quad (5)$$

\* Tác giả liên hệ

Email: lebichphuong@humg.edu.vn

The curve  $ROC : [0,1] \rightarrow [0,1] \times [0,1]$  given by the formula

$$ROC(\sigma) = (1 - TN(\sigma), TP(\sigma)) \quad (6)$$

is called the ROC (receiver operating characteristic) curve of the machine  $M$  in the literature, and is very widely used in many fields and references. The number  $FP(\sigma) = 1 - TN(\sigma)$  is called the *false positive* rate at the threshold  $\sigma$ .

The ROC curves goes “backward” from the point  $ROC(0) = (1,1)$  to the point  $ROC(1) = (0,0)$  in the unit square, and the higher the curve the more accurate the machine. The so called AUC (**area under the curve**) is the area of the region under the ROC curve in the unit square, and is a popular measure for the accuracy of the machine. See Figure 1 for an illustration.

## 2.2. Information projection, sigmoid functions and optimal machines

Conceptually, we can describe a binary machine  $M$  as a composition of two steps:

$$M = \Sigma \circ \phi, \quad (7)$$

where

$$\phi : \Omega \rightarrow \Phi \quad (8)$$

may be called the **information projection map** from the original data space  $\Omega$  to a certain “distilled features space” or **information space**  $\Phi$ , and

$$\Sigma : \Phi \rightarrow [0, 1] \quad (9)$$

is a function from the information space  $\Phi$  to the interval  $[0, 1]$ , which we will call a (generalized) **sigmoid function**, in analogy with the classical sigmoid function  $sigmoid(z) = \exp(z) / (\exp(z) + \exp(-z))$  often used in the last layer of a neural network in deep learning, even though our  $\Sigma$  is a function of many variables in general.

The idea is that, in most cases, we cannot know *everything* about an element  $x \in \Omega$ , we can know only *some information* about  $x$ , and that information is given by the projection map  $\phi$ . Based on the available information  $\phi(x)$  about  $x$ , we have to decide, via the value  $M(x) = \Sigma(\phi(x))$ , whether  $x$  is “negative” or “positive”. Even when we know everything about  $x$  (e.g., when  $x$  is a digital image), the information contained in  $x$  may be too big (millions of bits for an image), so we have first to “distill” that information into something smaller that we call  $\phi(x)$  and that we can control more easily.

In this paper, we will assume that the information space  $\Phi$  and the projection map  $\phi : \Omega \rightarrow \Phi$  are fixed, and what we want to choose is just the sigmoid function  $\Sigma : \Phi \rightarrow [0, 1]$ . The probability measure  $P_\Phi$  on  $\Phi$  is the push-forward of the probability measure  $P_\Omega$  on  $\Omega$  via the projection map  $\phi$ .

In AI (artificial intelligence) literature, the number  $M(x) = \Sigma(\phi(x))$  is often called the *probability* (of  $x$  to be positive given the information  $\phi(x)$ ), even though it is *not true* in general, because  $\Sigma$  can be chosen rather arbitrarily, and as we will see in the following sections of this paper, even optimal machines obtained by machine learning methods usually give what we call distorted probabilities instead of *real probabilities*.

Nevertheless, among all the possible machines  $M$  (all the possible sigmoid functions  $\Sigma : \Phi \rightarrow [0, 1]$ ), there is one which is more natural than the others, and which we call the **real probability machine** (the **probability sigmoid function**). The probability sigmoid function is simply the following conditional probability function:

$$\Sigma_{proba}(\varphi) = P(Y(x) = 1 | \phi(x) = \varphi) \quad (10)$$

for each  $\varphi \in \Phi$ .

Remark that, if we change the sigmoid function  $\Sigma$  by composing it with another function,  $\Sigma' = \theta \circ \Sigma$ , where  $\theta : [0, 1] \rightarrow [0, 1]$  is a strictly increasing bijective function, then  $\Sigma$  and  $\Sigma'$  give the same ROC curve up to a reparametrization by  $\theta$ . In other words, we can change a sigmoid value to any other value by composing it with a function, without changing the accuracy of the system, and this is one more reason why the sigmoid values should not be called “probabilities” in general.

### 3. Main results

**Proposition .** *With the above notations:*

i) *If  $\Sigma : \Phi \rightarrow [0, 1]$  is an arbitrary sigmoid function, then the real probability machine  $M_{proba} = \Sigma_{proba} \circ \phi$  is more precise than (or at least as precise as) the machine  $M = \Sigma \circ \phi$ , in the sense that the ROC curve of  $M_{proba}$  lies above the ROC curve of  $M$ . In other words, for any false positive level  $\alpha \in [0, 1]$ , if  $\sigma$  and  $\sigma_{proba}$  are the corresponding thresholds such that*

$$FP_{M_{proba}}(\sigma_{proba}) = FP_M(\sigma) = \alpha, \quad (11)$$

then

$$TP_{M_{proba}}(\sigma_{proba}) \geq TP_M(\sigma). \quad (12)$$

ii) *The ROC curve of the real probability machine  $M_{proba}$  is convex.*

**Proof.** Fix an arbitrary false positive level  $\alpha \in [0, 1]$ , and  $\sigma_{proba}, \sigma \in [0, 1]$  the two corresponding threshold values as in the statement of the proposition. Then we have the following formula for  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{\int_{\{\varphi \in \Phi | \Sigma_{proba}(\varphi) \geq \sigma_{proba}\}} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi}{\int_{\Phi} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi} = \frac{\int_{\{\varphi \in \Phi | \Sigma(\varphi) \geq \sigma\}} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi}{\int_{\Phi} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi}, \quad (13)$$

(where  $\int_{\Phi} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi = P_{\Omega}(Y = 0)$  is the probability measure of the negative set  $\{x \in \Omega | Y(x) = 0\}$ ), which implies that

$$\int_{\{\varphi \in \Phi | \Sigma_{proba}(\varphi) \geq \sigma_{proba}\}} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi = \int_{\{\varphi \in \Phi | \Sigma(\varphi) \geq \sigma\}} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi. \quad (14)$$

To simplify the notations, put

$$A = \{\varphi \in \Phi | \Sigma_{proba}(\varphi) \geq \sigma_{proba}\} \text{ and } B = \{\varphi \in \Phi | \Sigma(\varphi) \geq \sigma\}. \quad (15)$$

Then we have  $\int_A (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi = \int_B (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi$ , which implies that

$$\int_{A \setminus B} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi = \int_{B \setminus A} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi. \quad (16)$$

Since  $(1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) \leq 1 - \sigma_{proba}$  on  $A \setminus B$  while  $(1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) > 1 - \sigma_{proba}$  on  $B \setminus A$ , we must have that  $P(A \setminus B) \geq P(B \setminus A)$ , which implies that

$$\int_{A \setminus B} \Sigma_{proba}(\varphi) d\varphi \geq \sigma_{proba} P(A \setminus B) \geq \sigma_{proba} P(B \setminus A) \geq \int_{B \setminus A} \Sigma_{proba}(\varphi) d\varphi \quad (17)$$

which implies that

$$\int_A \Sigma_{proba}(\varphi) d\varphi \geq \int_B \Sigma_{proba}(\varphi) d\varphi. \quad (18)$$

This last inequality means exactly that the true positive level of  $\Sigma_{proba}$  at the false positive level  $\alpha$  is greater or equal to the true positive level of  $\Sigma$  at the same false positive level. In other words, the ROC curve of the probability sigmoid function  $\Sigma_{proba}$  lies above the ROC curve of  $\Sigma$  everywhere, i.e.,  $\Sigma_{proba}$  is the optimal sigmoid function.

The two ROC curves coincide if and only if, in the above formulas,  $B$  coincides with  $A$  (up to a set of measure zero) for every false positive level  $\alpha$ , and it basically means that  $\Sigma$  is obtained from  $\Sigma_{proba}$  by composing it with a monotonous function. In other words, up to a reparametrization of the sigmoid values, the probability sigmoid function is the only optimal sigmoid function.

The convexity of the ROC curve of the probability sigmoid function  $\Sigma_{proba}$  follows directly from its construction, which assures that the conditional event probability is nondecreasing (the higher the sigmoid value  $\sigma$ , the higher the conditional probability value, which is obvious because this value is equal to  $\sigma$  in our construction). Indeed, denote by

$$\alpha(\sigma) = \frac{\int_{\{\varphi \in \Phi | p(\varphi) \geq \sigma\}} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi}{\int_{\Phi} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi} \text{ and } \beta(\sigma) = \frac{\int_{\{\varphi \in \Phi | \Sigma_{proba}(\varphi) \geq \sigma\}} p(\varphi) d\varphi}{\int_{\Phi} \Sigma_{proba}(\varphi) d\varphi} \quad (19)$$

the false negative and false positive levels at threshold  $\sigma$  for the probability sigmoid function  $\Sigma_{proba}$ , then we have:

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{\int_{\Phi} (1 - \Sigma_{proba}(\varphi)) d\varphi}{\int_{\Phi} \Sigma_{proba}(\varphi) d\varphi} \cdot \frac{\sigma}{1 - \sigma}, \quad (20)$$

which is an increasing function in  $\sigma$ , but a decreasing function in  $\alpha$ , because  $\alpha$  itself is a decreasing function in  $\sigma$ . Hence  $\beta$  is a concave function in  $\alpha$ , which means that the ROC curve is convex.

#### 4. Conclusions

ROC curves of optimal machines are convex.

#### Funding:

This theoretical research was partially financially supported by Torus Actions SAS (<https://torus.ai>) and BelleTorus Corp. (<https://belle.ai>)

#### References

- Nabila Abraham, Naimul Mefraz Khan, 2019, *A Novel Focal Tversky loss function with improved Attention U-Net for lesion segmentation*, arXiv:1810.07842, 2019 IEEE 16th International Symposium on: Biomedical Imaging.
- T. Gneiting, Peter Vogel, 2018, Receiver Operating Characteristic (ROC) Curves . <https://arxiv.org/abs/1890.04808>
- 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.
- Ian Goodfellow, Yoshua Bengio, Aaron Courville, 2016, *Deep Learning*, MIT Press.
- Max Kuhn, Kjell Johnson, 2013, *Applied Predictive Modeling*, Springer.

## TÓM TẮT

### Tính lồi của các đường cong ROC

Lê Bích Phượng<sup>1</sup>, Hà Hữu Cao Trình<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Mai Hoa<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Trường Đại học Mở - Địa chất  
<sup>2</sup>Học viện Ngân hàng

Trong bài báo này, chúng tôi quan tâm đến các thước đo độ chính xác của máy phân loại nhị phân trong trí tuệ nhân tạo. Hơn thế nữa, chúng tôi chứng minh đường cong ROC (receiver operating characteristic) của máy tối ưu là lồi.

*Từ khóa:* Đường cong ROC; tính lồi; trí tuệ nhân tạo.

## Finite time stability of fractional-order neural networks with time-varying delay

Nguyen Truong Thanh\*  
Hanoi University of Mining and Geology

---

### ABSTRACT

In this paper, the problem of finite time stabilization is studied for a class of fractional order neural networks (FONNs) with interval time-varying delay. A sufficient condition for the problem is derived by using linear matrix inequality technique combined with Laplace transform. A numerical example and its simulation result are given to illustrate the effectiveness of the effectiveness of our result.

*Keywords:* Fractional derivative; Neural networks; Finite-time stability; Laplace transform

---

### 1. Introduction

Over the past decades, stability theory of fractional order systems with delay has become one of the most fundamental issues in the qualitative theory of dynamical systems [Krol, 2011; Wang et.al.,2015; Cermak et.al, 2016]. Recently, there have been some advances in stability analysis of fractional differential equations with delay such as Lyapunov stability [Liu et al.,2017], finite-time stability [Rakkiyappan et al.,2014]. Some of them are related to the stability of the nonlinear fractional order systems using Lyapunov function method and linear matrix inequality (LMI) techniques. It is well known that the Lyapunov function method provides a very effective approach to solve the stability problem of nonlinear fractional differential equations. Some different approaches, without using Lyapunov–Krasovskii function method to analyze stability for linear fractional order systems, were proposed in [Liu et.al., 2012] based on an extension of Mittag-Leffler matrix functions, or in [Thanh et.al.,2022; Niamsup et al.,2022] based on Laplace transform. The main difficulty in these investigations is either in constructing the time-varying Lyapunov-Krasovskii functional and calculating its fractional derivatives w.r.t. Lyapunov stability theorem or in estimating the delay solution by using Laplace transform. Note that most of the mentioned papers deal with linear fractional order systems without delays. To the best knowledge of authors, the finite-time stabilization problem has not been investigated for FONNs with delays. This inspires us for the present study.

In this paper, we study finite-time stabilization problem for a class of FONNs subjected to time-varying delay. Based on Laplace transform, we establish new delay-dependent sufficient conditions for finite-time stabilization of such systems.

### 2. Preliminaries

*Notations.*

- $R^+$  denotes the set of all real positive numbers
- $A^T$  denotes the transpose of  $A$
- $A$  is positive semi-definite ( $A \geq 0$ ) if  $x^T A x \geq 0, \forall x$
- $A$  is positive definite ( $A > 0$ ) if  $x^T A x > 0, \forall x \neq 0$ ;
- $A \geq B$  means  $A - B \geq 0$ ;
- $\lambda(A)$  denotes the set of all eigenvalues of  $A$
- $\lambda_{\min}(A) = \min \{\text{Re } \lambda : \lambda \in \lambda(A)\}; \lambda_{\max}(A) = \max \{\text{Re } \lambda : \lambda \in \lambda(A)\};$
- $[a]$  denotes the integer part of a number  $a$
- “\*” denotes the symmetric terms in a matrix.

We first introduce some basic concepts about fractional order calculus.

\* Tác giả liên hệ:

Email: nguyentruongthanh@humg.edu.vn

*Definition 1* [Kilbas et al., 2006]. For  $\alpha \in (0, 1]$  and  $f \in L^1[0, T]$ , the fractional integral; the Riemann derivative and the Caputo derivative of order  $\alpha$ , respectively, as

$$I^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-s)^{\alpha-1} f(s) ds, \quad D_R^\alpha f(t) = \frac{d}{dt} (I^{1-\alpha} f(t)), \quad D^\alpha f(t) = D_R^\alpha (f(t) - f(0)),$$

where  $\Gamma(s) = \int_0^\infty e^{-t} t^{s-1} dt, s > 0, t \in [0, T]$ .

Consider a functional order neural network with time-varying delay as follows.

$$\begin{cases} D^\alpha x(t) = -Ax(t) + Gg(x(t-h(t))) + Bu(t), \\ x(s) = \varphi(s), s \in [-h_2, 0], \end{cases} \quad (2.1)$$

where  $x(t) \in R^n$  is the state; the delay  $h(t)$  satisfies  $0 < h_1 \leq h(t) \leq h_2$ ;  $u(t)$  is the control vector;  $\varphi(t) \in C[-h_2, 0]$  is the initial condition; the variation functions

$$g(x)^T = (g_1(x_1)^T, \dots, g_n(x_n)^T),$$

satisfying  $g(0) = 0$ , and for all  $\xi, \eta \in R, i = \overline{1, n}$ ,

$$\exists k_i > 0: |g_i(\xi) - g_i(\eta)| \leq k_i |\xi - \eta|; \quad (2.2)$$

$A = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_n)$ ;  $F = (a_{ij})_{n \times n}$  and  $G = (b_{ij})_{n \times n}$  are the connections of the  $j^{\text{th}}$  neuron to the  $i^{\text{th}}$  neuron at time  $t$ .

*Definition 2.* For given positive numbers  $c_1, c_2, T$ , system (2.1) without a controller, i.e  $u(t)=0$  is finite-time stable w.r.t.  $(c_1, c_2, T)$ , if the following relation holds

$$\|\varphi\|^2 < c_1 \Rightarrow \|x(t)\|^2 < c_2, \forall t \in [0, T].$$

*Definition 3.* For given positive numbers  $c_1, c_2, T$ , system (2.1) is finite-time stabilizable w.r.t.  $(c_1, c_2, T)$ , if there exists a feedback control  $u(t) = Kx(t)$  such that the closed loop system

$$\begin{cases} D^\alpha x(t) = [-A + BK]x(t) + Gg(x(t-h(t))), \\ x(s) = \varphi(s), s \in [-h_2, 0], \end{cases} \quad (2.3)$$

is finite-time stable w.r.t.  $(c_1, c_2, T)$ .

Here, the objective of this paper is to develop a procedure to design the feedback controller  $u(t)$  for the system (2.1) such that the closed-loop system (2.3) is finite time stable.

*Lemma 4.* [Thanh et al., 2022]. Let  $\alpha \in (0, 1), H = H^T > 0$ , and let  $x(t)$  be a continuous solution of system (2.1). Then,  $D^\alpha (x(t)^T H x(t)) \leq 2x(t)^T H D^\alpha x(t), t > 0$ .

*Lemma 5* [Thanh et al., 2020]. Let  $d > 0$  and  $N > 0$ . If function  $G: [-h_2, T] \rightarrow R^+$  is non-decreasing and satisfies:

$$S(t) \leq aS(0) + bS(t-d), \quad t \geq 0,$$

for some  $a > 1, b \geq 0$ , then  $S(t) \leq S(0)a \sum_{j=0}^{\lfloor N/d \rfloor + 1} b^j, \forall t \in [0, N]$ .

### 3. Main results

This section devotes to design a controller  $u(t) = Kx(t)$  for finite time stability of the system (2.1).

$$q = E_\alpha(h_2 T^\alpha) \sum_{j=0}^{\lfloor T/h_1 \rfloor + 1} (E_\alpha(h_2 T^\alpha) - 1)^j;$$

$$\gamma = \frac{h_2}{2 \max k_i^2};$$

$$K = YP^{-1};$$

*Theorem 6.* Given  $c_2 \geq c_1 > 0, T > 0$ . The system (2.1) is finite time stabilizable with respect to  $(c_1, c_2, T)$  if there exists a symmetric positive definite matrix  $P$  and a free weight matrix  $Y$  such that the following conditions hold:

$$\begin{bmatrix} -AP - PA^T + BY + [BY]^T - h_2P & GP & 0 & 0 \\ * & -\gamma P & 0 & 0 \\ * & * & I - P & 0 \\ * & * & * & P - 2I \end{bmatrix} < 0, \quad (3.1)$$

$$q \frac{\lambda_{\max}(P^{-1})}{\lambda_{\min}(P^{-1})} c_1 \leq c_2. \quad (3.2)$$

Moreover, the feedback stabilizing control is given by  $u(t) = YP^{-1}x(t)$ .

*Proof.*

Let us consider the following non-negative quadratic functional:  $V(x(t)) = x(t)^T P^{-1}x(t)$ .

By using Lemma 4, we obtain:

$$\begin{aligned} D^\alpha V(x(t)) &\leq 2x(t)^T P^{-1} D^\alpha x(t) = 2x(t)^T P^{-1} (-Ax(t) + Gg(x(t-h(t))) + Bu(t)) \\ &= 2x(t)^T P^{-1} (-Ax(t) + Gg(x(t-h(t))) + BKx(t)) \\ &\leq 2x(t)^T P^{-1} ([-A + BK]x(t) + Gg(x(t-h(t)))) \\ &\quad -\gamma g(\cdot)^T P^{-1} g(\cdot) - h_2 x(\cdot)^T P^{-1} x(\cdot) + h_2 V(x(t)) + \gamma g(\cdot)^T P^{-1} g(\cdot) \\ &\leq \xi(t)^T E \xi(t) + h_2 V(x(t)) + \gamma g(\cdot)^T P^{-1} g(\cdot), \end{aligned} \quad (3.3)$$

where  $\xi(t)^T = [x(t)^T, g(\cdot)^T]$ ,  $g(\cdot) = g(x(t-h(t)))$ ,  $E = (E_{ij})_{2 \times 2}$ ,

$$E_{11} = P^{-1} [-A + BK] + [-A + BK]^T P^{-1} - h_2 P^{-1}; \quad E_{12} = P^{-1} G; \quad E_{22} = -\gamma P^{-1}.$$

From  $K = YP^{-1}$  and LMI (3.1), we have

$$\begin{bmatrix} P & 0 \\ 0 & P \end{bmatrix} E \begin{bmatrix} P & 0 \\ 0 & P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -AP - PA^T + BY + [BY]^T - h_2P & GP \\ [GP]^T & -\gamma P \end{bmatrix} \leq 0, \quad (3.4)$$

which leads to  $E \leq 0$ .

Since (3.1), it follows that  $I \leq P \leq 2I$  or  $\frac{1}{2}I \leq P^{-1} \leq I$ .

Consequently,

$$\begin{aligned} \gamma g(\cdot)^T P^{-1} g(\cdot) &\leq \gamma g(\cdot)^T g(\cdot) \leq \gamma \max k_i^2 x(t-h(t))^T x(t-h(t)) \\ &\leq 2\gamma \max k_i^2 x(t-h(t))^T P^{-1} x(t-h(t)) = h_2 x(t-h(t))^T P^{-1} x(t-h(t)) = h_2 V(x(t-h(t))) \end{aligned}$$

and  $D^\alpha V(x(t)) - h_2 V(x(t)) \leq h_2 V(x(t-h(t)))$  due to (3.3) and (3.4).

Hence, using Laplace transform gives

$$\begin{aligned} V(x(t)) &= V(x(0))E_\alpha(h_2 t^\alpha) + \int_0^t \frac{[D^\alpha V(x(s)) - h_2 V(x(s))]}{(t-s)^{1-\alpha}} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-s)^\alpha) ds \\ &\leq V(x(0))E_\alpha(h_2 t^\alpha) + \int_0^t \frac{h_2 V(x(s-h(s)))}{(t-s)^{1-\alpha}} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-s)^\alpha) ds \\ &\leq V(x(0))E_\alpha(h_2 t^\alpha) + \sup_{s \in [0,t]} h_2 V(x(s-h(s))) \int_0^t \frac{1}{(t-s)^{1-\alpha}} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-s)^\alpha) ds \\ &\leq V(x(0))E_\alpha(h_2 t^\alpha) + h_2 \sup_{\theta \in [-h_2, t-h_1]} V(x(\theta)) \int_0^t \frac{1}{(t-s)^{1-\alpha}} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-s)^\alpha) ds \\ &\leq V(x(0))E_\alpha(h_2 t^\alpha) + h_2 \sup_{\theta \in [-h_2, t-h_1]} V(x(\theta)) \frac{(E_\alpha(h_2 t^\alpha) - 1)}{h_2} \\ &= V(x(0))E_\alpha(h_2 t^\alpha) + (E_\alpha(h_2 t^\alpha) - 1) \sup_{\theta \in [-h_2, t-h_1]} V(x(\theta)). \end{aligned}$$

Because the increasing of  $E_\alpha(h_2 t^\alpha)$  and  $\sup_{\theta \in [-h_2, t]} V(x(\theta))$  with respect to  $t \in [0, T]$ , for all  $t \in [0, T]$ ,

$$\sup_{\theta \in [-h_2, t]} V(x(\theta)) \leq V(x(0))E_\alpha(h_2 T^\alpha) + (E_\alpha(h_2 T^\alpha) - 1) \sup_{\theta \in [-h_2, t-h_1]} V(x(\theta)).$$

Applying Lemma 5 for the above inequality, we have

$$\sup_{\theta \in [-h_2, t]} V(x(\theta)) \leq q \sup_{\theta \in [-h_2, 0]} V(x(\theta)) \leq q \lambda_{\max}(P^{-1}) \|\varphi\|^2,$$

where  $q = E_\alpha(h_2 T^\alpha) \sum_{j=0}^{\lceil T/h_1 \rceil + 1} (E_\alpha(h_2 T^\alpha) - 1)^j$ .

For  $t \in [0, T]$ , the conditions (3.2) show that if  $\|\varphi\|^2 < c_1$  then

$$\|x(t)\|^2 \leq \frac{x(t)^T P^{-1} x(t)}{\lambda_{\min}(P^{-1})} \leq \frac{\sup_{\theta \in [-h_2, t]} V(x(\theta))}{\lambda_{\min}(P^{-1})} \leq \frac{q \lambda_{\max}(P^{-1}) \|\varphi\|^2}{\lambda_{\min}(P^{-1})} = q \frac{\lambda_{\max}(P^{-1})}{\lambda_{\min}(P^{-1})} \|\varphi\|^2 \leq q \frac{\lambda_{\max}(P^{-1})}{\lambda_{\min}(P^{-1})} c_1 \leq c_2,$$

which shows that system (2.1) is FTS with respect to  $(c_1, c_2, T)$ .

*Remark 1.* Note that the numbers  $c_1, c_2$  do not involve in the LMI (3.1), we find the solutions  $P, Y$  by solving LMI (3.1) and the condition (3.2) can be easily verified.

*Remark 2.* It should be pointed out that the advantage of our paper was proposing an approach based on the Laplace transform to study stability of FONNs with interval time-varying delay without using the fractional Lyapunov stability theorem.

*Example 1.* Consider FONNs (2.1) with the following system parameters

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; G = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; B = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix};$$

$$\alpha = 0.5; h(t) = 0.1 + 0.1 \sin(t); g \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.1 x_1 \\ 0.2 x_2 \end{pmatrix};$$

It can be show that  $h_1 = 0.1; h_2' = 0.2; k_1 = 0.1; k_2 = 0.2$ ;

We use the LMI algorithm in MATLAB to find solutions of (3.1) as:

$$P = \begin{bmatrix} 1.6118 & 0 \\ 0 & 1.6118 \end{bmatrix}; Y = \begin{bmatrix} 0.3970 & 0 \\ 0 & 0.3970 \end{bmatrix};$$

In this case, it can be computed that:  $\gamma = 2.5; \lambda_{\min}(P^{-1}) = \lambda_{\max}(P^{-1}) = 0.6204$

For  $c_1 = 1; c_2 = 3; T = 10$ , we can check the condition (3.2) as:

$$q \frac{\lambda_{\max}(P^{-1})}{\lambda_{\min}(P^{-1})} c_1 = 2.5090 \leq c_2 = 3.$$

Hence, by Theorem 6, the system (2.1) is finite time stabilizable with respect to  $(c_1, c_2, T)$  with the feedback stabilizing control is given by:

$$u(t) = YP^{-1}x(t) = \begin{bmatrix} 0.2463 & 0 \\ 0 & 0.2463 \end{bmatrix} x(t).$$

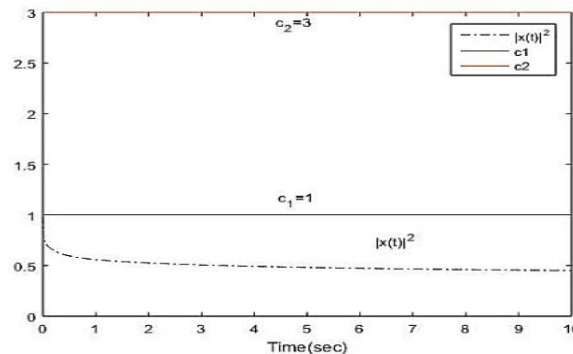


Figure 1. Time history of  $\|x(t)\|^2$  of the system



Figure 1 demonstrate the time  $\|x(t)\|^2$  of the system with initial condition  $\varphi(t) = \begin{bmatrix} 0.7 \\ 0.7 \end{bmatrix}$ .

#### 4. Conclusions

In this paper, the finite-time stabilization problem for a class of FONNs with interval time-varying delay has been addressed. Based on a novel analytical approach, delay-dependent sufficient conditions for finite time stability are proposed. The conditions are presented in the form of a tractable LMI. Finite-time stability analysis of FONNs with unbounded time-varying delay may be interesting topics to study in the future, and an extension of this study to non-autonomous FONNs with delays is an open problem.

#### References

- K. Krol, 2011. *Asymptotic properties of fractional delay differential equations*. Appl. Math. Comput. 218(5), pages 1515-1532
- Q. Wang, D. Lu, Y. Fang, 2015. *Stability analysis of impulsive fractional differential systems with delay*. Appl. Math. Lett. 40, pages 1–6.
- J. Cermak, J. Hornicek, T. Kisela, 2016. *Stability regions for fractional differential systems with a time delay*. Commun. Nonl. Sci. Numer. Simul. 31, pages 108–123.
- S. Liu, X.F. Zhou, X. Li, W. Jiang, 2017. *Asymptotical stability of Riemann–Liouville fractional singular systems with multiple time-varying delays*. Appl. Math. Lett. 65, pages 32–39.
- R. Rakkiyappan, G. Velmurugan, J. Cao, 2014. *Finite-time stability analysis of fractional-order complex-valued memristor-based neural networks with time delays*. Nonlinear Dynam. 78, pages 2823–2836.
- S. Liu, X.Y. Li, W. Jiang, X.F. Zhou, 2012. *Mittag-Leffler stability of nonlinear fractional neutral singular systems*. Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 17, pages 3961–3966.
- Nguyen T Thanh, Piyapong Niamsup, Vu N Phat, 2022. *New results on finite-time stability of fractional-order neural networks with time-varying delay*. Neural Computing and Applications 33 (24), pages 17489-17496.
- Piyapong Niamsup, Nguyen T Thanh, Vu N Phat, 2022. *Finite-time  $H_\infty$  control of linear singular fractional differential equations with time-varying delay*. IMA Journal of Mathematical Control and Information 39(2), pages 773–788
- Kilbas AA, Srivastava H, Trujillo J., 2006. *Theory and Applications of Fractional Differential Equations*. Elsevier, Amsterdam.
- Thanh NT, Niamsup P, Phat VN, 2020. *New finite-time stability analysis of singular fractional differential equations with time- varying delay*. Frac. Calcul. Anal. Appl. 23, pages 504–517.

## TÓM TẮT

### Ổn định hữu hạn của hệ neural cấp phân số có trễ biến thiên

Nguyễn Trường Thanh\*  
Trường Đại học Mở - Địa chất

Trong bài báo này, bài toán ổn định hóa hữu hạn được nghiên cứu cho một lớp hệ neural cấp phân số có trễ. Một điều kiện đủ cho bài toán này được đưa ra dựa vào bất đẳng thức ma trận tuyến tính và biến đổi Laplace. Một ví dụ số và hình ảnh minh họa cho các kết quả chính của bài báo.

*Từ khóa:* Đạo hàm cấp phân số; Hệ neural; Ổn định hữu hạn; Biến đổi Laplace

## Techniques for teaching culture for non-English major college students

Nguyen Thi Thao\*

Hanoi University of Mining and Geology

---

### ABSTRACT

Culture has gradually been recognized as a fundamental part of foreign language teaching, as specified in the United States' National Standards in Foreign Language Teaching Project (1999). However, teachers of English may encounter a variety of tough challenges when teaching non-English major college students, namely students' low proficiency of English, lack of motivation or limited time allocation. All these obstacles should not prevent the teachers from presenting cultural aspects that are appropriate for their students. The study analyzes four feasible techniques for teaching culture for non-English major students, which are making cultural connections with specific themes, making cultural comparisons, using internet resources, and using IMAGE model. It is hoped that the techniques will be of practical value in providing the students with a profound understanding of the target language culture and develop their cultural competence needed for intercultural communication with native speakers of English.

*Keywords:* Teaching culture; culture triangle; cultural comparison; cultural connection.

---

### 1. Introduction

For the past few decades, the process of globalization has resulted in the increasing needs for communication in foreign languages. Among the core components of language, culture has gradually been recognized as a fundamental part and given considerable concentration. The significance of teaching culture in the foreign language classroom is highlighted in the United States' National Standards in Foreign Language Education Project 1999. However, it does not always seem easy for teachers of English to conduct cultural activities for non-English major college students to participate in owing to a variety of reasons. With such an interest in the domain of culture, the study aims at investigating feasible techniques of teaching culture in English classrooms for non-English major students.

### 2. Literature Review and Methodology

#### 2.1. Literature Review

##### 2.1.1. Definition of culture

Taylor (1871) defined culture as 'a complex whole which includes knowledge, beliefs, arts, law, morals, customs, and any other capabilities and habits acquired by man as a member of society'. Culture is a complex term that can be defined from various perspectives. It can be summarized within a **3P model**: **Perspectives** (attitudes, values, beliefs, ideas - what members of a culture think, feel and value) – **Practices** (patterns of social interactions and behaviors - how members communicate and interact with one another) and **Products** (tangible and intangible creations, which include technology, music, art, food, literature, etc.- the things members of a group create, share and transmit to the next generation). Simply put, Products involve what we MAKE, Practices account for what we DO, and Perspectives represent what we assume about what we do and make. These three aspects encompass human life completely, the relationship among which can be illustrated in the following figure:

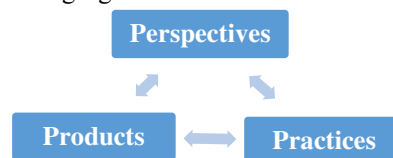


Figure 1. The Culture Triangle (Source: National Standards in Foreign Language Education)

\* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthithao@hmg.edu.vn

Cultural perspectives affect how people relate to one another and their ability to communicate in the society. To a certain extent, cultural perspectives influence the relationships that people have with each other. However, cultural perspectives are not always straightforward and normally remain hidden beneath the surface of Products and Practices. In 1976, Hall compared culture to an iceberg, with only about 10% (external or surface culture) observable, while the majority or 90% (internal or deep culture) concealed below the surface. The three aspects of culture can be illustrated in the form of an iceberg as follows:

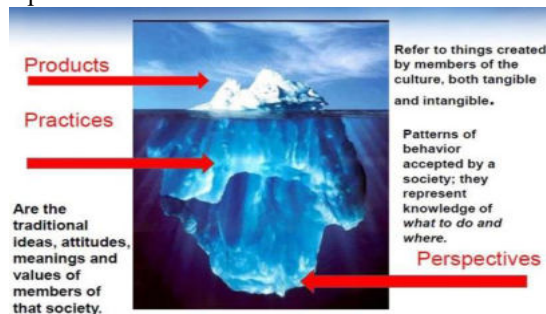


Figure 2. Metaphor of an iceberg (Hall, 1976)

### 2.1.2. Significance of teaching culture in the language classroom

Language and culture are regarded as interconnected and complementary concepts. Language is viewed as a major vehicle by which a culture conveys its beliefs, values, and norms. Simultaneously, language is influenced by culture. In other words, culture shapes the basis on which communication takes place, while language functions as a medium through which culture is developed and shared among members of the same community. Language and culture, in turn, mutually affect communication. Interpersonal communication is established through an understanding of linguistic codes and context, which is provided by culture. For all the above-mentioned reasons, culture is viewed as an essential component of instruction in the foreign language classroom.

The principal goal of integrating culture instructions into language learning is to develop cultural competence in the language learners, that is to provide them with the knowledge and skills to understand, analyze and successfully socialize in cultures which are dissimilar to their own ones and to explore culture while concurrently developing language proficiency. The goal, however, must be set realistically, since culture is such a broad domain that it is impossible for teachers to introduce everything in limited time of the syllabus, not to mention students' proficiency level. As for non-English major students, teachers are supposed to adopt, adapt, and select appropriate materials for teaching culture in the language classroom. It is said that learning is a long journey, and it is the teachers' job to guide, inspire, encourage their students to explore the target language culture and prepare themselves for intercultural communication.

### 2.2. Methodology

The paper adopts qualitative methods to explore practical techniques for teaching the target language culture. The theory related to the element of culture will be collected and analyzed with the aim of exploring fundamental aspects of culture. The author's observation and reflection of three English groups which consist of 125 students for the duration of one semester will help to identify practical techniques for the process of teaching and learning the foreign language. Subsequently, the applications of the techniques will be analyzed with detailed illustrations for each technique.

### 3. Findings and Discussion

Culture teaching is generally integrated into language courses, where students are physically and psychologically isolated from the reality of the target culture. In this case, culture teaching provides background and contexts and helps the learners visualize the reality and practice cultural activities. This seems to be the most common situation for teaching culture for non-English major students since they are hardly ever in contact with the target language's native speakers.

As for non-English major students, it seems impossible to provide them with a separate course especially specializing in culture due to limited time allocation since foreign languages are not regarded as their priority. Consequently, it is difficult for teachers of English to afford time to integrate additional cultural activities into their lessons. Nevertheless, this obstacle should not prevent the teachers from presenting certain cultural aspects and familiarizing the learners with later communication with native speakers of English. Below are some feasible techniques of integrating culture into the English lessons for non-English major students.

### **3.1. Making cultural connections with specific themes**

According to Vietnam's National Foreign Language Project, non-English major students are required to achieve level 3 of the CEFR, which involves familiar matters regularly encountered in work, school, leisure, etc. With such requirements, teachers are supposed to focus on cultural aspects related to those designated themes. It should be noted that if the additional materials are too high above the students' current level, it will become too difficult for them to comprehend, resulting in failure of learning activities and a waste of time and energy for the part of the teachers.

For instance, with the theme of the lesson being music, teachers can consider introducing subtopics such as famous pop singers and songs, including ones of contemporary time besides ones that were popular about five or six decades ago, as presented in the syllabus textbook. Some cultural activities in the forms of quiz or matching are likely to arouse students' interests and participate in the lessons. Similarly, for the topic of movies, teachers can design quiz involving popular movies or blockbusters, movie stars; alternatively, teachers can assign group work for the students to discuss or make a presentation on their favourite movies, specifically in the target language. As for the topic of sport, possible associations are popular sports in the UK/ USA, facts about them, or sport habits of people in those countries. For food, feasible activities involve traditional foods and recipes, or dietary patterns and certain basic dining etiquettes of the target language communities. Varied activities are likely to get students engaged in the lessons and enable them to take an extensive exploration of the cultural elements of the theme they are learning. Little by little, students will acquire insights into the daily lives of people who speak the target language.

### **3.2. Making cultural comparisons**

Students' own culture can be utilized as an effective medium for acquiring the target culture. Under specific circumstances, teachers can give them explicit tools that they can use to explore, compare and contrast, instead of asking them to think about cultural aspects in general. The students themselves are asked to draw the detailed comparisons and obtain cultural insights in an active way. They will be able to appreciate it more since they are able to compare and gain understanding of cultural matters on their own. Take verbal communication as an example. As a rule, eye contact must be maintained during the whole conversation to show that the speakers are paying full attention to what is being said in the Western culture, but Vietnamese people may find it awkward. The concept of time represents cultural dissimilarities, too. For example, in the USA, people tend to feel offended when they are invited to a dinner party when the invitation is extended only a few days in advance, whereas it is considered normal in Vietnamese culture. When it comes to the topic of food and restaurants, teachers can consider introducing tipping habit, which is a common norm in British culture when people have a meal in a restaurant, although customers are under no obligation to do so; in contrast, this etiquette is unpopular in Vietnam. These cultural differences can be used to make the target cultural norms much more vivid for learners; as a result, having an increased awareness of the possible differences in expectations and behaviour can help students avoid cases of misunderstanding or miscommunication. Obviously, a lack of understanding of cultural norms and practices may lead to unfair judgement, misunderstanding and breakdown in communication.

### **3.3. Using Internet resources**

Ever since the advent of technology and advancement, teaching and learning have been substantially facilitated. Online resources prove to be a valuable tool to supplement students, especially non-English major ones, in learning about culture, since the amount of time officially allocated for learning in the curriculum is considerably limited. There exists an abundance of resources for teachers to select, from songs, video clips, texts, pictures to movies based on the purpose of their lessons. With various activities designed by the teachers, such as gap-filling, matching, quiz, or presentation, students are easily motivated and get engaged in the lesson, enabling them to acquire a substantial amount of knowledge and understanding about the history, geography, traditions, customs and lifestyles of the target language community, not to mention linguistic competence. Thanks to the vivid and varied images and activities from online resources, the students' increased motivation and participation are likely to enhance the effectiveness of the teaching and learning process. Obviously, the benefits derived from carefully-selected online resources outnumber the advantages of traditionally printed materials for teaching.

### **3.4. Using IMAGE model**

IMAGE model created by Glisan and Donato serves as a useful tool for teaching and exploring culture of the target language people. It is an acronym that describes components of the method with each letter standing for a step in the culture lesson as illustrated below:

*I* **Images**

*M* **Making observations**

*Analyze additional information*

*Generating perspectives*

*Exploring perspectives*

For instance, when it comes to traditional festivals or holidays, teachers can select a cultural image of New Year's Day in the UK or the USA, then ask students to observe and describe the products and practice in the picture, regarding what the people in the picture are doing, how they are dressed, how they are socializing, and the like. At the third step, teachers provide additional resources in the target language for the students to get an accurate and detailed understanding of the traditional holidays. From what they have observed and describe, students can try speculating about the cultural perspectives related to this holiday in the target language community, such as how important this traditional holiday is, what the customs the people have or what taboos there are to avoid, etc. The final step involves students exploring and reflecting further by comparing British/American New Year's Day and Vietnamese one with the aim of figuring out the similarities and differences between the two cultures. Although the application of this model is likely to take a large amount of time and require students' adequate proficiency, students will gain a good deal about culture and develop intercultural competence with the helpful prompts from the teachers.

#### **4. Conclusion and Recommendations**

In conclusion, culture should be considered as an indispensable component of foreign language teaching. It is the teacher's awareness and willingness to promote cultural activities in the foreign language classroom that can improve students' knowledge and develop intercultural competence, without which they will be unable to communicate successfully with the people from the target language countries. Despite a variety of obstacles facing the process of teaching English for non-English majored students, namely students' low proficiency of English, lack of motivation or limited time allocation, it is still feasible for teachers of English to conduct cultural activities provided that they are capable of selecting ones that are relevant to their teaching purposes and targeted students.

#### **References**

- Browns, H.D., 2007. *Principles of Language Teaching and Learning*. New York, NY: Pearson Education.
- Frank, J., 2013. Raising Cultural Awareness in the English Language Classroom. *English Teaching Forum*, 51 (4): 2 - 11.
- Glisan, E. & Donato, R., 2017. *Enacting the Work of Language Instruction: High-leverage Teaching Practices*. Alexandria, VA: American Council on the Teaching of Foreign Languages.
- Hall E.T., 1976. *Beyond Culture*. New York: Anchor Press.
- National Standards in Foreign Language Education Project, 1999. *Standards for Foreign Language Learning in the 21<sup>st</sup> Century*. Lawrence, KS: Allen Press, Inc.
- Tylor, E., 1871. *Primitive Culture*. Cambridge: Cambridge University Press.

## **TÓM TẮT**

### **Phương pháp giảng dạy văn hoá bản ngữ cho sinh viên không chuyên tiếng Anh**

Nguyễn Thị Thảo\*

*Trường Đại học Mở - Địa chất*

Vấn đề dạy văn hoá trong giảng dạy ngoại ngữ được coi là thành tố quan trọng bên cạnh việc giảng dạy các kỹ năng ngôn ngữ và kiến thức ngôn ngữ. Vai trò của việc dạy văn hoá được nhấn mạnh trong Đề án Quốc gia về Tiêu chuẩn Giảng dạy Ngoại ngữ của nước Mỹ năm 1999. Tuy nhiên, giáo viên tiếng Anh có thể đối mặt với một số thử thách như khả năng ngoại ngữ của sinh viên thấp, thiếu động lực học tập hay thời gian phân bổ cho chương trình còn hạn chế khi giảng dạy cho nhóm đối tượng không chuyên tiếng Anh. Mặc dù phải đối mặt với những rào cản này, giáo viên ngoại ngữ vẫn cần phải giới thiệu các khía cạnh văn hoá của người bản ngữ phù hợp với trình độ và năng lực tiếp thu của sinh viên. Bài báo phân tích bốn phương pháp khả thi để giảng dạy văn hoá của người bản ngữ cho đối tượng sinh viên không chuyên tiếng Anh, bao gồm liên hệ văn hoá với những chủ đề cụ thể, so sánh văn hoá, sử dụng nguồn tài liệu trực tuyến và sử dụng mô hình IMAGE. Những phương pháp này được kỳ vọng có giá trị thực tế trong việc cung cấp cho người học kiến thức văn hoá, giúp sinh viên phát triển năng lực văn hoá để chuẩn bị sẵn sàng cho giao tiếp giao văn hoá với người bản ngữ.

*Từ khóa:* Giảng dạy văn hoá; tam giác văn hoá; so sánh văn hoá; liên hệ văn hoá.

## Đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp đo phổ tổng trở

Lê Thị Phương Thảo\*, Nguyễn Thị Kim Thoa  
Trường Đại học Mở - Địa chất

---

### TÓM TẮT

Lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp mạ điện hoá. Kết quả đo phổ tổng trở điện hoá (EIS) đã cho thấy, với chế độ mạ phù hợp, lớp mạ tổ hợp tạo thành có khả năng bảo vệ lớp kim loại nền chống lại sự ăn mòn cao hơn so với lớp mạ niken nguyên chất. Hơn thế nữa, phổ EIS cũng cho thấy rõ được cơ chế cũng như sự thay đổi của cơ chế ăn mòn điện hoá lớp mạ khi có sự tham gia của hạt tổ hợp TiO<sub>2</sub> vào lớp mạ niken.

*Từ khóa:* Mạ tổ hợp, Ni-TiO<sub>2</sub>, tổng trở

---

### 1. Đặt vấn đề

Lớp mạ tổ hợp điện hóa được tạo thành khi đồng kết tủa các hạt rắn rất nhỏ của một hay vài chất cùng với kim loại mạ. Lớp mạ tổ hợp tích hợp được các tính chất của hạt tổ hợp nên cải thiện một số đặc tính của lớp mạ đơn. Trong số các lớp mạ tổ hợp được nghiên cứu thì lớp mạ tổ hợp trên cơ sở niken được quan tâm rất nhiều, do bản thân lớp mạ niken kim loại đã có sẵn cơ tính tốt và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, như hóa học, điện tử, ... (Challakere Ramadas Raghavendra, 2018).

Các hạt tổ hợp thường được sử dụng là các oxit (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,...), hợp chất cacbua (SiC, WC...), hoặc hạt cacbon (than chì, CNTs)... (Challakere Ramadas Raghavendra, 2018). Đây là các hạt rắn trơ, có độ cứng, độ bền cao nên sẽ làm tăng cơ tính (S.Pinate, 2021) cũng như độ bền mài mòn (Challakere Ramadas Raghavendra, 2018), bền ăn mòn cho lớp mạ (Somayeh Ahmadiyeh, 2021).

Kỹ thuật đo đường cong phân cực anốt của các lớp mạ trong dung dịch NaCl 3,5% thường được sử dụng để đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp mạ. Từ kết quả đo đường cong phân cực này sẽ xác định được giá trị dòng ăn mòn và tốc độ ăn mòn. Phổ tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy) được kết hợp sử dụng để đánh giá tổng trở màng. Không chỉ vậy, qua hình ảnh phổ tổng trở dạng Nyquist sẽ xác định được cơ chế của quá trình ăn mòn và dựa vào mạch tương đương sẽ xác định được các giá trị để đánh giá định lượng khả năng chống ăn mòn của các lớp mạ (Zahner Meßsystem, 2007).

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Lớp mạ Ni và lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> được tạo thành trên nền đồng bằng phương pháp mạ điện hóa bằng dòng một chiều từ dung dịch mạ niken clorua có thành phần: NiCl<sub>2</sub> 1M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,5 M, natri lauryl sunphat 0,1 g/L. Hạt TiO<sub>2</sub> sử dụng cho quá trình mạ ở dạng anatase với kích thước 8 - 10 nm. Chế độ mạ đã được khảo sát và lựa chọn để tạo ra lớp mạ tổ hợp có hàm lượng hạt TiO<sub>2</sub> trên lớp mạ cao nhất (10,53%) là: tốc độ khuấy 600 vòng/phút, mật độ dòng catốt 3A/dm<sup>2</sup>, thời gian mạ 20 phút, nồng độ TiO<sub>2</sub> trong dung dịch mạ 6 g/L (Le Thi Phuong Thao, 2013).

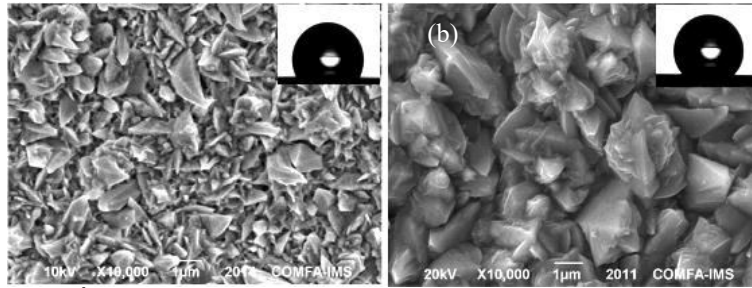
Đặc tính quá trình ăn mòn điện hóa lớp mạ được xác định bằng phương pháp đo phổ tổng trở điện hóa EIS và đo đường cong phân cực anốt của các lớp mạ trong dung dịch NaCl 3,5%. Phổ EIS được đo trên thiết bị IM6 (Zahner - Elektrik, Đức) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là điện cực đồng đã mạ niken có diện tích 0,2826 cm<sup>2</sup>; điện cực đối là điện cực Pt xoắn; điện cực so sánh là điện cực calomen; khảo sát từ 100 kHz đến 10 mHz; đo tại thế mạch hở.

### 3. Kết quả và thảo luận

Lớp mạ Ni và lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> tạo thành ở điều kiện lựa chọn là các lớp mạ có bề mặt đồng đều nhưng không mịn, trong đó lớp mạ tổ hợp có độ nhám cao hơn so với lớp mạ Ni nguyên chất (hình 1). Do vậy, các lớp mạ này là các lớp mạ kỵ nước. Tính kỵ nước của lớp mạ tổ hợp lớn hơn so với lớp mạ Ni nguyên chất và tăng theo hàm lượng TiO<sub>2</sub> trên lớp mạ.

\* Tác giả liên hệ

Email: lethiphuongthao@humg.edu.vn

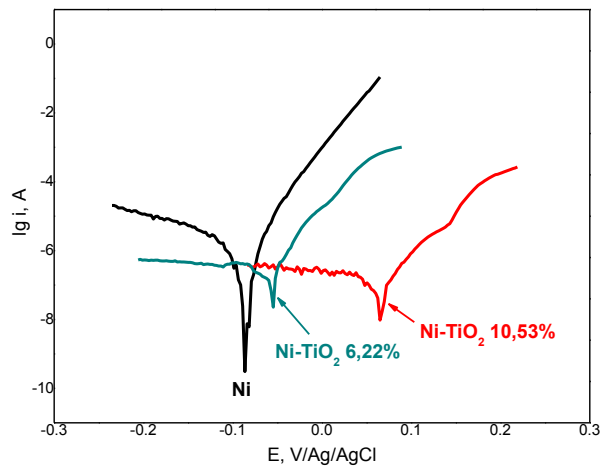


Hình 1. Ảnh SEM bề mặt lớp mạ Ni (a) và Ni-TiO<sub>2</sub> (b) mạ ở 3 A/dm<sup>2</sup>, 20 phút với cùng độ phóng đại 10.000 lần (góc tiếp xúc của giọt nước trên các lớp mạ này tương ứng là 125,7° và 164,7°)

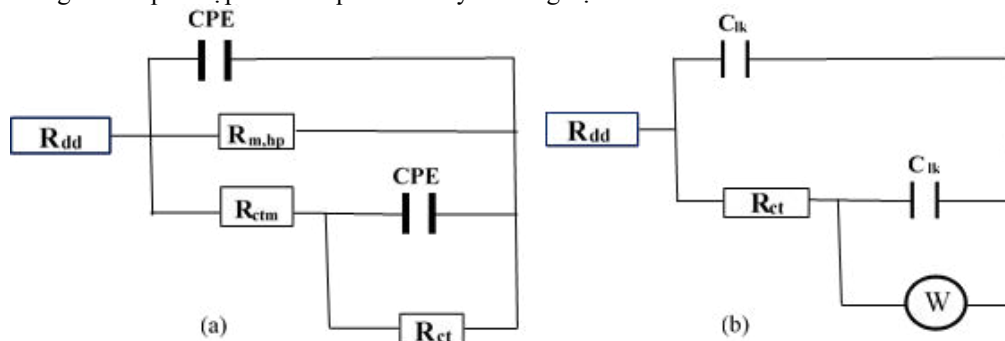
Kết quả đo dòng ăn mòn cho thấy, lớp mạ tổ hợp có độ bền ăn mòn cao hơn so với lớp mạ đơn chất, khả năng chống ăn mòn tăng theo hàm lượng hạt TiO<sub>2</sub> trên lớp mạ, tương ứng với sự giảm các giá trị dòng ăn mòn và tốc độ ăn mòn của các lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> so với lớp mạ Ni đơn chất.

Kết quả đo dòng ăn mòn các mẫu mạ niken trong dung dịch NaCl 3,5% với điện cực so sánh Ag/AgCl

Lớp mạ	% TiO <sub>2</sub>	E <sub>âm</sub> (V)	i <sub>âm</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	V <sub>âm</sub> (mm/năm)
Ni	0	-0,089	2,10.10 <sup>-6</sup>	6,71.10 <sup>-3</sup>
Ni-TiO <sub>2</sub>	6,22	-0,054	3,41.10 <sup>-7</sup>	1,09.10 <sup>-3</sup>
Ni-TiO <sub>2</sub>	10,53	0,067	2,23.10 <sup>-7</sup>	1,13.10 <sup>-4</sup>



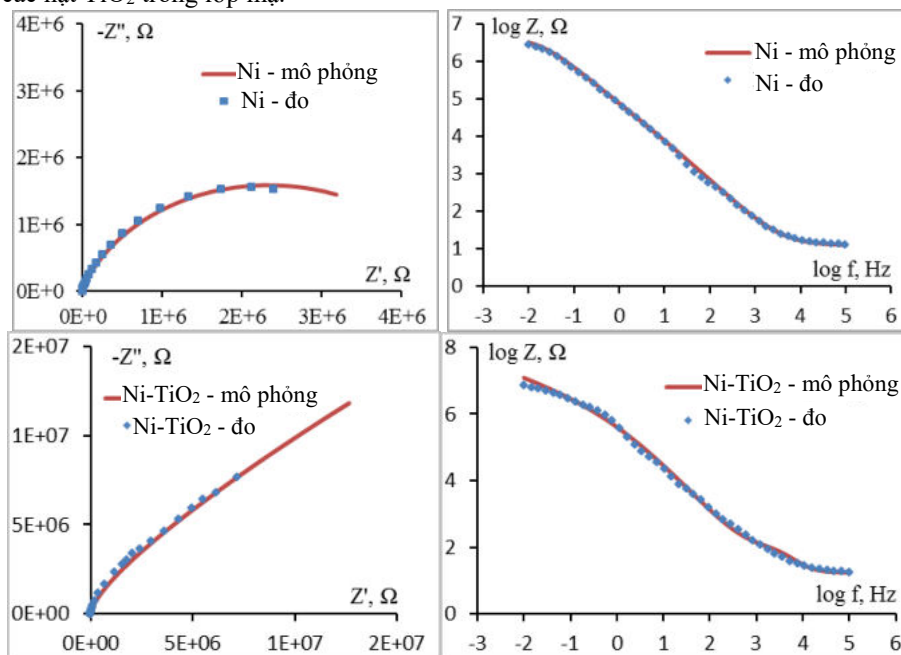
Hình ảnh phổ tổng trở dạng Nyquist cho thấy cơ chế ăn mòn qua bề mặt lớp mạ kim loại Ni và lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> là khác nhau, và do đó mạch điện tương đương tương ứng với 2 quá trình này (hình 2) cũng khác nhau. Kết quả fitting mạch điện (hình 3) với sơ đồ tương đương (hình 2) cho thấy sơ đồ mạch điện tương đương đưa ra phù hợp với các quá trình xảy ra trong hệ.



Hình 2. Mạch điện tương đương tương ứng với phổ tổng trở của các mẫu mạ niken (R<sub>m,hp</sub>: điện trở hấp phụ của màng; R<sub>ctm</sub>: điện trở chuyển điện tích của màng)

Với lớp mạ Ni nguyên chất, quá trình ăn mòn xảy ra trong dung dịch muối ăn NaCl được mô phỏng như sơ đồ mạch điện hình 2a. Ở đây có 2 quá trình diễn ra đồng thời: sự hình thành lớp điện kép giữa lớp mạ và dung dịch muối ăn; quá trình chuyển điện tích và tiếp đến là sự hình thành lớp kép ở bề mặt lớp mạ do sự ăn mòn gây ra. Giá trị điện dung của CPE rất nhỏ (thành phần số 2) chứng tỏ lớp mạ có dung kháng lớn, đồng thời giá trị điện trở màng rất lớn (15,4 MΩ) (bảng 1) cho thấy lớp mạ niken này có khả năng chống ăn mòn tốt.

Với các lớp mạ tổ hợp, quá trình ăn mòn xảy ra theo cơ chế khác và được mô tả bởi sơ đồ tương đương hình 2b: hình thành lớp điện kép giữa bề mặt mẫu và dung dịch muối ăn như mẫu D1, tuy nhiên, cùng với quá trình chuyển điện tích qua lớp kép này có sự khuếch tán của các phân tử qua lớp kép. Sự khuếch tán xảy ra là do lớp mạ tổ hợp có độ gồ ghề của bề mặt lớn hơn so với lớp mạ kim loại nguyên chất và do sự có mặt của các hạt TiO<sub>2</sub> trong lớp mạ.



Hình 3. Hình ảnh fitting phổ tổng trở các mẫu mạ niken

Bảng 1. Các thông số động học của lớp mạ Ni

Lớp mạ	R <sub>dd</sub> (Ω)	CPE (nF)	n	R <sub>m,hp</sub> (MΩ)	R <sub>ctm</sub> (Ω)	CPE (nF)	n	R <sub>ct</sub> (MΩ)
Ni	12,53	253,1	0,9868	15,4	101,2	55,15	0,6980	6,954

Bảng 2. Các thông số động học của các lớp mạ tổ hợp Ni-nano TiO<sub>2</sub>

Lớp mạ	% TiO <sub>2</sub>	R <sub>dd</sub> (Ω)	C <sub>lk</sub> (nF)	R <sub>ct</sub> (Ω)	C <sub>lk</sub> (nF)	W (kΩ.s <sup>-1/2</sup> )	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ni-TiO <sub>2</sub>	6,22	15,96	147,00	660,8	38,79	697,5	2,3.10 <sup>-25</sup>
Ni-TiO <sub>2</sub>	10,53	17,65	69,27	3.363,0	12,28	4.932,0	4,5.10 <sup>-27</sup>

Khi hàm lượng TiO<sub>2</sub> trong lớp mạ tổ hợp tăng, giá trị của điện trở màng tăng, hay khả năng chống ăn mòn của lớp mạ tăng (bảng 2). Khả năng này được thể hiện rõ ràng hơn qua giá trị hệ số khuếch tán của lớp mạ được tính theo công thức (Zahner Meßsystem, 2007):

$$D = \frac{2R^2T^2}{z^4F^4A^2C^2W^2}$$

R – hằng số khí lý tưởng; R = 8,314 J/mol.K;

F – hằng số Faraday; F = 96.500 C/mol = 26,8 Ah/mol;

A – thiết diện bề mặt điện cực; A = 0,2826 cm<sup>2</sup>;

C – nồng độ; đối với điện cực là vật liệu rắn thì C = 1 mol/L;

Do: 1J = 1 m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup> = 10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>;

1Ah.mol<sup>-1</sup> = 3600 A.s.mol<sup>-1</sup>;

1Ω = 1 kg.m<sup>2</sup>.s<sup>-3</sup>.A<sup>-2</sup>

T – nhiệt độ Kelvin; nhiệt độ phòng T = 298K;

z – điện tích trao đổi; với niken, z = 2;

W – Hằng số Warburg; 1W = Ω.s<sup>-1/2</sup>;

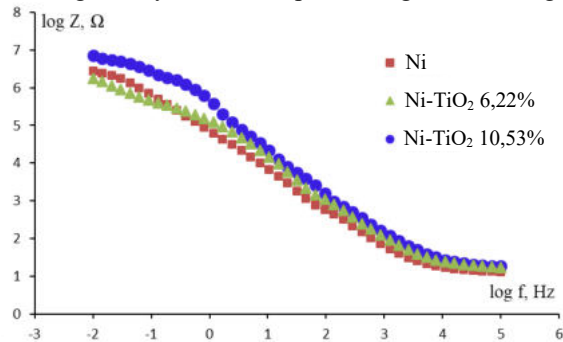


nên:

$$D = \frac{2 \left[ 8,314 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]^2 (298\text{K})^2}{2^4 \left( 26,8 \cdot 3600 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}} \right)^4 (0,2826 \text{cm}^2)^2 \left( 1 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^2 W^2 (10^4 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2})^2}$$

$$D = \frac{1,1088 \cdot 10^{-13}}{W^2} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

Kết quả tính toán cho thấy hệ số khuếch tán của các lớp mạ niken là rất nhỏ (bảng 2), chứng tỏ sự khuếch tán của các tác nhân ăn mòn qua lớp mạ là rất khó khăn. Do vậy, lớp mạ tổ hợp có khả năng chống ăn mòn cao và tăng theo hàm lượng TiO<sub>2</sub> trong lớp mạ. Hình ảnh phổ tổng trở dạng Bode các lớp mạ niken (hình 4) cho thấy các lớp mạ tổ hợp có tổng trở lớn hơn, hay khả năng bảo vệ cao hơn so với lớp mạ niken nguyên chất. Kết quả này phù hợp với các kết quả đã được công bố (J. Li, 2005; P. Bagheri, 2010) và được giải thích với giả thuyết: hạt vật chất trơ TiO<sub>2</sub> có khả năng chống ăn mòn cao khi tham gia vào tổ chức lớp mạ sẽ đóng vai trò như là rào cản vật lý, làm giảm diện tích bề mặt lớp mạ tiếp xúc với tác nhân gây ăn mòn dẫn đến làm giảm tốc độ ăn mòn. Hơn nữa, trong nghiên cứu này, các hạt nano TiO<sub>2</sub> khi tổ hợp vào lớp mạ niken đã làm thay đổi hình thái học bề mặt, làm tăng tính kỵ nước cho lớp mạ dẫn đến làm giảm khả năng ngưng ẩm, khả năng tạo môi trường điện ly ở bề mặt lớp mạ nên giảm khả năng bị ăn mòn của lớp mạ.



Hình 4. Phổ tổng trở (dạng Bode) mẫu mạ niken và các mẫu mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> với hàm lượng TiO<sub>2</sub> trên lớp mạ khác nhau

#### 4. Kết luận

Thông qua phổ tổng trở điện hóa, cơ chế ăn mòn qua bề mặt lớp mạ kim loại Ni và lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> đã được xác định. Kết quả nghiên cứu cho thấy, cả lớp mạ Ni và lớp mạ tổ hợp Ni-TiO<sub>2</sub> đều có khả năng bảo vệ lớp kim loại nền chống lại sự ăn mòn điện hóa cao. Tuy nhiên, sự tổ hợp của hạt TiO<sub>2</sub> vào lớp mạ Ni đã làm thay đổi cơ chế ăn mòn qua bề mặt lớp mạ, cũng như làm tăng khả năng chống ăn mòn của lớp mạ do tác dụng làm bề mặt vật lý cản trở sự tiếp xúc của tác nhân gây ăn mòn và khả năng làm tăng tính kỵ nước của lớp mạ, ngăn sự tạo thành môi trường ẩm trên bề mặt lớp mạ.

#### Tài liệu tham khảo

Challakere Ramadas Raghavendra, Satyappa Basavarajappa & Irappa Sogalad, 2018. *Electrodeposition of Ni-nano composite coatings: a review*. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 48(12): 583-598.

J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao, 2005. *Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania-nickel nanocomposite coatings*. Surface & Coatings Technology, 192: 331–335.

Le Thi Phuong Thao, Nguyen Duc Hung, Nguyen Duy Ket, 2013. *Effect of parameters on the electrodeposition of Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Vietnam Journal of Chemistry, 51(5): 567-570.

P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, 2010. *Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear*. Surface & Coatings Technology, 204: 3804-3810.

S. Pinate, A.Ispas, P.Leisner, C.Zanella, 2021. *Electrocodeposition of Ni composites and surface treatment of SiC nano-particles*. Surface and Coatings Technology, 406: 126663 (7 pages).

Somayah Ahmadiyah, Ali Rasooli, Mir Ghasem Hosseini, A.H.S. Farhood, 2021. *Superior corrosion and wear resistance of pulse plated Ni-W-B/SiC composite coatings*. Materials Chemistry and Physics, 270 (15): 124761 (14 pages).

Zahner Meßsystem, 2007. *Thales Softwave Package for Electrochemical Workstations User Manual*. Germany.

## ABSTRACT

### Evaluation of the corrosion resistance of the Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating by electrochemical impedance spectroscopy

Le Thi Phuong Thao<sup>\*</sup>, Nguyen Thi Kim Thoa  
*Hanoi University of Mining and Geology*

Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating was successfully synthesized by electroplating method. The results of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) shown that, with the appropriate plating mode, the obtained composite coating was able to protect the base metal layer against corrosion better than pure nickel plating. Moreover, the EIS spectrum also clearly showed the mechanism as well as the change of the electrochemical corrosion mechanism of the plating when TiO<sub>2</sub> particles were involved in the nickel coating.

*Keywords:* composite electroplating, Ni-TiO<sub>2</sub>, electrochemical impedance

## Ảnh hưởng của ion đất hiếm ( $Y^{3+}$ , $Nd^{3+}$ , $Sm^{3+}$ ) lên cấu trúc tinh thể, tính chất quang học và tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$

Đào Việt Thắng\*, Nguyễn Mạnh Hùng, Hồ Quỳnh Anh và Nguyễn Thị Diệu Thu  
Trường Đại học Mở - Địa chất

### TÓM TẮT

Vật liệu  $BiFeO_3$  (BFO) pha tạp ion đất hiếm  $RE^{3+}$  ( $RE^{3+} = Y^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$ ) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc tinh thể, tính chất quang học và tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng các kỹ thuật khác nhau như: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ quang học và chu trình từ trễ. Kết quả phân tích XRD cho thấy các mẫu chế tạo kết tinh đơn pha trong cấu trúc mặt thoi thuộc nhóm không gian  $R_{3C}$ . Vật liệu BFO có hằng số mạng  $a = 5,585 \text{ \AA}$  và  $c = 13,866 \text{ \AA}$ . Vật liệu BFO pha tạp ion đất hiếm  $RE^{3+}$  với nồng độ pha tạp 5% cho thấy hằng số mạng tinh thể  $a$ ,  $c$  đều giảm. BFO có độ rộng vùng cấm quang học  $E_g = 2,28 \text{ eV}$ . Độ rộng vùng cấm quang học của vật liệu BFO giảm khi pha tạp các ion đất hiếm. Kết quả khảo sát chu trình từ trễ chỉ ra tất cả các mẫu thể hiện trật tự sắt từ yếu. Vật liệu BFO có từ độ bão hòa  $M_s = 0,046 \text{ emu/g}$ , từ độ dư  $M_r = 0,007 \text{ emu/g}$ . Tính chất sắt từ của các vật liệu pha tạp được cải thiện tốt hơn so với vật liệu BFO. Trong báo cáo này, chúng tôi sẽ thảo luận về nguồn gốc dẫn tới sự thay đổi hằng số mạng tinh thể, độ rộng vùng cấm quang học và tính chất sắt từ của vật liệu.

*Từ khóa:*  $BiFeO_3$ , pha tạp ( $Y^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ), nhiễu xạ tia X,  $M-H$ , hấp thụ quang học.

### 1. Đặt vấn đề

Vật liệu đa pha điện từ là vật liệu tồn tại đồng thời tính chất sắt điện (hoặc phản sắt điện), sắt từ (hoặc phản sắt từ) và sắt đàn hồi. Loại vật liệu này tồn tại hiệu ứng từ điện nghĩa là ta có thể sử dụng điện trường để thay đổi các trật tự từ hoặc ngược lại có thể dùng từ trường để thay đổi các trật tự điện. Nhờ vậy, vật liệu đa pha điện từ có nhiều ứng dụng thực tế như: thiết bị đọc và ghi từ, các bộ nhớ, bộ thu phát sóng siêu âm, cảm biến, hoặc thiết bị đa chức năng (Eerenstein, Mathur *et al.*, 2006; Kim, Han *et al.*, 2012; Schmid, 1994). Tuy nhiên, do trật tự sắt điện và sắt từ thường có xu hướng triệt tiêu lẫn nhau nên vật liệu đa pha điện từ tồn tại rất ít trong tự nhiên.  $BiFeO_3$  (BFO) là một trong số rất ít vật liệu đa pha điện từ tồn tại tự nhiên với hai trật tự sắt điện có nhiệt độ Curie  $T_C = 1100 \text{ K}$  và phản sắt từ có nhiệt độ Néel  $T_N = 640 \text{ K}$  (Xue, Tan *et al.*, 2014). Nhưng ở nhiệt độ phòng vật liệu BFO có từ độ  $M_s$  và độ phân cực điện  $P_s$  nhỏ làm hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu. Để giải quyết vấn đề này, các nghiên cứu đã tiến hành theo hai hướng là pha tạp nguyên tố tạp chất vào mạng tinh thể BFO hoặc tạo vật liệu composite giữa vật liệu BFO với vật liệu sắt từ nhằm cải thiện tính chất sắt từ và sắt điện của vật liệu (Khalid, Saleem *et al.*, 2020; Mansour, Imam *et al.*, 2020). Theo hướng pha tạp, các nghiên cứu trước đây đã cho thấy tính chất sắt từ của vật liệu BFO được cải thiện đáng kể khi pha tạp các ion đất hiếm ( $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) (Li, Zhu *et al.*, 2016; Thang, Hung *et al.*, 2022; Thang, Nguyen *et al.*, 2020) vào vị trí ion  $Bi^{3+}$  hoặc pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ) (Iyyappa Rajan, Mahalakshmi *et al.*, 2017; Srinivas, Raghavender *et al.*, 2016) vào vị trí ion  $Fe^{3+}$  hoặc pha tạp đồng thời các ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào vị trí ion  $Bi^{3+}$  và  $Fe^{3+}$  trong mạng tinh thể BFO (Wang, Wang *et al.*, 2018). Hướng nghiên cứu pha tạp đã có nhiều kết quả khả quan, đã thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học vì chúng có khả năng mang lại nhiều tính chất mới, tăng khả năng ứng dụng của vật liệu nền BFO. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu này còn nhiều điểm cần được khai thác như: nghiên cứu các tính chất quang, tính chất quang từ của vật liệu, ... nhằm thiết kế, chế tạo các thiết bị đa chức năng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi dựa vào các nghiên cứu trước đây và các kết quả đã công bố để lựa chọn loại tạp chất và nồng độ tạp để pha vào mạng nền BFO. Do đó, chúng tôi đã tiến hành pha tạp 5% ion đất hiếm  $RE^{3+}$  ( $RE^{3+} = Y^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$ ) vào vị trí ion  $Bi^{3+}$  mạng tinh thể BFO, nghiên cứu ảnh hưởng của các ion đất hiếm lên cấu trúc, tính chất quang học của vật liệu, cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu BFO.

\* Tác giả liên hệ

Email: daovietthang@humg.edu.vn

## 2. Phương pháp chế tạo và các phép đo

### 2.1. Phương pháp chế tạo

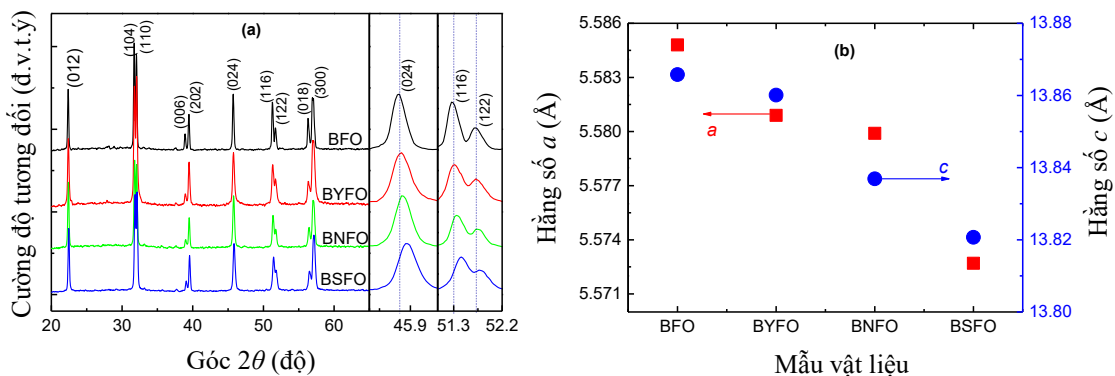
Vật liệu BiFeO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub> pha tạp 5% mol ion đất hiếm RE<sup>3+</sup> (RE<sup>3+</sup> = Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) được chế tạo bằng phương pháp Sol-gel. Các tiền chất được dùng để chế tạo vật liệu gồm có Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, axit citric C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> và ethylen glycol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Đầu tiên, các muối Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O và các muối đất hiếm RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O được cân đúng tỉ phần. Sau đó, các chất này được khuấy trộn đều trong 10 ml nước bằng máy khuấy từ trong thời gian 15 phút thu được hỗn hợp A. Bước tiếp theo, thêm 35 ml dung dịch axit citric vào hỗn hợp A, tiếp tục khuấy bằng máy khuấy từ đồng thời gia nhiệt và giữ ở nhiệt độ 50 °C - 60 °C trong thời gian 1 giờ thu được dung dịch Sol. Bước tiếp theo nhỏ thêm 15 ml dung dịch ethylen glycol, tiếp tục khuấy bằng máy khuấy từ trong thời gian 30 phút. Sau đó, tăng nhiệt độ dung dịch Sol lên 100 °C để làm nước bay hơi sau 3 giờ thu được Gel ướt. Gel ướt được sấy ở 130 °C trong thời gian 3 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. Các mẫu BiFeO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub> pha tạp ion Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> được ký hiệu tương ứng là BFO, BYFO, BNFO, BSFO.

### 2.2. Các phép đo

Trong nghiên cứu này, cấu trúc tinh thể, tính chất sắt từ và quang học của vật liệu được khảo sát bằng các kỹ thuật khác nhau như: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ đo Equinox 5000 (Cu-Kα, λ = 1,5406 Å) dùng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể các mẫu. Tính chất từ được xác định bằng chu trình từ trễ trên hệ đo Lake Shore Cryotronics, 7404 VSM. Phổ hấp thụ quang học được đo trên hệ đo Jasco V670.

## 3. Kết quả và thảo luận

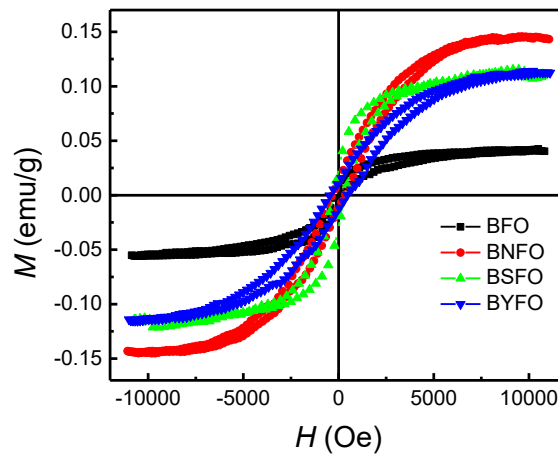
Hình 1a là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BFO, BYFO, BNFO, BSFO. Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện phù hợp với thể chuẩn JCPDS số 71-2494. Theo thể chuẩn này các mẫu có cấu trúc mạng thoi thuộc nhóm không gian R<sub>3c</sub>, các đỉnh nhiễu xạ chính xuất hiện tương ứng với các mặt phẳng mạng (012), (104), (110), (006), (202), (024), (116), (122), (018) và (300). Quan sát trên Hình 1a, ta nhận thấy vị trí các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu pha tạp ion đất hiếm so với mẫu BFO có sự dịch về phía góc 2θ lớn. Từ dữ liệu phân tích XRD, sử dụng phần mềm UnitCell chúng tôi xác định được hằng số mạng tinh thể của các mẫu BFO, BYFO, BNFO và BSFO, kết quả thể hiện trong Hình 1b. Có thể thấy hằng số mạng tinh thể của vật liệu giảm khi pha tạp các ion đất hiếm. Nguyên nhân là do các bán kính ion của Y<sup>3+</sup> (1,019 Å), Nd<sup>3+</sup> (1,109 Å), Sm<sup>3+</sup> (1,079 Å) nhỏ hơn bán kính ion Bi<sup>3+</sup> (1,170 Å) nên khi các ion đất hiếm RE<sup>3+</sup> (Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) thay thế vị trí ion Bi<sup>3+</sup> trong mạng tinh thể BFO sẽ làm co mạng tinh thể dẫn tới hằng số mạng tinh thể giảm. Ngoài ra, sự sai khác về độ âm điện của các nguyên tố đất hiếm Y (1,22), Nd (1,14), Sm (1,17) so với Bi (2,02) làm thay đổi độ dài liên kết giữa Bi/RE-O cũng dẫn tới sự thay đổi hằng số mạng tinh thể. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X là bằng chứng cho thấy có sự thay thế của các nguyên tố đất hiếm vào vị trí Bi trong mạng tinh thể. Sự thay thế của ion đất hiếm vào vị trí ion Bi<sup>3+</sup> sẽ làm thay đổi tính chất quang học và tính chất sắt từ của vật liệu. Điều này, sẽ được chúng tôi đề cập trong phần tiếp theo.



Hình 1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BFO, BYFO, BNFO, BSFO; (b) Hằng số mạng tinh thể của các mẫu BFO, BYFO, BNFO, BSFO

Để xác định ảnh hưởng của ion đất hiếm lên tính chất từ của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát chu trình điện trễ (M-H) của các mẫu chế tạo. Hình 2 là chu trình từ trễ của các mẫu BFO, BYFO, BNFO và BSFO đo ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài cực đại 11 kOe. Ta nhận thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu. Dựa vào kết quả đo M-H, chúng tôi xác định được từ độ bão hòa M<sub>s</sub>, từ độ dư M<sub>r</sub> và lực kháng từ H<sub>c</sub> của tất cả các mẫu, kết quả chỉ trên Bảng 1. Quan sát Bảng 1, ta có thể thấy vật liệu BFO có từ

độ bão hòa  $M_s = 0,046$  emu/g, từ độ dư  $M_r = 0,007$  emu/g và lực kháng từ  $H_c = 167$  Oe. Giá trị  $M_s$ , và  $M_r$  của các mẫu pha tạp ion đất hiếm được tăng cường hơn so với mẫu BFO. Với nồng độ pha tạp như nhau (5% mol), mẫu pha tạp ion Nd (BNFO) tính chất từ được cải thiện tốt nhất với  $M_s = 0,147$  emu/g và  $M_r = 0,010$  emu/g. Chúng tôi có thể lý giải điều này như sau: Như đã biết tính chất từ của vật liệu BFO có nguồn gốc từ tương tác siêu trao đổi giữa các điện tử lớp 3d của Fe và các nút khuyết ôxy. Khi các ion đất hiếm  $Y^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  được thay thế vào vị trí ion  $Bi^{3+}$  khi nung mẫu ở nhiệt độ cao sẽ tạo ra các nút khuyết ôxy và các sai hỏng mạng dẫn tới cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu. Mặt khác, sự thay thế ion  $Y^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  vào vị trí ion  $Bi^{3+}$  làm xuất hiện tương tác siêu trao đổi giữa các electron lớp 4f của RE (RE) với các electron lớp 3d của Fe. Vì vậy, tính chất sắt từ của các mẫu pha tạp được tăng cường hơn so với mẫu nền BFO. Các nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra rằng tương tác siêu trao đổi giữa các electron lớp 4f của nguyên tố đất hiếm RE và các electron lớp 3d của Fe giúp tăng cường tính chất sắt từ của vật liệu BFO pha tạp các nguyên tố đất hiếm RE (Chandra Sati, Kumar *et al.*, 2015; Thang, Nguyen *et al.*, 2020). Ngoài ra, sự sai khác về bán kính ion và độ âm điện của các nguyên tố đất hiếm so với Bi dẫn tới sự lấp không đầy ở hốc 12 mặt tạo bởi các bát diện  $FeO_6$ . Vì vậy, có sự xoay các bát diện  $FeO_6$  làm cho tương tác siêu trao đổi  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  mạnh hơn, tính chất sắt từ được tăng cường (Thang, Nguyen *et al.*, 2020; Xue, Tan *et al.*, 2014).

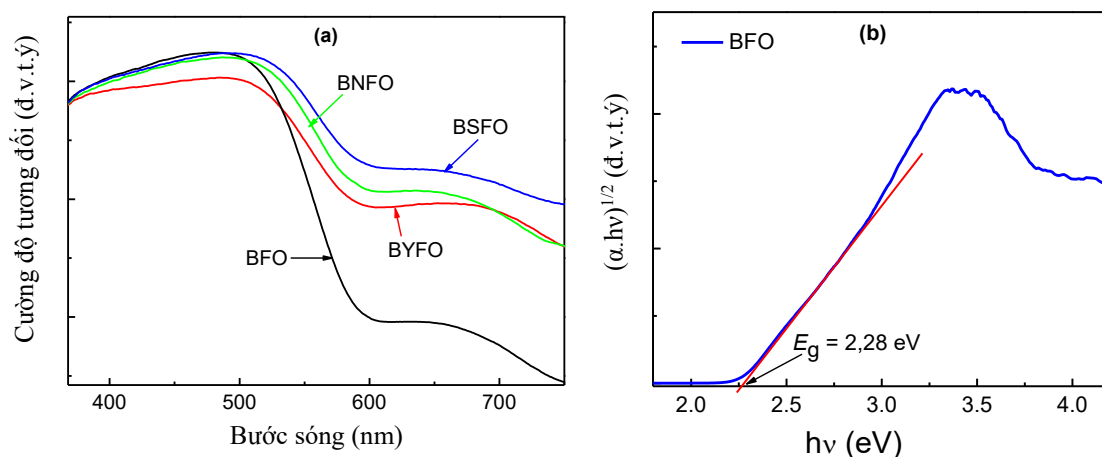


Hình 2. Chu trình từ trễ của các mẫu BFO, BYFO, BNFO và BSFO

Bảng 1. Từ độ bão hòa  $M_s$ , từ độ dư  $M_r$  và lực kháng từ  $H_c$  của các mẫu BFO, BYFO, BNFO và BSFO

Mẫu	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
BFO	0,046	0,007	167
BYFO	0,098	0,012	586
BNFO	0,147	0,010	342
BSFO	0,103	0,026	310

Để xác định ảnh hưởng của các ion đất hiếm lên tính chất quang học khi pha tạp chúng vào vật liệu BFO, chúng tôi đã tiến hành đo phổ hấp thụ quang học trên hệ đo Jasco V670, trong khoảng bước sóng 230-750 nm. Hình 3a là phổ hấp thụ quang học của các mẫu BFO, BYFO, BNFO và BSFO. Ta nhận thấy phổ hấp thụ của các mẫu xuất hiện đỉnh hấp thụ ở vị trí bước sóng 500 nm, hai bờ hấp thụ ở vị trí bước sóng 500-600 nm và 650-750 nm. Trong đó, bờ hấp thụ ở vị trí bước sóng 500-600 nm có nguồn gốc từ chuyển dời điện tử từ trạng thái 2p của O trong vùng hóa trị lên trạng thái 3d của Fe trong vùng dẫn. Bờ hấp thụ ở vị trí bước sóng 650-750 nm liên quan tới chuyển dời điện tử từ mức năng lượng  $t_{2g}$  lên mức năng lượng  $e_g$  trong dải dẫn (He, Ma *et al.*, 2015). Điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của Liu (Liu, Fan *et al.*, 2011) đã chỉ ra đóng góp phần lớn vào phổ hấp thụ là do điện tử chuyển từ trạng thái 2p của O lên trạng thái 3d ( $t_{2g} e_g$ ) của Fe. Quan sát trên Hình 3a, ta có thể thấy rằng đỉnh hấp thụ, bờ hấp thụ và chân bờ hấp thụ của các mẫu pha tạp dịch về phía bước sóng lớn so với mẫu BFO. Để xác định độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu, chúng tôi sử dụng phương pháp Wood Tauc biểu diễn  $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$  theo hv để tính độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu (Thang, Nguyen *et al.*, 2020). Hình 3b minh họa cách xác định  $E_g$  của mẫu BFO, cách xác định  $E_g$  đối với các mẫu còn lại được làm tương tự. Kết quả cho thấy các mẫu BFO, BYFO, BNFO và BSFO có bề rộng vùng cấm quang học tương ứng là 2,28 eV, 2,14 eV, 2,10 eV và 2,05 eV.



Hình 3. (a) Phổ hấp thụ quang học của BFO, BYFO, BNFO, BSFO; (b) Minh họa cách xác định bề rộng vùng cấm quang học của mẫu BFO

#### 4. Kết luận

Trong báo cáo này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  pha tạp 5% ion đất hiếm  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ) bằng phương pháp sol-gel. Các mẫu chế tạo kết tinh đơn pha cấu trúc rhombohedral. Vật liệu BFO có hằng số mạng tinh thể  $a = 5,585 \text{ \AA}$  và  $c = 13,866 \text{ \AA}$ , bề rộng vùng cấm quang học  $E_g = 2,28 \text{ eV}$ , vật liệu thể hiện tính chất sắt từ yếu với  $M_s = 0,046 \text{ emu/g}$  và  $M_r = 0,007 \text{ emu/g}$ . Vật liệu BFO pha tạp các ion đất hiếm có hằng số mạng tinh thể  $a$ ,  $c$  và bề rộng vùng cấm quang  $E_g$  giảm so với vật liệu BFO. Tính chất từ của vật liệu pha tạp đất hiếm  $\text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  được tăng cường so với mẫu BFO. Trong đó mẫu pha tạp ion  $\text{Nd}^{3+}$  (BNFO) cải thiện tính chất từ tốt nhất với  $M_s$  tăng gấp 3,20 lần so với mẫu BFO.

#### Lời cảm ơn

Báo cáo được hỗ trợ kinh phí từ đề tài Khoa học và Công nghệ cấp cơ sở của Trường Đại học Mở - Địa chất mã số T22-18.

#### Tài liệu tham khảo

- Chandra Sati, P., M. Kumar, and S. Chhoker, 2015. *Low temperature ferromagnetic ordering and dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ceramics*. *Ceramics International* 41(2): 3227-3236.
- Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, 2006. *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature* 442: 759-765.
- He, C., Z.-J. Ma, B.-Z. Sun, R.-J. Sa, and K. Wu, 2015. *The electronic, optical and ferroelectric properties of  $\text{BiFeO}_3$  during polarization reversal: A first principle study*. *J. of Alloy. Compd.* 623: 393-400.
- Iyyappa Rajan, P., S. Mahalakshmi, and S. Chandra, 2017. *Establishment of half-metallicity, ferrimagnetic ordering and double exchange interactions in Ni-doped  $\text{BiFeO}_3$  – A first-principles study*. *Comp. Mater. Sci.* 130: 84-90.
- Khalid, A., M. Saleem, S. Naseem, S.M. Ramay, H.M. Shaikh, and S. Atiq, 2020. *Magneto-electric coupling and multifunctionality in  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  core-shell nano-composites*. *Ceram. Int.* 46(8): 12828-12836.
- Kim, A.Y., S.H. Han, H.W. Kang, H.G. Lee, J.S. Kim, and C.I. Cheon, 2012. *Dielectric and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics prepared by hydrothermal synthesis*. *Ceram. Int.* 38: S397-S401.
- Li, X., Z. Zhu, X. Yin, F. Wang, W. Gu, Z. Fu, and Y. Lu, 2016. *Enhanced magnetism and light absorption of Eu-doped  $\text{BiFeO}_3$* . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(7): 7079-7083.
- Liu, K., H. Fan, P. Ren, and C. Yang, 2011. *Structural, electronic and optical properties of  $\text{BiFeO}_3$  studied by first-principles*. *J. Alloy. Compd.* 509(5): 1901-1905.
- Mansour, S.F., N.G. Imam, S. Goda, and M.A. Abdo, 2020. *Constructive coupling between  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; promising magnetic and dielectric properties*. *Journal of Materials Research and Technology* 9(2): 1434-1446.
- Schmid, H., 1994. *Multiferroic Magnetolectrics*. *Ferroelectrics* 162: 317-338.
- Srinivas, V., A.T. Raghavender, and K.V. Kumar, 2016. *Structural and Magnetic Properties of Mn*

*Doped BiFeO<sub>3</sub> Nanomaterials*. Physics Research International 2016: 1-5.

Thang, D.V., N.M. Hung, N.P. Thao, N.C. Khang, L.T.M. Oanh, N.T.C. Linh, and B.D. Tu, 2022. *Effect of Eu Doping on Structural, Optical and Magnetic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Materials*. VNU Journal of Science: Mathematics – Physics 38(1): 58-64.

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<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Materials*. Journal of Electronic Materials 49(7): 4443-4449.

Wang, Q.Q., C.C. Wang, N. Zhang, H. Wang, Y.D. Li, Q.J. Li, S.G. Huang, Y. Yu, Y.M. Guo, and Z.Q. Lin, 2018. *Dielectric relaxations in pure, La-doped, and (La, Co)-codoped BiFeO<sub>3</sub> : Post-sintering annealing studies*. Journal of Alloys and Compounds 745: 401-408.

Xue, X., G. Tan, G. Dong, W. Liu, and H. Ren, 2014. *Studies on structural, electrical and optical properties of multiferroic (Ag, Ni and In) codoped Bi<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> thin films*. Appl. Surf. Sci. 292: 702-709.

## ABSTRACT

### Effect of rare earth ions (Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) on crystal structure, optical and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> materials

Dao Viet Thang\*, Nguyen Manh Hung, Ho Quynh Anh, and Nguyen Thi Dieu Thu  
*Hanoi University of Mining and Geology*

BiFeO<sub>3</sub> (BFO), BiFeO<sub>3</sub> doped 5% molar of rare earth ions RE<sup>3+</sup> (Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) were synthesized by a sol-gel method. The crystal structure, ferromagnetic and optical properties of the samples were investigated by different techniques such as X-ray diffraction pattern (XRD), optical absorption spectra UV-vis, and magnetic hysteresis loops (*M-H*). The XRD results show the single-phase crystalline of all the samples in the rhombohedral structure belonging to the R<sub>3C</sub> space group. Lattice parameters of BFO are *a* = 5.585 Å, *c* = 13.866 Å. The BiFeO<sub>3</sub> doped 5% molar of RE<sup>3+</sup> ions the lattice parameters of *a* and *c* both decreased compared with those of BFO. The optical band gap of BFO material is *E<sub>g</sub>* = 2.28 eV. The value band gap of BFO materials doped ions RE<sup>3+</sup> decreases compared with that of BFO materials. The BFO materials exhibit simultaneously weak ferromagnetic and ferroelectric properties with saturation magnetization *M<sub>s</sub>* = 0.046 emu/g, remnant magnetization *M<sub>r</sub>* = 0.007 emu/g. The ferromagnetic of the BFO doped materials are improved better than that of the BFO materials. In this report, we will discuss the origin of the ferromagnetic, and optical properties of materials.

*Keywords:* BiFeO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub> doped (Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>), XRD, *M-H*, optical absorption

## Nghiên cứu cấu trúc tinh thể, tính chất sắt từ và sắt từ của vật liệu $\text{Bi}_{0,95}\text{RE}_{0,05}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ho}$ )

Đào Việt Thăng\*, Nguyễn Mạnh Hùng, Hồ Quỳnh Anh, Nguyễn Thị Diệu Thu  
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

### TÓM TẮT

Vật liệu  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), vật  $\text{BiFeO}_3$  pha tạp đồng thời 5% ion đất hiếm ( $\text{La}^{3+}$  hoặc  $\text{Ho}^{3+}$ ) và 2,5% ion  $\text{Ni}^{2+}$  được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc tinh thể, tính chất sắt từ và sắt điện của các mẫu được khảo sát bằng các kỹ thuật khác nhau như: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), chu trình từ trễ ( $M-H$ ), chu trình điện trễ ( $P-E$ ). Kết quả phân tích EDS cho thấy các mẫu chế tạo có thành phần hóa học phù hợp. Kết quả XRD chỉ ra các mẫu chế tạo kết tinh đơn pha trong cấu trúc mặt thoi thuộc nhóm không gian  $R_{3c}$ . BFO có hằng số mạng tinh thể  $a = 5,565 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,818 \text{ \AA}$  và kích thước tinh thể trung bình  $L_{\text{XRD}} = 602 \text{ \AA}$ . Khi pha tạp đồng thời ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) hoặc ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) vào mạng nền BFO cho thấy hằng số mạng tinh thể  $a$ ,  $c$  và kích thước tinh thể trung bình  $L_{\text{XRD}}$  đều giảm. Vật liệu BFO thể hiện đồng thời tính chất sắt từ, sắt điện yếu với từ độ bão hòa  $M_s = 0,047 \text{ emu/g}$ , từ độ dư  $M_r = 0,008 \text{ emu/g}$ , độ phân cực điện bão hòa  $P_s = 0,290 \text{ \mu C/cm}^2$  và độ phân cực điện dư  $P_r = 0,087 \text{ \mu C/cm}^2$ . Tính chất sắt từ và sắt điện của vật liệu pha tạp được cải thiện tốt hơn so với vật liệu nền BFO. Trong báo cáo này, chúng tôi sẽ thảo luận về nguồn gốc của tính chất sắt từ, sắt điện của vật liệu.

*Từ khóa:* BFO pha tạp đồng thời ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), sắt từ, sắt điện, nhiễu xạ tia X.

### 1. Đặt vấn đề

$\text{BiFeO}_3$  (BFO) là một trong số rất ít vật liệu đa pha điện từ tự nhiên, tồn tại đồng thời hai trật tự sắt điện với nhiệt độ Curie  $T_C = 1100 \text{ K}$  và phân sắt từ với nhiệt độ Néel  $T_N = 640 \text{ K}$ . Do vậy, BFO là vật liệu tiềm năng cho ứng dụng trong các thiết bị điện tử như: thiết bị đọc và ghi từ, các bộ nhớ, bộ thu phát sóng siêu âm, cảm biến, hoặc thiết bị đa chức năng (Eerenstein, Mathur *et al.*, 2006; Kim, Han *et al.*, 2012). Nhưng ở nhiệt độ phòng vật liệu BFO có từ độ  $M_s$  và độ phân cực điện  $P_s$  nhỏ làm hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu BFO. Để khắc phục điều này, các nghiên cứu đã tiến hành theo hai hướng là pha các tạp chất vào mạng tinh thể BFO hoặc tạo vật liệu composite với các vật liệu sắt từ nhằm cải thiện tính chất sắt từ và sắt điện của vật liệu BFO (Gautam, Singh *et al.*, 2011; Kumarn, Sati *et al.*, 2015; Song, Ma *et al.*, 2014). Theo hướng nghiên cứu pha tạp, các nghiên cứu trước đây đã cho thấy tính chất từ của vật liệu được tăng cường khi pha tạp các ion đất hiếm vào vị trí Bi hoặc pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp vào vị trí của Fe (Azuma, Kanda *et al.*, 2007; Iyyappa Rajan, Mahalakshmi *et al.*, 2017; Thang, Nguyen *et al.*, 2020; Zhao, Zhang *et al.*, 2013). Tuy nhiên, để có từ độ lớn thì cần pha tạp với nồng độ tạp chất lớn dẫn tới sự chuyển pha cấu trúc hoặc các pha lạ. Điều này làm tăng mật độ dòng rò làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu. Các nghiên cứu gần đây cho thấy khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm và ion kim loại chuyển tiếp vào các vị trí của Bi và Fe sẽ cải thiện đồng thời cả tính chất sắt điện và sắt từ mà không làm chuyển pha cấu trúc, không xuất hiện các pha cấu trúc lạ (Chakrabarti, Das *et al.*, 2012; Mai Oanh, Thang *et al.*, 2020; Yun, Xing *et al.*, 2015). Đây là một hướng nghiên cứu đang thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học vì chúng có khả năng mang lại nhiều tính chất mới, tăng khả năng ứng dụng của vật liệu BFO.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi pha tạp đồng thời 5% ion đất hiếm  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) và 2,5% ion  $\text{Ni}^{2+}$  vào mạng nền BFO nhằm tăng cường tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu BFO. Sự thay thế đồng thời ion đất hiếm  $\text{RE}^{3+}$  và ion  $\text{Ni}^{2+}$  sẽ tạo ra tương tác siêu trao đổi và trao đổi kép làm tăng cường tính chất từ của vật liệu. Hơn nữa, sự thay thế đồng thời ion đất hiếm  $\text{RE}^{3+}$  và ion  $\text{Ni}^{2+}$  đồng thời cũng tạo ra sự méo cấu trúc dẫn tới tăng sự phân cực điện, cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu.

### 2. Phương pháp chế tạo và các phép đo

#### 2.1. Phương pháp chế tạo

Vật liệu  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  pha tạp Ni,  $\text{BiFeO}_3$  pha tạp đồng thời ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) hoặc ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) được chế tạo bằng phương pháp Sol-gel. Các hóa chất được dùng để chế tạo vật liệu gồm có  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,

\* Tác giả liên hệ

Email: daovietthang@humg.edu.vn



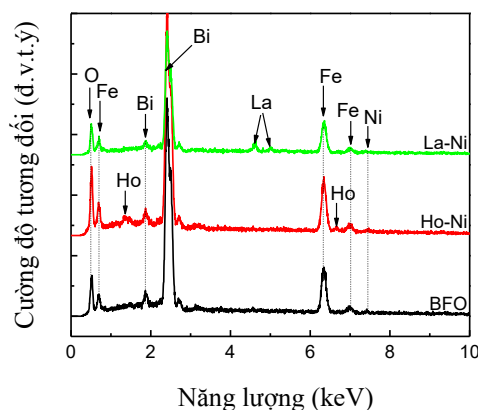
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , axit citric  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  và ethylen glycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . Đầu tiên, các muối  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (đối với các mẫu pha tạp có thêm các muối  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , và  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) được cân đúng tỉ phần. Sau đó, các chất này được khuấy trộn đều trong 10 ml nước bằng máy khuấy từ trong thời gian 15 phút được hỗn hợp A. Bước tiếp theo, thêm 35 ml dung dịch axit citric vào hỗn hợp A, tiếp tục khuấy bằng máy khuấy từ đồng thời gia nhiệt và giữ ở nhiệt độ 50 - 60 °C trong thời gian 1 giờ thu được dung dịch Sol. Sau đó nhỏ thêm 15 ml dung dịch ethylen glycol, tiếp tục khuấy bằng máy khuấy từ trong thời gian 30 phút. Tiếp theo, tăng nhiệt độ dung dịch Sol lên 100 °C để làm nước bay hơi sau 3 giờ thu được Gel ướt. Gel ướt được sấy ở 130 °C trong thời gian 3 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. Các mẫu  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  pha tạp Ni,  $\text{BiFeO}_3$  pha tạp đồng thời Ho và Ni,  $\text{BiFeO}_3$  pha tạp đồng thời La và Ni được ký hiệu tương ứng là BFO, BFNO, Ho-Ni, La-Ni.

## 2.2. Các phép đo

Trong nghiên cứu này, thành phần hóa học, cấu trúc tinh thể, tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu được khảo sát bằng các kỹ thuật khác nhau như: phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) thực hiện trên hệ QUANTA 450 dùng để phân tích thành phần hóa học của mẫu. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ đo Equinox 5000 (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) dùng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể các mẫu. Tính chất sắt từ của mẫu được khảo sát trên hệ đo Lake Shore Cryotronics, 7404 VSM. Tính chất sắt điện của mẫu được khảo sát trên hệ đo Radiant, Precision LC 10 V.

## 3. Kết quả và thảo luận

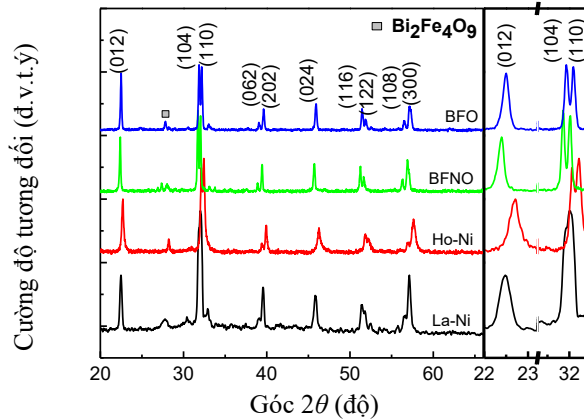
Để xác định thành phần hóa học của các mẫu chế tạo, chúng tôi đã tiến hành phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu BFO, Ho-Ni, La-Ni. Hình 1 là phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu BFO, Ho-Ni và La-Ni. Quan sát trên Hình 1, ta thấy mẫu tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Bi (1,86 keV và 2,43 keV), Fe (0,67 keV, 6,34 keV và 6,98 keV) và O (0,47 keV). Đối với mẫu Ho-Ni xuất hiện thêm đỉnh đặc trưng của Ho (1,33 keV và 6,65 eV) và Ni (7,42 keV). Mẫu La-Ni xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng của La (4,60 keV và 4,98 keV) và Ni (7,42 keV). Kết quả này cho thấy các mẫu chế tạo có thành phần hóa học phù hợp. Đây là căn cứ ban đầu để chúng tôi tiếp tục khảo sát cấu trúc, tính chất của các mẫu chế tạo.



Hình 1. Phổ tán sắc năng lượng tia X của các mẫu BFO, Ho-Ni, La-Ni

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni. Giản đồ nhiễu xạ của tất cả các mẫu phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 71-2494, các mẫu kết tinh trong cấu trúc mặt thoi thuộc nhóm không gian  $R_{3c}$ . Các đỉnh đặc trưng chính xuất hiện tương ứng với các mặt phẳng mạng (012), (104), (110), (062), (202), (024), (116), (122), (108) và (300). Quan sát Hình 2, ta thấy sự dịch vị trí của các đỉnh (012), (104) và (110), điều này cho thấy sự ảnh hưởng của ion  $\text{Ni}^{2+}$  và ion đất hiếm ( $\text{Ho}^{3+}$  hoặc  $\text{La}^{3+}$ ) lên cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu. Từ dữ liệu đo XRD, hằng số mạng tinh thể  $a$ ,  $c$  và kích thước tinh thể  $L_{\text{XRD}}$  được xác định bằng phần mềm UnitCell và công thức Debye Cherrer, kết quả được chỉ ra trong Bảng 1. Quan sát Bảng 1, ta thấy mẫu BFNO có hằng số mạng và kích thước tinh thể nhỏ hơn so với mẫu BFO. Điều này có thể lý giải là do bán kính ion của  $\text{Ni}^{2+}$  (0,690 Å) lớn hơn bán kính ion  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å), khi ion  $\text{Ni}^{2+}$  thay thế vị trí ion  $\text{Fe}^{3+}$  sẽ làm giãn mạng tinh thể dẫn đến hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể tăng. Bảng 1 cũng cho thấy đối với các mẫu pha tạp đồng thời Ho-Ni và La-Ni hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể nhỏ hơn so với mẫu chỉ pha tạp Ni (mẫu BFNO). Nguyên nhân là do các bán kính ion của  $\text{Ho}^{3+}$  (1,015 Å),  $\text{La}^{3+}$  (1,160 Å) nhỏ hơn bán kính ion  $\text{Bi}^{3+}$  (1,170 Å) nên khi các ion đất hiếm ( $\text{Ho}^{3+}$  hoặc  $\text{La}^{3+}$ ) thay thế vị trí ion  $\text{Bi}^{3+}$  trong mạng tinh thể BFO sẽ làm co mạng tinh thể dẫn tới hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể của các mẫu Ho-Ni và La-Ni giảm so với mẫu BFNO (Lazenka, Zhang *et*

al., 2012; Park, Yoo *et al.*, 2014; Shannon, 1976; Surdu, Trusca *et al.*, 2019; Thang, Nguyen *et al.*, 2020). Kết quả thu được từ phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X là bằng chứng cho thấy các ion đất hiếm ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) đã thay thế vị trí ion  $\text{Bi}^{3+}$ , các ion  $\text{Ni}^{2+}$  thay thế vị trí ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong mạng tinh thể BFO.

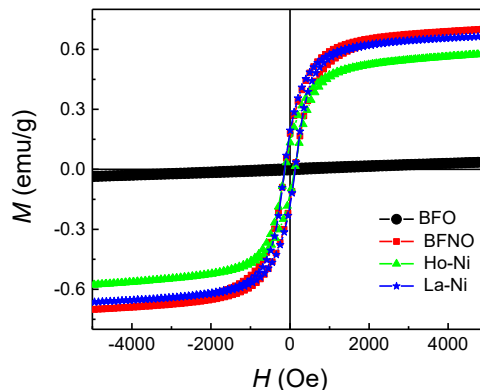


Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni

Bảng 1. Hằng số mạng tinh thể  $a$ ,  $c$  và kích thước tinh thể  $L_{\text{XRD}}$  của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni, La-Ni

Mẫu	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$L_{\text{XRD}}$ (Å)
BFO	5,565	13,818	602
BFNO	5,577	13,845	624
Ho-Ni	5,560	13,815	596
La-Ni	5,570	13,835	618

Sự thay thế đồng thời ion đất hiếm  $\text{RE}^{3+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  vào mạng tinh thể BFO được kỳ vọng sẽ cải thiện tính chất sắt điện, sắt từ của vật liệu. Tính chất sắt từ của vật liệu được khảo sát bằng phép đo chu trình từ trễ. Hình 3 là chu trình từ trễ của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni đo ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài cực đại 5000 Oe. Như quan sát thấy trong Hình 3, tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu. Từ dữ liệu đo chu trình từ trễ, từ độ bão hòa ( $M_s$ ), từ độ dư ( $M_r$ ) và lực kháng từ ( $H_c$ ) của tất cả các mẫu được xác định và chỉ ra trong Bảng 2. Kết quả cho thấy tính chất sắt từ của vật liệu BFNO, Ho-Ni và La-Ni được cải thiện rõ rệt so với mẫu BFO. Mẫu BFNO, tính chất sắt từ được cải thiện tốt nhất với  $M_s = 0,702$  emu/g và  $M_r = 0,169$  emu/g. Chúng tôi có thể giải thích kết quả trên như sau: Như đã biết tính chất từ của vật liệu BFO có nguồn gốc từ tương tác siêu trao đổi giữa các điện tử lớp  $3d$  của Fe và các nút khuyết oxy. Khi các ion  $\text{Ni}^{2+}$  được thay thế vào vị trí ion  $\text{Fe}^{3+}$ , các ion đất hiếm  $\text{Ho}^{3+}$  hoặc  $\text{La}^{3+}$  được thay thế vào vị trí ion  $\text{Bi}^{3+}$  khi nung mẫu ở nhiệt độ cao sẽ tạo ra các nút khuyết oxy và các sai hỏng mạng dẫn tới cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu. Mặt khác, sự thay thế của ion  $\text{Ni}^{2+}$  vào vị trí ion  $\text{Fe}^{3+}$  tạo ra tương tác trao đổi kép  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Fe}^{4+}$ , sự thay thế ion  $\text{Ho}^{3+}$  hoặc  $\text{La}^{3+}$  vào vị trí ion  $\text{Bi}^{3+}$  làm xuất hiện tương tác siêu trao đổi giữa các electron lớp  $4f$  của Ho (hoặc La) với các electron lớp  $3d$  của Fe/Ni. Những đặc trưng trên dẫn tới sự cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu BFO. Các nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra rằng tương tác siêu trao đổi giữa các electron lớp  $4f$  của nguyên tố đất hiếm RE và các electron lớp  $3d$  của Fe/Ni giúp tăng cường tính chất sắt từ của vật liệu BFO pha tạp các nguyên tố đất hiếm RE (Chandra Sati, Kumar *et al.*, 2015; Thang, Nguyen *et al.*, 2020).

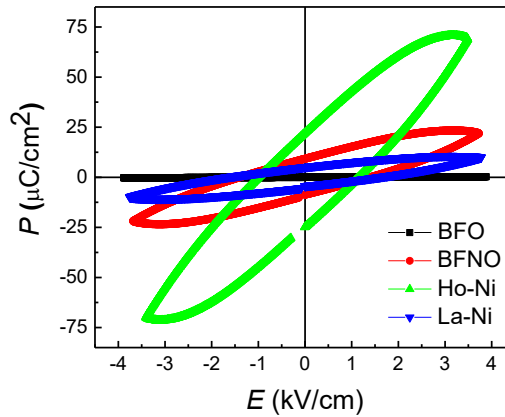


Hình 3. Chu trình từ trễ của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni

Bảng 2. Giá trị từ độ bão hòa  $M_s$ , từ độ dư  $M_r$  và lực kháng từ  $H_c$  của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni, La-Ni

Mẫu	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
BFO	0,047	0,008	429
BFNO	0,702	0,169	130
Ho-Ni	0,579	0,126	123
La-Ni	0,673	0,185	130

Tính chất sắt điện của các mẫu chế tạo được khảo sát bằng phép đo chu trình điện trở. Hình 4 biểu diễn chu trình điện trở của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni đo ở nhiệt độ phòng với điện trường ngoài cực đại 4 kV/cm. Như quan sát trên hình ta thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt điện yếu. Từ kết quả đo, chúng tôi xác định được độ phân cực điện bão hòa ( $P_s$ ), độ phân cực điện dư ( $P_r$ ) và lực kháng điện ( $E_c$ ) và chỉ ra trong Bảng 3. Tính chất sắt điện của mẫu BFNO, Ho-Ni, La-Ni được cải thiện tốt hơn so với mẫu nền BFO. Các mẫu pha tạp đồng thời Ho-Ni hoặc La-Ni, tính chất sắt điện được cải thiện tốt hơn mẫu chỉ pha tạp Ni (BFNO), mẫu Ho-Ni giá trị  $P_s$  và  $P_r$  lớn nhất. Kết quả này có thể giải thích như sau: sự thay thế của ion  $Ho^{3+}$  hoặc  $La^{3+}$  vào vị trí ion  $Bi^{3+}$  làm thay đổi liên kết Bi/Ho-O hoặc Bi/La-O. Mặt khác sự tăng cường giá trị  $P_s$  và  $P_r$  cũng bắt nguồn từ sự thay thế của Ni vào vị trí Fe tạo ra các nút khuyết oxy và thay đổi bất điện  $FeO_6$  (Mukherjee, Basu *et al.*, 2014; Thang, Nguyen *et al.*, 2020; Vijayasundaram, Suresh *et al.*, 2016).



Hình 4. Chu trình điện trở của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni

Bảng 3. Giá trị  $P_s$ ,  $P_r$  và  $E_c$  của các mẫu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni

Mẫu	$P_s$ ( $\mu C/cm^2$ )	$P_r$ ( $\mu C/cm^2$ )	$E_c$ (kV/cm)
BFO	0,290	0,087	0,839
BFNO	0,374	0,155	1,415
Ho-Ni	71,499	23,437	1,071
La-Ni	10,831	5,295	1,632

#### 4. Kết luận

Trong báo cáo này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu BFO, BFNO, Ho-Ni và La-Ni bằng phương pháp Sol-gel. Các mẫu chế tạo có thành phần hóa học là phù hợp. Các mẫu có cấu trúc mặt thoi thuộc nhóm không gian  $R_{3C}$ , mẫu pha tạp Ni (BFNO), pha tạp đồng thời Ho-Ni hoặc La-Ni có hằng số mạng và kích thước tinh thể giảm so với mẫu nền BFO. Mẫu BFO thể hiện đồng thời tính chất sắt từ và sắt điện với  $M_s = 0,047$  emu/g,  $M_r = 0,008$  emu/g,  $P_s = 0,290$   $\mu C/cm^2$ ,  $P_r = 0,087$   $\mu C/cm^2$ . Các mẫu BFNO, mẫu pha tạp đồng thời (Ho-Ni hoặc La-Ni) tính chất sắt từ và sắt điện được cải thiện tốt hơn so với mẫu nền BFO. Trong đó mẫu BFNO cải thiện tính chất sắt từ tốt nhất với từ độ bão hòa lớn nhất  $M_s = 0,702$  emu/g,  $M_r = 0,169$  emu/g. Mẫu Ho-Ni, tính chất sắt điện được cải thiện tốt nhất với  $P_s = 71,499$   $\mu C/cm^2$ ,  $P_r = 23,437$   $\mu C/cm^2$ .

#### Lời cảm ơn

Báo cáo được hỗ trợ kinh phí từ đề tài Khoa học và Công nghệ cấp cơ sở của Trường Đại học Mở - Địa chất mã số T22-18.

#### Tài liệu tham khảo

- Azuma, M., H. Kanda, A.A. Belik, Y. Shimakawa, and M. Takano, 2007. *Magnetic and structural properties of  $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$* . *J. Mag. Mag. Mater.* 310(2): 1177-1179.
- Chakrabarti, K., K. Das, B. Sarkar, S. Ghosh, and S.K. De, 2012. *Enhanced magnetic and dielectric properties of Eu and Co co-doped  $BiFeO_3$  nanoparticles*. *Appl. Phys. Lett.* 101: 042401.

- Chandra Sati, P., M. Kumar, and S. Chhoker, 2015. *Low temperature ferromagnetic ordering and dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ceramics*. *Ceramics International* 41(2): 3227-3236.
- Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, 2006. *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature* 442: 759-765.
- Gautam, A., K. Singh, K. Sen, R.K. Kotnala, and M. Singh, 2011. *Crystal structure and magnetic property of Nd doped  $\text{BiFeO}_3$  nanocrystallites*. *Mater. Lett.* 65(4): 591-594.
- Iyyappa Rajan, P., S. Mahalakshmi, and S. Chandra, 2017. *Establishment of half-metallicity, ferrimagnetic ordering and double exchange interactions in Ni-doped  $\text{BiFeO}_3$  – A first-principles study*. *Comp. Mater. Sci.* 130: 84-90.
- Kim, A.Y., S.H. Han, H.W. Kang, H.G. Lee, J.S. Kim, and C.I. Cheon, 2012. *Dielectric and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics prepared by hydrothermal synthesis*. *Ceram. Int.* 38: S397-S401.
- Kumarn, M., P.C. Sati, S. Chhoker, and V. Sajal, 2015. *Electron spin resonance studies and improved magnetic properties of Gd substituted  $\text{BiFeO}_3$  ceramics*. *Ceram. Int.* 41: 777-786.
- Lazenka, V.V., G. Zhang, J. Vanacken, I.I. Makoed, A.F. Ravinski, and V.V. Moshchalkov, 2012. *Structural transformation and magnetoelectric behaviour in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  multiferroics*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45(12): 125002.
- Mai Oanh, L.T., D.V. Thang, D.D. Bich, P.D. Chung, N.M. Hung, N. Van Quang, and N. Van Minh, 2020. *Enhancement of ferroelectric and ferromagnetic properties of Gadolinium (Gd) and Nickel (Ni) co-doped  $\text{BiFeO}_3$* . *Ceram. Int.* 46(11): 17423-17429.
- Mukherjee, A., S. Basu, P.K. Manna, S.M. Yusuf, and M. Pal, 2014. *Enhancement of multiferroic properties of nanocrystalline  $\text{BiFeO}_3$  powder by Gd-doping*. *J. Alloy. Compd.* 598: 142-150.
- Park, J.S., Y.J. Yoo, J.S. Hwang, J.H. Kang, B.W. Lee, and Y.P. Lee, 2014. *Enhanced ferromagnetic properties in Ho and Ni co-doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics*. *Journal of Applied Physics* 115(1): 013904.
- Shannon, R.D., 1976. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. *Acta Crystallographica Section A* A32: 751-767.
- Song, G.L., G.J. Ma, J. Su, T.X. Wang, H.Y. Yang, and F.G. Chang, 2014. *Effect of  $\text{Ho}^{3+}$  doping on the electric, dielectric, ferromagnetic properties and  $T_C$  of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics*. *Ceram. Int.* 40(2): 3579-3587.
- Surdu, V.A., R.D. Trusca, B.S. Vasile, O.C. Oprea, E. Tanasa, L. Diamandescu, E. Andronescu, and A.C. Ianculescu, 2019.  *$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  Powders: Synthesis, Characterization, Magnetic and Photoluminescence Properties*. *Nanomaterials* 9(10): 1465.
- 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  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  Materials*. *Journal of Electronic Materials* 49(7): 4443-4449.
- Vijayasundaram, S.V., G. Suresh, R.A. Mondal, and R. Kanagadurai, 2016. *Substitution-driven enhanced magnetic and ferroelectric properties of  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles*. *J. Alloy. Compd.* 658: 726-731.
- Yun, Q., W. Xing, J. Chen, W. Gao, Y. Bai, and S. Zhao, 2015. *Effect of Ho and Mn co-doping on structural, ferroelectric and ferromagnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin films*. *Thin Solid Films* 584: 103-107.
- Zhao, J., X. Zhang, S. Liu, W. Zhang, and Z. Liu, 2013. *Effect of Ni substitution on the crystal structure and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$* . *J. Alloy. Compd.* 557: 120-123.

## ABSTRACT

### Study on crystal structure, ferroelectric and ferromagnetic properties of materials $\text{Bi}_{0.95}\text{RE}_{0.05}\text{Fe}_{0.975}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_3$ ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ho}$ )

Dao Viet Thang\*, Nguyen Manh Hung, Ho Quynh Anh, and Nguyen Thi Dieu Thu  
Hanoi University of Mining and Geology

$\text{BiFeO}_3$  (BFO),  $\text{BiFeO}_3$  co-doped 5% molar of rare earth ions ( $\text{La}^{3+}$  or  $\text{Ho}^{3+}$ ) and 2.5% molar of  $\text{Ni}^{2+}$  ions were synthesized by a sol-gel method. The crystal structure, ferromagnetic and ferroelectric properties of the samples were investigated by different techniques such as: X-ray diffraction pattern (XRD), X-ray energy dispersive spectrum (EDS), magnetic hysteresis loops ( $M-H$ ), polarization electric hysteresis loops (P-E). EDS analysis results show that the all samples have suitable chemical composition. The XRD results show the single-phase crystalline all the samples in the rhombohedral structure belonging to the  $R_{3C}$  space group. Lattice parameters and average crystal size of BFO are  $a = 5.565 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.818 \text{ \AA}$  and  $L_{\text{XRD}} = 602 \text{ \AA}$ . With  $\text{BiFeO}_3$  co-doped ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) or ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), the lattice parameters of  $a$ ,  $c$  and the average crystal size of

$L_{\text{XRD}}$  both decreased compare with those of BFO. BFO materials exhibit simultaneously weak ferromagnetic and ferroelectric properties with saturation magnetization  $M_s = 0.047$  emu/g, remnant magnetization  $M_r = 0.008$  emu/g, saturation electrical polarization  $P_s = 0.290$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and remnant electrical polarization  $P_r = 0.087$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . The ferromagnetic and ferroelectric properties of the BFO doped materials are improved better than those of the BFO base materials. In this report, we will discuss the origin of the ferromagnetic, ferroelectric properties of materials.

*Keywords:* BiFeO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub> doped (Y<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>), XRD, *M-H*, optical absorption.

## Nghiên cứu vai trò của cation kim loại chuyển tiếp và nhiệt động học của quá trình tạo phức

Vũ Duy Thịnh<sup>1,2,\*</sup>, Nguyễn Thu Hà<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Mỏ - Địa chất

<sup>2</sup> Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### TÓM TẮT

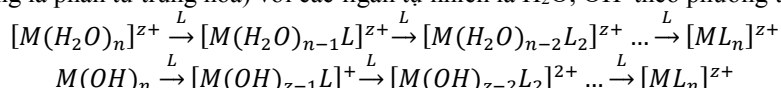
Nhiều kết quả nghiên cứu khoa học cho thấy, một số ion kim loại ở dạng “trần” không có hoạt tính xúc tác nhưng phức chất của chúng thì lại thể hiện hoạt tính xúc tác rõ rệt, đặc biệt là với các ion kim loại chuyển tiếp. Do chúng có khả năng hình thành nhiều hợp chất ứng với trạng thái oxi hoá khác nhau, trong số đó có nhiều hợp chất không bền. Bởi vậy, chúng dễ tạo thành hợp chất trung gian và đây cũng là nét đặc trưng của ion kim loại chuyển tiếp, đáp ứng vai trò của phức chất xúc tác. Điều kiện để một phức chất có thể trở thành chất xúc tác là nó chưa bão hoà phối trí (ligan chưa chiếm hết vị trí tự do trong nội cầu phức chất). Vì có như vậy thì phân tử các chất phản ứng mới có thể xâm nhập vào nội cầu để liên kết phối trí với ion trung tâm  $M^{z+}$  và do đó được hoạt hoá và biến đổi hoá học tiếp theo. Ngược lại, nếu tất cả các vị trí phối trí trong nội cầu phức chất bị các phân tử ligand chiếm hết thì phức chất đã bão hoà phối trí và không có hoạt tính xúc tác, trường hợp này ligand trở thành chất ức chế (ức chế bằng ligand) đối với quá trình xúc tác.

*Từ khóa:* Phức chất xúc tác, hệ xúc tác, ion kim loại và ligand.

### 1. Đặt vấn đề

Phức chất (hợp chất phối trí) là các phân tử (ion, phân tử) được tạo thành từ những ion kim loại  $M^{z+}$  liên kết với những phân tử trung hoà hay ion (ligand), chúng có khả năng tồn tại độc lập trong tinh thể hay trong dung dịch.

Trong dung dịch, các ion hầu như không tồn tại dưới dạng ion “trần” mà tùy theo khả năng thủy phân trong dung dịch các ion thường ở dạng phức aqua ( $[M(H_2O)_n]^{z+}$ ) hay phức hydroxo ( $[M(OH)_z]$ ). Do vậy, phản ứng tạo phức với ligand (L) thực chất là phản ứng trao đổi ligand với các ligand tự nhiên có trong dung dịch ban đầu của ion kim loại. Các ligand tự nhiên ở đây có thể là  $H_2O$ , nhóm  $OH^-$ ... (Nguyễn Văn Xuyên, 1994; Daniel D. Lecloux, M Amy Marrios, J. Tadashi Mizoguchi and J. Stephen Lippard, 1998). Tùy theo muối ban đầu và cách pha chế chúng trong các môi trường khác nhau, các phức ban đầu có thể là phức aqua, phức hydroxo, phức halogenua, phức amoniacaat... Nếu trong dung dịch, các ion kim loại tồn tại ở dạng phức aqua hay hydroxo thì phản ứng tạo phức với ligand thực chất là phản ứng trao đổi ligand (giả sử ligand L ta sử dụng là phân tử trung hoà) với các ligand tự nhiên là  $H_2O$ ,  $OH^-$  theo phương trình sau:



Như vậy, cấu tạo của phức chất gồm ion trung tâm và các phân tử bao quanh gọi là các phối tử hay ligand. Tập hợp gồm ion trung tâm và các ligand được gọi là cầu nội của phức chất. Nội cầu được biểu diễn bằng dấu ngoặc vuông bên trong có các ligand và ion trung tâm, số ligand bao quanh ion trung tâm được gọi là số phối trí. Các tiểu phân bên ngoài nội cầu được gọi là ngoại cầu của phức chất. Trong dung dịch các phức chất bị phân ly thành ion phức. Ion phức có thể là anion, cation hoặc là phân tử trung hoà tùy thuộc vào tổng điện tích của ion trung tâm và các ligand.

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Cần chọn và phối hợp với các phương pháp lý thuyết và thực nghiệm có bản chất hoá lý, vật lý sao cho phù hợp với điều kiện xúc tác, tính đặc thù và nội dung của mỗi vấn đề được nghiên cứu. Như đã nêu ở trên, cơ chế của các quá trình xúc tác phức chất đồng thể oxi hoá - khử cũng rất phức tạp và đa dạng. Để thiết lập cơ chế của quá trình diễn ra trong hệ xúc tác được chọn, cần phải nghiên cứu:

Về mặt định tính (cơ chế nguyên tắc): xác định, chứng minh các dạng phức chất đóng vai trò xúc tác (phức chất đơn nhân - đa nhân, phức chất bão hoà hay chưa bão hoà phối trí), các tiểu phân trung gian

\* Tác giả liên hệ

Email: vuduythinhbk@gmail.com

(phức chất trung gian hoạt động và không hoạt động) và các gốc tự do HO\*, HO<sub>2</sub>\*...

Về mặt định lượng: đòi hỏi phải biết được hằng số tương tác của các tiểu phân trung gian hoạt động, trong đó có gốc tự do: HO\*, HO<sub>2</sub>\*..., với các cơ chất có trong hệ.

### 3. Nội dung, kết quả và thảo luận

#### 3.1. Vai trò của ion kim loại chuyển tiếp trong phức chất xúc tác

Một trong những thuyết về xúc tác cho rằng, vai trò xúc tác trong các phản ứng hoá học là do sự hình thành các hợp chất trung gian, các nguyên tố chuyển tiếp có khả năng hình thành nhiều hợp chất ứng với các trạng thái oxi hoá khác nhau, trong số đó có nhiều hợp chất không bền. Bởi vậy, chúng dễ tạo thành hợp chất trung gian và đây cũng là nét đặc trưng của cation kim loại chuyển tiếp, đáp ứng được vai trò của phức chất xúc tác. Sự hình thành hợp chất trung gian được chia làm hai loại (Nguyễn Văn Xuyên, 1994; Hoàng Nhâm, 2003; Jing Li, Wanhong Ma, Yinggping Huang, Xia Tao, Jincai Zhao, Yiming Xu, 2004):

Loại thứ nhất là hấp phụ vật lý, lực tương tác là lực Van Der Waals với  $|\Delta H^{\circ}_{\text{hth}}| < 50$  kJ/mol, mặc dù có Entanpi hình thành có giá trị âm nhưng không có hoạt tính xúc tác (Đào Đình Thức, 2005; Jing Li, Wanhong Ma, Yinggping Huang, Xia Tao, Jincai Zhao, Yiming Xu, 2004).

Loại thứ hai là hấp phụ hoá học với  $|\Delta H^{\circ}_{\text{hth}}| > 50$  kJ/mol. Trong quá trình hấp phụ hoá học, hợp chất được hình thành là phức chất đóng vai trò hợp chất trung gian trong quá trình xúc tác. Đa số các nguyên tố kim loại chuyển tiếp ở dạng đơn chất và hợp chất do có cấu trúc electron đặc biệt nên thường có quá trình hấp phụ hoá học trong các hệ phản ứng và do đó đóng vai trò xúc tác cho các phản ứng.

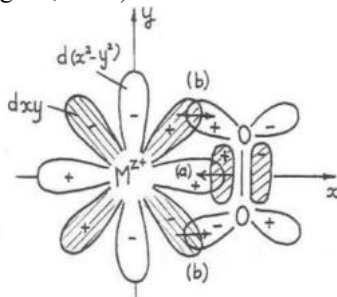
Khi chuyển các ion kim loại chuyển tiếp vào phức chất, quy luật động học và cơ chế của quá trình oxi hoá-khử bị thay đổi một cách cơ bản chẳng hạn như thay đổi về chiều hướng và giới hạn của phản ứng, vận tốc phản ứng... Sự tác dụng đặc thù của các phức chất có ý nghĩa rất lớn vì sự tạo phức giữa các ion kim loại chuyển tiếp ( $M^{z+}$ ) và các ligand (L) khác nhau là một trong các phương pháp có hiệu lực nhất để tạo ra các phức có hoạt tính và độ chọn lọc cao.

Các ion kim loại chuyển tiếp nhóm d được phân bố trong các chu kỳ lớn của hệ thống tuần hoàn và nằm ở giữa các nguyên tố s và p, vì vậy nó có cấu trúc electron khác với các nguyên tố này. Trong khi các nguyên tố s và p điền các electron cuối cùng vào các obitan lớp ngoài cùng, thì các nguyên tố này điền các electron cuối cùng vào các obitan d cận ngoài cùng vì vậy mà chúng có đặc điểm sau (Jing Li, Wanhong Ma, Yinggping Huang, Xia Tao, Jincai Zhao, Yiming Xu, 2004; Nguyễn Văn Xuyên, 1994):

Hầu hết các nguyên tử kim loại chuyển tiếp nhóm d ở bất kỳ trạng thái oxi hoá nào thì các obitan d cũng chưa được điền đầy đủ (trạng thái chưa bão hoà). Do đó, chúng có khả năng tạo thành phức chất, chủ yếu là do sự tham gia của các electron d và các obitan (n-1)d còn trống vào quá trình hình thành liên kết hoá học.

Năng lượng của các obitan (n-1)d, ns, np hoặc ns, np, nd xấp xỉ nhau nên khả năng tham gia tổ hợp lai hoá để hình thành liên kết mới là rất lớn.

Vì vậy, theo phương pháp orbital phân tử (MO), khi tương tác phối trí với ligand (L) hoặc với cơ chất có tính ligand ( $S_L$ ) thì ion kim loại chuyển tiếp  $M^{z+}$  có thể nhận vào orbital trống  $d(x^2 - y^2)$  các electron chuyển đến từ L (hoặc  $S_L$ ) để hình thành liên kết  $\sigma$ . Đồng thời, ion  $M^{z+}$  còn có khả năng chuyển ngược electron từ orbital dxy của  $M^{z+}$  sang orbital  $\pi^*$  phản liên kết của L (hoặc  $S_L$ ) tạo thành liên kết  $\pi$  ngược giữa  $M^{z+}$  và L (hoặc  $S_L$ ). Kết quả là sự tạo phức đã làm yếu đi liên kết hóa học trong ligand L (hoặc  $S_L$ ). Quá trình hoạt hoá như vậy tương tự như quá trình hoạt hoá bằng các xúc tác sinh học và chính điều này đã giải thích khả năng hoạt hoá các hợp chất của phức xúc tác, làm cho các phản ứng xúc tác oxi hoá khử có thể diễn ra ở điều kiện mền với tốc độ và độ chọn lọc cao. Để minh hoạ cho hai loại liên kết trên, chúng ta xét sự hoạt hoá phân tử  $C_2H_4$  (etylen) bằng phức chất  $[PtCl_3]^-$  được mô tả như sau (Daniel D. Lecloux, M Amy Marrios, J. Tadashi Mizoguchi and J. Stephen Lippard, 1998; Từ Văn Mặc, 1995; Jing Li, Wanhong Ma, Yinggping Huang, Xia Tao, Jincai Zhao, Yiming Xu, 2004):



**Hình 1:** Liên kết phối trí giữa  $Pt^{2+}$  và  $C_2H_4$

a. Liên kết  $\sigma$

b. Liên kết  $\pi$  ngược

Sơ đồ minh hoạ trên hình 1 mô phỏng quá trình phân bố lại điện tử trên phân tử phức  $[PtCl_3C_2H_4]$ . Điện tử dịch chuyển từ orbital  $\pi$  của  $C_2H_4$  sang orbital  $d(x^2-y^2)$  của  $Pt^{2+}$  tạo liên kết  $\sigma$  giữa  $M^{z+}$  và  $C_2H_4$  đồng thời điện tử cũng được chuyển ngược từ orbital  $dxy$  của  $Pt^{2+}$  sang orbital  $\pi^*$  của  $C_2H_4$  tạo thành liên kết  $\pi$  ngược giữa  $Pt^{2+}$  và  $C_2H_4$ . Sự phân bố lại điện tử như vậy đã làm cho liên kết  $C=C$  trong phân tử  $C_2H_4$  yếu đi:

- Độ giảm tần số dao động trong phổ hồng ngoại của nó là  $\Delta\nu_{C=C} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ .
- Độ dài liên kết tăng từ  $1,38 \text{ \AA}$  lên đến  $1,54 \text{ \AA}$  giống như liên kết đơn thuần tuý.
- Độ bội liên kết giảm từ 2 xuống 1 ứng với sự biến đổi trạng thái lai hoá từ  $sp^2$  sang  $sp^3$  trong các nguyên tử C).

Vì vậy, mà các tác nhân nucleophyl như  $OH^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $HOH$ ,  $CH_3COO^-$ ... dễ xâm nhập vào các liên kết đã được hoạt hoá của  $C_2H_4$ . Như vậy, sự tạo phức giữa ion kim loại và ligand đã làm thay đổi mật độ electron của các cấu tử tham gia phối trí, trong đó sự tạo phức giữa ion  $M^{z+}$  và L có thể nhờ các liên kết  $\sigma$  hoặc  $\pi$ , tuỳ thuộc sự xen phủ orbital. Điều quan trọng là sự xen phủ giữa các orbital tương ứng của  $M^{z+}$  và L phải tuân theo quy tắc bảo toàn tính đối xứng của các orbital sao cho xen phủ đạt cực đại, đảm bảo cho sự vận chuyển electron được dễ dàng, tạo điều kiện thuận lợi cho hoạt hoá và các giai đoạn biến đổi tiếp theo trong quá trình xúc tác (Từ Văn Mặc, 1995; Daniel D. Lecloux. M Amy Marrios, J. Tadashi Mizoguchi and J. Stephen Lippard, 1998; Hoàng Nhâm, 2003).

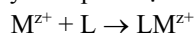
Để hiểu rõ hơn nữa về vai trò của cation kim loại chuyển tiếp trong xúc tác, chúng ta có thể so sánh đặc điểm và tính chất đặc trưng của  $M^{z+}$  và  $H^+$ . Proton có hoạt tính xúc tác cao trong một số phản ứng là do nó có kích thước nhỏ, cấu trúc của nó chỉ gồm một hạt nhân mang điện tích dương nên bán kính của nó nhỏ hơn bán kính của ion kim loại chuyển tiếp tới  $10^5$  lần. Nhờ vậy, hiệu ứng án ngữ không gian trong quá trình phản ứng đối với  $H^+$  là rất nhỏ, dễ dàng tấn công vào các liên kết. Ngoài ra, do proton có thể tích nhỏ nên mật độ điện tích lớn. Vì vậy, nó có khả năng phân cực lớn và đó cũng là những nguyên nhân chính làm cho proton có tác dụng xúc tác cao.

Tuy nhiên, vấn đề đặt ra là một số phản ứng được xúc tác bởi các axit Bronsted khi thay  $H^+$  bởi  $M^{z+}$  ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ...) hoặc phức chất của chúng thì tốc độ của quá trình lại tăng lên rất nhiều. Khi giải thích vấn đề này một số ý kiến cho rằng các ion  $M^{z+}$  có điện tích dương lớn, một số khác lại cho rằng yếu tố này không phải là chủ yếu, mà là khả năng phân cực và nhận electron của  $M^{z+}$  (được xác định bởi thông số  $Z/r$  hay  $Z/r^2$  hay bao gồm cả Z và r của  $M^{z+}$ ). Một số tác giả lại giải thích: Hoạt tính xúc tác của  $M^{z+}$  cao hơn  $H^+$  là do  $M^{z+}$  có khả năng đồng thời phối trí với nhiều chất phản ứng, hoặc với nhiều nhóm chức trong phân tử của một chất. Cách giải thích này phù hợp với quan niệm về vai trò quan trọng của phức chất trong xúc tác (Từ Văn Mặc, 1995; Hoàng Nhâm, 2003).

### 3.2. Nhiệt động học quá trình tạo phức

Điều kiện để một phức chất  $L_nM^{z+}$  có thể trở thành chất xúc tác là nó chưa bão hoà phối trí (ligand chưa chiếm hết vị trí tự do trong nội cầu phức chất). Vì có như vậy thì phân tử các chất phản ứng mới có thể xâm nhập vào nội cầu để liên kết phối trí với ion trung tâm  $M^{z+}$  và do đó được hoạt hoá và biến đổi hoá học tiếp theo. Ngược lại, nếu tất cả các vị trí phối trí trong nội cầu phức chất bị các phân tử ligand chiếm hết thì phức chất đã bão hoà phối trí và không có hoạt tính xúc tác, trường hợp này ligand trở thành chất ức chế (ức chế bằng ligand) đối với quá trình xúc tác. Tuy nhiên, các trường hợp trên không có nghĩa là hoạt tính xúc tác giảm khi số phối trí tự do giảm, kết quả nghiên cứu cho thấy rằng: hoạt tính xúc tác của các phức chất  $M^{z+}$  với L = O - phenantrolin (phen) và dipyrđin (dipy) thì  $Mn^{2+}(\text{phen})_2$  và  $Mn^{2+}(\text{dipy})_2$  có hoạt tính cao hơn nhiều trong các quá trình Catalaza và Peroxidaza so với các phức  $Mn^{2+}(\text{phen})_1$  và  $Mn^{2+}(\text{dipy})_1$ , mặc dù số vị trí phối trí tự do của hai phức đầu bằng 2 nhỏ hơn số vị trí phối trí tự do của hai phức sau bằng 4. Trong khi đó thì các phức chất đã bão hoà phối trí:  $Mn^{2+}(\text{phen})_3$  và  $Mn^{2+}(\text{dipy})_3$  lại gây ức chế đối với quá trình đã cho. Như vậy, đối với một nồng độ đầu  $[M^{z+}]_0$  cho trước khi ta thay đổi nồng độ đầu của ligand  $[L]_0$  nghĩa là thay đổi tỷ số  $\beta = [L]_0/[M^{z+}]_0$  thì tốc độ quá trình xúc tác sẽ đi qua đỉnh cực đại ứng với một giá trị  $\beta$  thích hợp tương ứng (Nguyễn Văn Xuyên, 1994; Đào Đình Thúc, 2005; Jing Li, Wanhong Ma, Yingping Huang, Xia Tao, Jincan Zhao, Yiming Xu, 2004; Daniel D. Lecloux. M Amy Marrios, J. Tadashi Mizoguchi and J. Stephen Lippard, 1998).

Xét trường hợp ligand L và ion kim loại chuyển tiếp chỉ tạo ra một phức chất  $LM^{z+}$  (K là hằng số bền):



$$K = \frac{[LM^{z+}]}{[M^{z+}][L]} \Rightarrow [LM^{z+}] = K \times [M^{z+}] \times [L] \quad (1)$$

Mặt khác, nồng độ đầu của  $M^{z+}$  được xác định bằng tổng nồng độ các dạng chứa  $M^{z+}$  trong dung dịch:

$$[M^{z+}]_0 = [M^{z+}] + [LM^{z+}] \quad (2)$$



Từ đó suy ra:

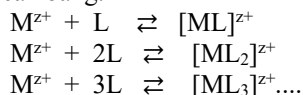
$$[LM^{z+}] = \frac{K \times [M^{z+}]_0 \times [L]}{1 + K \times [L]} \quad (3)$$

+ Khi nồng độ ligand rất nhỏ  $\Leftrightarrow K \cdot [L] \ll 1$  từ (3)  $\Rightarrow [LM^{z+}] = K \cdot [M^{z+}]_0 \cdot [L]$

Nghĩa là, nồng độ của phức chất xúc tác tăng tuyến tính với  $[L]$ , hay tốc độ của quá trình xúc tác tăng khi nồng độ ligand tăng.

+ Khi nồng độ ligand tăng đến một mức nào đó mà  $K \cdot [L] \gg 1$  từ (3)  $\Rightarrow [LM^{z+}] = [M^{z+}]_0 = \text{const}$ . Nghĩa là, toàn bộ ion  $M^{z+}$  được liên kết vào phức chất xúc tác  $LM^{z+}$ . Do đó, nếu nồng độ đầu của ion kim loại có một giá trị xác định  $[M^{z+}]_0$  và tăng dần nồng độ của ligand, nghĩa là  $\beta$  tăng thì sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào  $\beta$  sẽ có dạng đường cong bão hoà.

Trong trường hợp tổng quát, trong dung dịch thành nhiều dạng phức chất khác nhau và trong dung dịch tồn tại các cân bằng:



Mỗi dạng phức chất ở cân bằng được đặc trưng không chỉ bằng hằng số bền mà còn bằng giá trị thế oxi hoá-khử tương ứng và do đó hoạt tính xúc tác của các dạng phức chất tạo thành cũng khác nhau. Tốc độ quá trình xúc tác lúc này là một hàm phức tạp phụ thuộc vào  $\beta = [L]_0 / [M^{z+}]_0$ . Nhưng đa số trường hợp thường gặp là một trong các dạng phức chất được tạo thành có hoạt tính xúc tác rất cao, đến mức có thể bỏ qua hoạt tính xúc tác của các dạng phức khác cùng tồn tại trong hệ xúc tác (Từ Văn Mặc, 1995; Jing Li, Wanhong Ma, Yingping Huang, Xia Tao, Jincai Zhao, Yiming Xu, 2004).

#### 4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu về vai trò ion kim loại chuyển tiếp và nhiệt động học của quá trình tạo phức, cho phép chúng ta rút ra những kết luận cơ bản:

- Một số ion kim loại ở dạng "trần" không có hoạt tính xúc tác nhưng phức chất của chúng thì lại thể hiện hoạt tính xúc tác rõ rệt (ion kim loại chuyển tiếp) và khả năng xúc tác của chúng trong các phản ứng hoá học là do sự hình thành các hợp chất trung gian và đây cũng là nét đặc trưng của ion kim loại chuyển tiếp, đáp ứng vai trò của phức chất xúc tác.

- Phức chất  $L_n M^{z+}$  có thể trở thành chất xúc tác là nó chưa bão hoà phối trí. Chính vì vậy, phân tử các chất phản ứng mới có thể xâm nhập vào nội cầu để liên kết phối trí với ion trung tâm  $M^{z+}$  và do đó được hoạt hoá và biến đổi hoá học tiếp theo. Mỗi dạng phức chất ở cân bằng được đặc trưng không chỉ bằng hằng số bền mà còn bằng giá trị thế oxi hoá khử tương ứng và do đó hoạt tính xúc tác của các dạng phức chất tạo thành cũng khác nhau.

#### Tài liệu tham khảo

- Daniel D. Lecloux, M Amy Marrios, J. Tadashi Mizoguchi and J. Stephen Lippard, 1998. *Modeling the Di-ion centers of non-heme Ion enzymes*. J. Am. Chem. Soc. 120, peroxidaza.9001-9014.
- Đào Đình Thức, 2005. *Cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học*. Tập 1, tập 2, NXB GD.
- Hoàng Nhân, 2003. *Hoá học vô cơ*. Tập 1, Tập 2, Tập 3, NXB GD.
- Jing Li, Wanhong Ma, Yingping Huang, Xia Tao, Jincai Zhao, Yiming Xu, 2004. *Oxidative of organic pollutants utilizing molecular oxygen and visible light over a supported catalyst of Fe(bpy)<sub>3</sub>2+ in water*, Applied Catalysis B: Environmental 48, phương pháp.17-24.
- Nguyễn Văn Xuyên, 1994. *Luận án tiến sĩ khoa học*, Hà Nội.
- Từ Văn Mặc, 1995. *Phân tích hoá lý*, NXB KHKT, Hà Nội.

### ABSTRACT

## Researching the role of transition metal cations and thermostics of the creation process

Vu Duy Thinh<sup>1,2,\*</sup>, Nguyen Thu Ha<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Mining - Geology

<sup>2</sup>Academy of Science and Technology - Vietnam Academy of Science and Technology

Many scientific research results show that some metal ions in the "bare" form have no catalytic activity, but when they are transferred to the complex, they show significant catalytic activity, especially with metal ions. transition type. Because they have the ability to form many compounds with different oxidation states,

many of which are unstable. Therefore, they are easy to form intermediate compounds and this is also a characteristic of transition metal ions, which fulfill the role of the catalytic complex. The condition for a complex to become a catalyst is that it is not saturated with coordination (ligand has not occupied all the free positions in the complex endoplasmic reticulum). Because of this, the reactant molecules can enter the endocytosis to coordinate coordination with the central ion  $M^{Z+}$  and thus be activated and undergo further chemical transformation. Conversely, if all coordination sites in the complex are occupied by ligand molecules, the complex is saturated with coordination and has no catalytic activity, in which case ligand becomes an inhibitor. ligand) for the catalytic process.

*Keywords:* Catalyst complex, catalyst system, metal ions and ligand.

## Nghiên cứu ảnh hưởng của lovastatin đến khả năng giải phóng lovastatin từ vật liệu tổ hợp chitosan/carrageenan

Nguyễn Thị Kim Thoa<sup>1</sup>, Vũ Quốc Mạnh<sup>2</sup>, Hà Mạnh Hùng<sup>1,\*</sup>, Võ Thị Hạnh<sup>1</sup>, Vũ Quốc Trung<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Mô - Địa chất

<sup>2</sup> Trường Đại học Thành Đô, QL32, Lai Xá, Từ Liêm, Hà Nội

<sup>3</sup> Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

### TÓM TẮT

Vật liệu sinh học chitosan/carrageenan/lovastatin được chế tạo bằng kỹ phương pháp dung dịch với hàm lượng lovastatin thay đổi so với hàm lượng chitosan/carrageenan cố định 1:9 (m/m). Kết quả quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) cho thấy các thành phần của vật liệu có cấu trúc hóa học ổn định, đã được phân tán vào nhau và bền hóa nhờ liên kết hydro và tương tác lưỡng cực giữa các thành phần. Độ bền nhiệt của các polymer nên được tăng lên, hạt Lov được phân tán vào nền polymer làm giảm nhiệt độ nóng chảy. Khả năng giải phóng Lov trong môi trường pH 2 và pH 7,4 đối với dịch dạ dày và dịch ruột tương ứng bị ảnh hưởng bởi hàm lượng Lov. Kết quả thu được mẫu vật liệu sinh học CsCL195 được đánh giá tốt nhất; các hạt phân tán đều; polymer nền bền nhiệt nhất, nhiệt phân hủy đạt 52,3 °C; quá trình giải phóng thuốc kém ở môi trường pH 2 (dịch vị) và giải phóng tốt ở môi trường pH 7,4 (dịch ruột) tạo điều kiện cho thuốc hấp thu qua tế bào niêm mạc ruột vào máu, từ đó tăng hiệu quả điều trị cholesterol máu.

*Từ khóa:* Lovastatin, vật liệu tổ hợp chitosan/carrageenan, vật liệu sinh học CsCL

### Đặt vấn đề

Statin là thuốc được sử dụng rộng rãi nhất để điều trị tăng cholesterol máu. Các hợp chất này ức chế các enzym hydroxyl methylglutaryl CoA (HMG-CoA reductase). Statin bao gồm lovastatin (Lov), fluvastatin, simvastatin, atorvastatin và rosuvastatin, trong đó lovastatin được chú ý hơn cả. Lovastatin có nguồn gốc từ một số loài nấm thông qua quá trình lên men (Zhao ZJ, 2013). Lov được cơ thể hấp thu thông qua đường tiêu hóa. Các nghiên cứu cho thấy sinh khả dụng của Lov trong vòng tuần hoàn lớn là khá thấp và không ổn định. Độ hấp thu của Lov bằng liều tiêm tĩnh mạch trung bình khoảng 30% so với bằng liều uống. Độ hấp thu qua đường uống giảm khoảng 30% nếu uống khi dạ dày rỗng. Khả năng thuốc gắn với protein huyết tương cao khoảng 95%. Cả Lov và chất chuyển hóa  $\beta$ -hydroxy acid đều liên kết mạnh (<95%) với huyết tương người. Thời gian bán thải ( $t_{1/2}$ ) của Lov là 3 giờ và thời gian tác động là 4 – 6 tuần sau khi ngưng điều trị liên tục. Suhair và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo các vi hạt polymer mang thuốc Lov bằng phương pháp giọt tụ kết tủa tăng cường sự hòa tan Lov. Lov được trộn với polymer Eudragit L100 theo tỷ lệ 1:1 và hỗn hợp được hòa tan trong dung môi ethanol. Dung dịch hữu cơ tạo ra được lọc bằng màng có kích thước lỗ 0,45  $\mu$ m để loại bỏ tạp chất: 10 mL dung môi hữu cơ được nhỏ giọt vào 500 mL nước cất có chứa chất hoạt động bề mặt sodium dodecyl sulfate (SDS) ở nồng độ 0,125% và được khuấy bằng máy khuấy cơ ở tốc độ 500 vòng/phút. Các vi hạt polymer được hình thành ngay lập tức sau khi trộn. Polymer mang thuốc sau đó được sấy khô bằng máy đông khô Telstar Lyo Quest (Suhair S. Al-Nimry, 2016). Kelly A. Langert và các cộng sự đã sử dụng kỹ thuật vi nhũ để đưa một lượng khác nhau của Lov vào các hạt nano poly(lactic-co-glycolic) acid (PLGA) (có tỷ lệ lactide:glycolide là 50:50 hoặc 85:15) (Kelly A. Langert, 2017).

Polymer đồng trùng hợp khối poly ( $\epsilon$ -caprolactone) - poly (ethylene glycol) - poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL-PEG-PCL) đã được Harmed Nosrati và các cộng sự tổng hợp và sử dụng trong nghiên cứu giải phóng có kiểm soát Lov. Copolymer này và Lov cùng được hòa tan trong acetone. Dung dịch được bơm nhỏ giọt bằng ống tiêm vào nước cất với tỉ lệ kết hợp nhất định và khuấy từ ở nhiệt độ phòng cho đến khi dung môi hữu cơ bay hơi hoàn toàn, dẫn đến sự gắn kết của các copolymer “lưỡng tính” tạo thành polymersome. Sau khi loại bỏ acetone bằng cách bay hơi trong chân không ở 65 °C, dung dịch được lọc qua màng lọc 0,45  $\mu$ m để loại bỏ Lov tự do. Hạt tổ hợp thu được được tách ra bằng cách ly tâm ở 20000 vòng/phút trong 20 phút và đông khô ở áp suất 14 Pa để loại bỏ tất cả các dung môi còn lại và thu được tổ hợp nanocomposite cuối cùng (Hamed Nosrati, 2018).

\* Tác giả liên hệ:

hamanhhung@humg.edu.vn

Trần Ngọc Quyên và các đồng nghiệp chế tạo một số hydrogel trên cơ sở chitosan bằng phương pháp tạo gel tại chỗ (in situ), bước đầu đánh giá khả năng tương hợp sinh học và khả năng phân hủy hydrogel định hướng ứng dụng làm vật liệu y sinh (Ngoc Quyen Tran, 2011). Trần Đại Lâm và các đồng nghiệp nghiên cứu chế tạo polymer sinh học chitosan cấu trúc nano ứng dụng làm chất mang thuốc như artesunat và paclitaxel làm thuốc giải phóng chậm (Lam Dai Tran, 2010). Các tác giả đã ứng dụng một số phương pháp tổng hợp thích hợp cho nano chitosan, glycol chitosan. Các hạt nano chitosan đã được gắn với một số chất có hoạt tính sinh học ở dạng tan trong nước như artesunat và dạng khó tan trong nước như curcumin, gossypol. Thái Hoàng và các đồng nghiệp chế tạo vật liệu tổ hợp polylactic axit/chitosan (PLA/CS) mang thuốc nifedipin bằng phương pháp dung dịch và phương pháp vi nhũ. Các đặc trưng tính chất và khả năng giải phóng thuốc của vật liệu tổ hợp nano PLA/CS/nifedipin cũng đã được xác định. Nifedipin giải phóng từ vật liệu nano PLA/CS/nifedipin theo 2 giai đoạn (ban đầu giải phóng nhanh và sau đó, giải phóng chậm, có kiểm soát) (Thai Hoang, 2016).

Carrageenan là một loại polysaccharite có nhóm phycocolloid cùng với agar, alginat. Carrageenan được chiết rút từ rong biển đỏ *Chondrus Cripus* và loài Irish moss thuộc họ *Rhodophyceae*. Từ những loài tảo đỏ (Rhodophyceae) người ta đã phát hiện ra nhiều loại Carrageenan khác nhau, bao gồm:  $\kappa$ -carrageenan,  $\lambda$ -carrageenan,  $\iota$ -carrageenan (V. Nagalakshmi, 1997).

Nguyễn Thị Phương và các cộng sự nghiên cứu ảnh hưởng của carrageenan (CG) trên một số đặc điểm và quá trình giải phóng allopurinol với sự có mặt của polyetylen oxit (PEO). Các kết quả cho thấy: qua phổ IR chỉ ra rằng các nhóm sulfat trong CG tương tác với các nhóm C-O và OH trong PEO và các nhóm C=O, N-H trong allopurinol. Ảnh SEM của màng chỉ ra rằng allopurinol có thể phân tán đồng đều trong màng CG khi sử dụng PEO (2% trọng lượng). Khả năng mang thuốc của màng CG đạt từ 49,33 đến 92,32%, tùy thuộc vào hàm lượng PEO. Từ dữ liệu giải phóng thuốc của màng CG/PEO/allopurinol ở dung dịch đệm có pH 7,4 và pH 2, màng CG/PEO/allopurinol có hàm lượng 2% PEO có khả năng kiểm soát giải phóng thuốc tốt nhất (Nguyen Thi Phuong, 2020).

Trần Thị Mai và cộng sự đã nghiên cứu tác dụng của collagen đến một số đặc điểm và sự kiểm soát giải phóng thuốc từ màng carrageenan/collagen/allopurinol (CCA) (Tran Thi Mai, 2019). Vũ Quốc Mạnh và cộng sự nghiên cứu phương pháp chế tạo màng CCA (Quoc Manh Vu, 2021). Màng tổng hợp sinh học CCA được chế tạo bằng phương pháp tạo gel bằng ion kết hợp với phương pháp in 3D sử dụng gel CCA như một vật liệu mực in 3D. Sự kết hợp của hai các phương pháp, cụ thể là phương pháp gel hóa bằng ion và phương pháp in 3D, tạo cho màng tổng hợp sinh học một cấu trúc vi mô đều đặn và khả năng dễ dàng kiểm soát độ dày và hình dạng của màng phức hợp sinh học CCA so với phương pháp truyền thống (phương pháp dung dịch, thay thế dung môi dung môi). Màng tổ hợp carrageenan/collagen có thể kiểm soát việc giải phóng allopurinol trong mô phỏng dịch cơ thể. Ngoài ra, các mô hình động học giải phóng thuốc phản ánh quá trình giải phóng allopurinol từ màng tổ hợp CCA trong chất lỏng cơ thể mô phỏng cũng đã được tính toán. Những màng chứa allopurinol được chế tạo bằng các phương pháp kết hợp sử dụng carrageenan và collagen có thể tăng cường tốt hơn khả năng hòa tan của allopurinol trong các dung dịch đệm so với phương pháp dung dịch. Allopurinol được khuếch tán qua các polymer vào dung dịch theo mô hình Korsmeyer – Peppas. Các tổ hợp carrageenan/collagen cũng như phương pháp chế tạo trong nghiên cứu này có tiềm năng chế tạo thuốc cao phân tử.

Từ các tài liệu tổng quan ở trên, có thể thấy nghiên cứu chế tạo tổ hợp carrageenan/chitosan mang lovastatin chưa được tập trung nghiên cứu. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ thành phần của carrageenan và chitosan đến đặc trưng, tính chất và khả năng giải phóng của lovastatin trong các dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người.

## **1. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu**

### **1.1. Hóa chất**

Carrageenan cung cấp bởi hãng Aladdin – Trung Quốc; lovastatin dạng bột khô ( $\geq 98\%$ ) do hãng Rhawn – Trung Quốc sản xuất. Một số hóa chất khác như ethanol, HCl, KCl, acetic acid,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , ... là các sản phẩm thương mại của Việt Nam và Trung Quốc, được dùng mà không cần tinh chế lại.

### **1.2. Các phương pháp nghiên cứu**

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được sử dụng để xác định các nhóm chức trong cấu trúc của vật liệu. Phổ FT-IR của các hợp chất sinh học CsCL được ghi lại bằng máy quang phổ Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA) và FTIR/NIR (PerkinElmer, USA). Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của mẫu được chụp trên thiết bị FESEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản). Tính chất nhiệt của vật liệu sinh học CsCL được xác định trên máy phân tích nhiệt DSC-60 (Shimadzu) trong điều kiện khí nitơ từ nhiệt độ phòng đến  $400\text{ }^\circ\text{C}$  với tốc độ gia nhiệt  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$ . Quang phổ tử ngoại (UV – Vis) được sử

dụng để xác định hàm lượng lovastatin giải phóng từ vật liệu sinh học CsCL trong các dung dịch đệm pH khác nhau. Thử nghiệm này được thực hiện trên máy quang phổ UV – vis (S80 Libra, Biochrom, Vương quốc Anh) ở phạm vi 200 – 400 nm.

### 1.3. Chế tạo vật liệu sinh học carrageenan/chitosan mang lovastatin với hàm lượng khác nhau

Các mẫu vật liệu sinh học carrageenan/chitosan/lovastatin được chế tạo bằng phương pháp dung dịch, với sự thay đổi hàm lượng lovastatin so với carrageenan và chitosan. Quy trình chế tạo vật liệu sinh học carrageenan/chitosan/lovastatin như sau: carrageenan được hòa tan trong nước cất (tỷ lệ carrageenan/nước = 1/200 (g/mL) trên máy khuấy từ. Dung dịch đun nóng đến 80°C trong 30 phút và sau đó để nguội (dung dịch A). Chitosan được hòa tan trong dung dịch axit axetic 1% ở nhiệt độ phòng trên máy khuấy từ với tỷ lệ chitosan/dung dịch axit axetic là 1/100 (g/mL) (dung dịch B). Lovastatin được hòa tan trong ethanol trên máy khuấy từ (dung dịch C). Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch C vào dung dịch A bằng buret đồng thời khuấy đồng nhất bằng máy đồng hóa (tốc độ 20000 vòng/phút) thu được dung dịch D. Dung dịch D được khuấy trên máy khuấy từ 1 giờ. Tiếp theo, dung dịch chitosan (dung dịch B) được thêm từ từ vào dung dịch D đồng thời khuấy đồng nhất bằng máy đồng hóa (tốc độ 20000 vòng/phút), hỗn hợp thu được tiếp tục khuấy trong 1 giờ trên máy khuấy từ. Hỗn hợp thu được ly tâm lấy chất rắn đổ ra đĩa pettri và đem đông khô, thu được chất bột màu trắng. Thành phần các mẫu chế tạo carrageenan/chitosan/lovastatin (CsCL) được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Kí hiệu và thành phần các mẫu carrageenan/chitosan/lovastatin (CsCL).

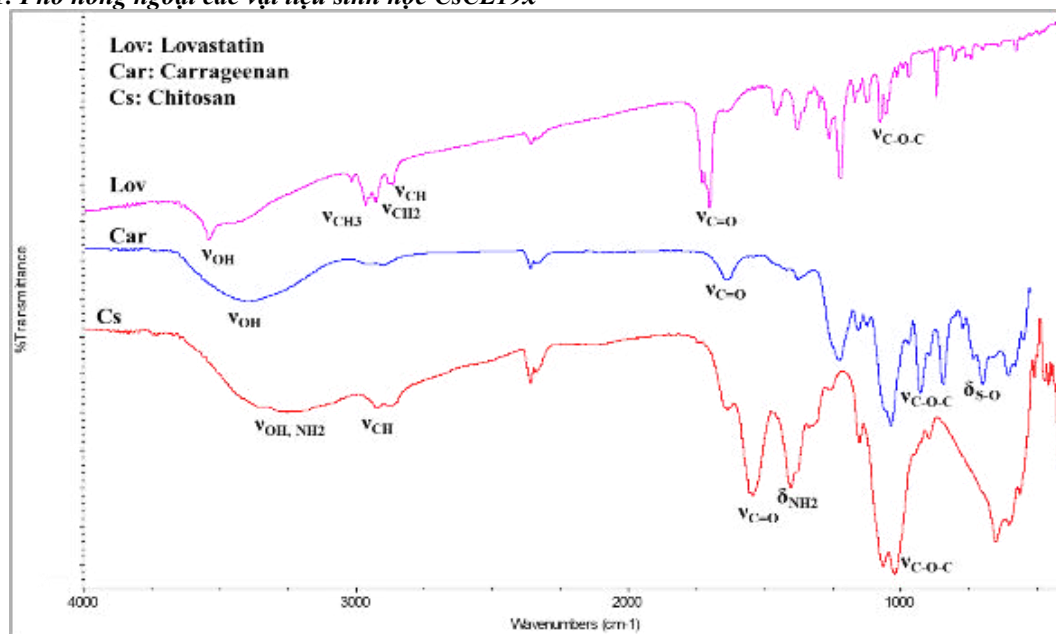
STT	Ký hiệu mẫu	Chitosan (g)	Carrageenan (g)	Lovastatin (g)
1	CsCL193	0,1	0,9	0,03
2	CsCL195	0,1	0,9	0,05
3	CsCL197	0,1	0,9	0,07
4	CsCL1910	0,1	0,9	0,1

### 1.4. Nghiên cứu giải phóng thuốc

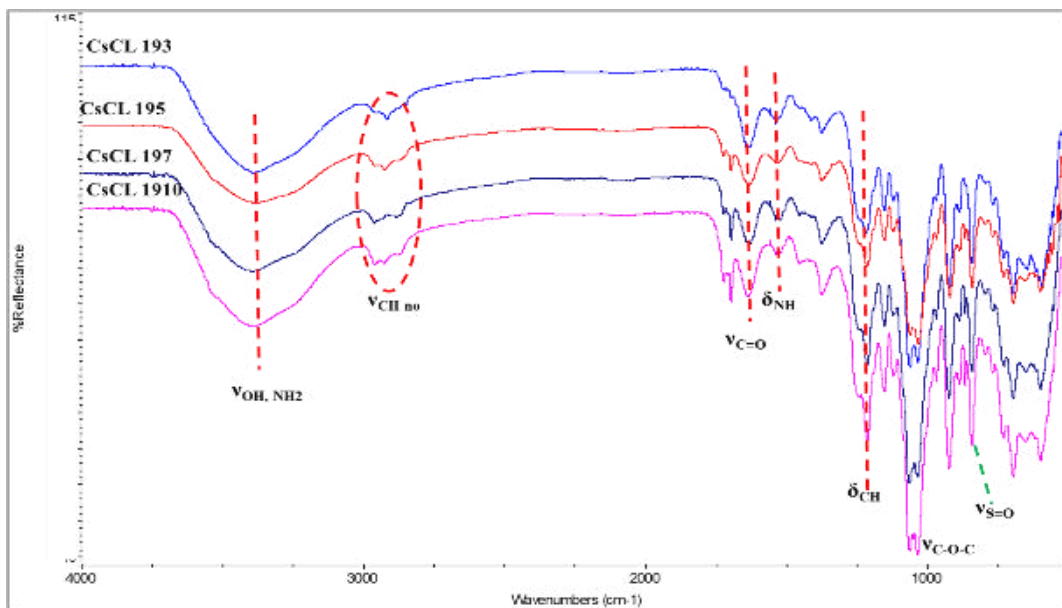
Nghiên cứu quá trình giải phóng thuốc của vật liệu sinh học CsCL trong dung dịch đệm mô phỏng dịch dạ dày (pH 2) và mô phỏng dịch ruột (pH 7,4) ở  $37 \pm 0,1$  °C. Các mẫu có khối lượng xác định được thêm vào cốc thủy tinh 300 mL chứa 200 mL dung dịch đệm pH 2 hoặc pH 7,4. Dung dịch được khuấy liên tục trong thời gian thử nghiệm. Tại mỗi khoảng thời gian, 5 mL dung dịch được rút ra và 5 mL dung dịch đệm mới được thêm vào để giữ thể tích dung dịch nghiên cứu không đổi. Hàm lượng thuốc giải phóng được theo dõi bằng máy quang phổ UV – Vis. Mỗi thí nghiệm được thực hiện trong ba lần. Dựa vào phương trình đường chuẩn của lovastatin trong dung dịch pH 2 ( $y=2598,2x - 0,1468$ ,  $R^2 = 0,9972$ ) và dung dịch có pH 7,4 ( $y=3978x - 0,1975$ ,  $R^2 = 0,9985$ ) ta tính được hàm lượng lovastatin giải phóng từ các mẫu CsCL trong các dung dịch đệm nghiên cứu.

## 2. Kết quả và thảo luận

### 2.1. Phổ hồng ngoại các vật liệu sinh học CsCL19x



Hình 1. Phổ IR của lovastatin, carrageenan và chitosan



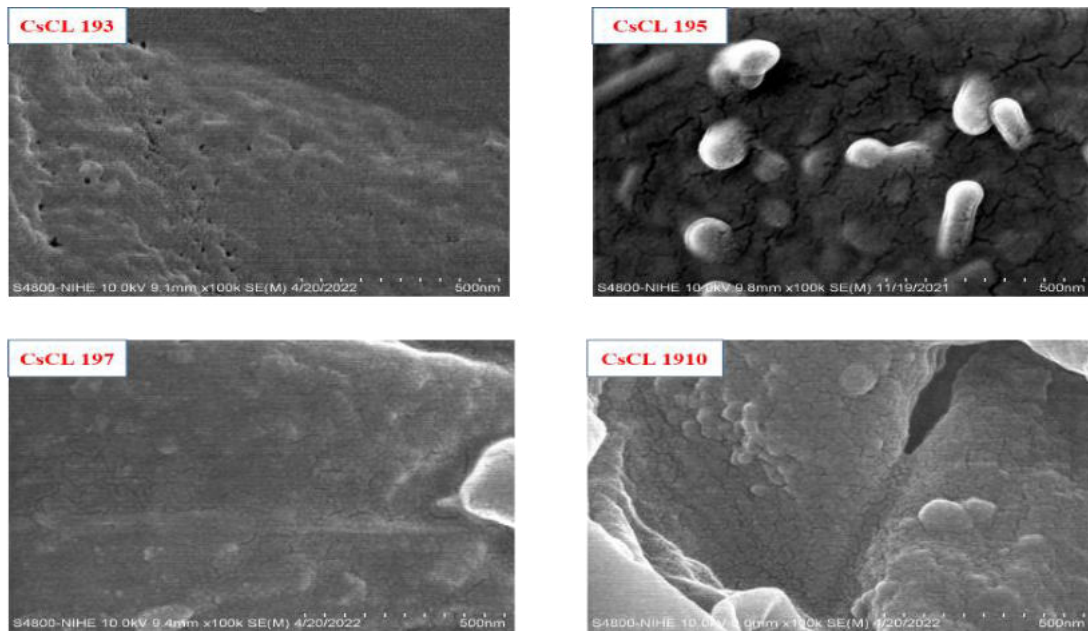
Hình 2. Phổ IR các vật liệu sinh học CsCL19x với hàm lượng Lov thay đổi

Hình 1 trình bày phổ FTIR của chitosan (Cs), carrageenan (Car) và lovastatin (Lov). Có thể thấy trên phổ FTIR của lovastatin tinh khiết, các tín hiệu hấp thụ được quy kết cho các nhóm đặc trưng trong cấu trúc. Số sóng tại  $3540\text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động kéo dài nhóm OH, tại  $1700\text{ cm}^{-1}$  là dao động kéo dài của C=O bão hòa trong vòng lacton. Tín hiệu tại  $1382\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết C–O trong cấu trúc của lovastatin. Với Car, tín hiệu dao động tại  $842\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho tín hiệu nhóm sunfat ở vị trí C4 (của vòng galactose), tín hiệu tại  $1240\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết sunfat este. Các tín hiệu ở  $3392\text{ cm}^{-1}$ ,  $1636\text{ cm}^{-1}$  và  $1373\text{ cm}^{-1}$  lần lượt được quy kết cho dao động hóa trị trong nhóm OH, C=O và C–O. Trên phổ của chitosan cũng xuất hiện đầy đủ các tín hiệu dao động đặc trưng: tín hiệu ở  $3249\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động nhóm OH và NH cũng như các liên kết hydro nội phân tử; tín hiệu tại  $2921\text{ cm}^{-1}$  và  $2952\text{ cm}^{-1}$  là dao động của liên kết C–H đối xứng và không đối xứng; dải hấp thụ ở  $1634\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm N-acetyl và liên kết C=O; dải hấp thụ ở  $1154\text{ cm}^{-1}$  là tín hiệu đặc trưng cho dao động biến dạng không đối xứng của nhóm C–O–C.

Hình 2 cho thấy khi đưa Lov vào composite chitosan/carrageenan dải hấp thụ của các nhóm và liên kết đều bị thay đổi nhưng ít. Điều này chứng tỏ các thành phần trong mẫu tổ hợp đã được liên kết với nhau nhờ liên kết yếu – liên kết hydro mà không phải là hình thành một liên kết hóa học mới, như vậy cấu trúc các thành phần không đổi từ đó không làm ảnh hưởng đến các tính chất lý – hóa của các thành phần. Các đỉnh tương ứng với pic của các nhóm đặc trưng trong Cs, Car và Lov đều xuất hiện trong phổ FTIR của các vật liệu sinh học CsCL19x. Có một sự dịch chuyển nhỏ các đỉnh tương ứng với pic của các nhóm đặc trưng trong Cs, Car và Lov của vật liệu sinh học CsCL19x so với pic đặc trưng của các nhóm chức trong Cs, Car hoặc Lov ban đầu. Sự dịch chuyển tín hiệu này có thể giải thích rằng trong vật liệu tổ hợp đã có những tương tác mạnh với nhau như: tương tác lưỡng cực giữa các nhóm  $\text{HSO}_3^-$  trong carrageenan với các nhóm  $\text{NH}_3^+$  của chitosan được proton hóa bởi acid acetic; liên kết hydro hình thành giữa các nhóm OH và  $\text{NH}_2$ . Khi thay đổi hàm lượng Lov các tín hiệu này thay đổi không đáng kể, chứng tỏ các polymer đã tương tác tốt với nhau và tương tác tốt với thuốc.

## 2.2. Hình thái cấu trúc vật liệu sinh học CsCL19x

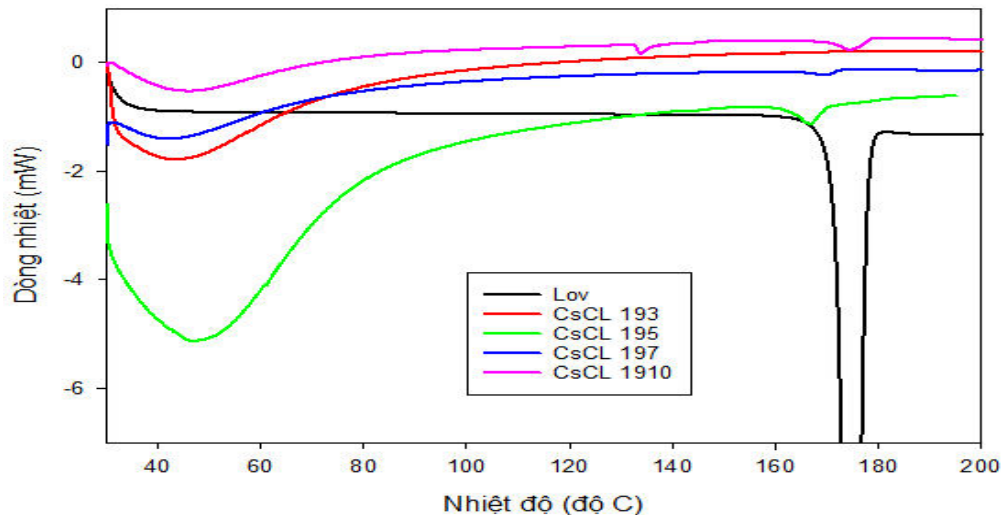
Quan sát ảnh SEM nhận thấy, hạt Lov đã được phân tán vào trong nền composite chitosan/carrageenan. Mẫu CsCL195 có các hạt phân tán đồng đều vào trong nền composite, các mẫu còn lại có xu hướng kết tụ lại với nhau tạo thành từng đám chứng tỏ nồng độ Lov cao làm ảnh hưởng đến khả năng phân tán hạt vào polymer nền. Với mẫu CsCL193 có nồng độ Lov thấp nhất tuy nhiên cấu trúc bề mặt lại có dạng xốp từ đó làm ảnh hưởng đến khả năng giữ thuốc của mẫu vật liệu. Sự kết tụ này có thể do tương tác lưỡng cực của nhóm amin được proton hóa trong chitosan với nhóm sunfat của carrageenan và các liên kết hydro giữa các nhóm amin, sunfat và nhóm OH làm cấu trúc trở lên xốp giúp các phân tử Lov chui vào trong cấu trúc hình thành liên kết hydro giữa Lov và polymer nền, kết quả là Lov được giữ lại trong cấu trúc. Ở nồng độ 3% Lov, hàm lượng thuốc thấp do vậy khả năng phân tán lấp các lỗ trống trên nền composite thấp nên mẫu có cấu trúc xốp. Với hàm lượng 7 – 10% Lov các hạt tạo liên kết hydro với polymer nền kém hơn nên dễ kết tụ lại với nhau.



Hình 3. Ảnh FESEM của mẫu vật liệu CsCL195x

### 2.3. Tính chất nhiệt vật liệu sinh học CsCL19x

Hình 4 trình bày kết quả độ bền nhiệt của các mẫu vật liệu CsCL. Trên giản đồ DSC của Lov chỉ thấy 1 pic thu nhiệt ở 173 °C ứng với nhiệt độ nóng chảy của Lov. Khi đưa Lov vào nền composite carrageenan/chitosan xuất hiện thêm pic thu nhiệt ở khoảng 40 – 55 °C ứng với sự dehydrat hóa của các nhóm ưa nước trong chitosan. Trong các mẫu có thể thấy sự dehydrat hóa của mẫu CsCL195 là cao hơn cả do vậy mẫu CsCL có tính bền nhiệt hơn, điều này có thể do các hạt Lov phân tán đồng đều vào composite làm tăng độ bền nhiệt của mẫu. Điều này chứng tỏ khi đưa Lov vào làm bền hệ composite do hình thành thêm các liên kết hydro giữa các thành phần trong mẫu. Đồng thời nhiệt độ nóng chảy của Lov cũng giảm xuống từ 2 – 4 °C. Cấu trúc xốp của nền polymer làm phân tán hạt Lov về kích thước nhỏ hơn làm giảm độ kết tinh dẫn đến các hạt hạ nhiệt độ nóng chảy của Lov trong mẫu xuống.

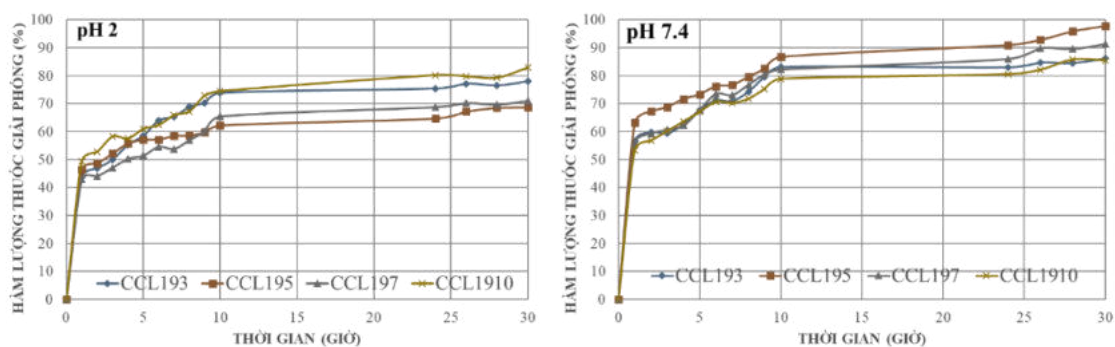


Hình 4. Giản đồ nhiệt DSC của mẫu vật liệu CsCL 195x

### 2.4. Quá trình giải phóng lovastatin từ vật liệu sinh học CsCL trong pH khác nhau

Hình 5 mô tả sự giải phóng thuốc lovastatin từ vật liệu tổng hợp ở pH 2 và pH 7,4. pH dung dịch và hàm lượng Lov cũng có ảnh hưởng quá trình giải phóng lovastatin từ vật liệu tổng hợp. Ở pH 2 chitosan được proton hóa nhóm amin làm tăng khả năng tan của chitosan, đồng thời H<sup>+</sup> cũng tấn công làm yếu liên kết giữa chitosan và carrageenan làm lỏng lẻo liên kết và các dễ giải phóng các hạt lovastatin. Hàm lượng Lov cũng ảnh hưởng đến khả năng giải phóng của Lov, mẫu CsCL193 có hàm lượng thấp, cấu trúc xốp nên dễ giải phóng hơn. Mẫu CsCL1910 có hàm lượng Lov cao nên cũng dễ giải phóng do thuốc tập trung trên bề

mặt vật liệu nên giải phóng tốt. Tuy nhiên, các mẫu cũng không có quy luật nhất định. Từ kết quả giải phóng thuốc cho thấy mẫu CsCL195 là tỷ lệ mẫu thích hợp do Lov giải phóng chậm trong pH 2 nên được bảo vệ tốt hơn ở dạ dày, ở pH 7,4 (pH ruột) lại giải phóng tốt thuận lợi cho quá trình hấp thu vào máu.



Hình 5. Đồ thị giải phóng Lov từ vật liệu tổ hợp CsCL19x trong các dung dịch khác nhau

#### 4. Kết luận

Vật liệu sinh học CsCL19x được chế tạo thành công bằng phương pháp dung dịch. Thêm Lov vào tổ hợp chitosan/carrageenan làm bền hóa polymer nền. Các thành phần của vật liệu tương tác với nhau nhờ các tương tác yếu mà không làm thay đổi bản chất hóa học của chúng. Hàm lượng Lov cũng cho thấy sự ảnh hưởng nhất định đến vật liệu sinh học CsCL19x, hàm lượng lớn có xu hướng kết tụ lại với nhau và tập hợp trên bề mặt vật liệu. Đánh giá quá trình giải phóng Lov từ mẫu vật liệu tổ hợp CsCL19x cho thấy mẫu tổ hợp CsCL195 cho kết quả tốt nhất: giải phóng chậm ở pH 2 và nhanh ở pH 7,4 nơi mà thuốc hấp thu chủ yếu qua tế bào niêm mạc ruột vào máu làm tăng hiệu quả điều trị bệnh.

#### Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành bởi sự tài trợ của trường Đại học Mở - Địa chất. Mã số T 22-19

#### Tài liệu tham khảo

- Kelly A. Langert, Bruktawit Goshu, Evan B., Stubbs Jr., 2017. *Attenuation of Experimental Autoimmune Neuritis with Locally Administered Lovastatin Encapsulating PLGA Nanoparticles*. J Neurochem.; 140 (2), 334-346.
- Hamed Nosrati, Niussha Alimohammadi, Hamidreza Kheiri Manjili, Hossein Danafar, 2018, *Cytotoxic activity and kinetic release study of lovastatin-loaded pH sensitive polymersomes*. Pharmaceutical Chemistry Journal 52 (8): 721-729.
- Lam Dai Tran, Nhung My T. Hoang, Trang Thu Mai, Hoang Vinh Tran, Ngoan Thi Nguyen, Thanh Dang Tran, Manh Hung Do, Qui Thi Nguyen, Dien Gia Pham, Thu Phuong Ha, Hong Van Le, Phuc Xuan Nguyen, 2010. *Nanosized magnetofluorescent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-curcumin conjugate for multimodal monitoring and drug targeting*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 371 (1-3): 104-112.
- Ngoc Quyen Tran, Cuu Khoa Nguyen, K. D. Park, 2011. *In situ forming chitosan - based hydrogels as biomaterials for regenerative medicine*. Proceedings of the second Vietnam-Korea Conference on Materials and Applied Chemistry: 112-113.
- Nguyen Thi Phuong, Nguyen Thuy Chinh, Vu Quoc Manh, Thai Hoang, Vu Quoc Trung, 2020. *Some characteristics and allopurinol release of carrageenan/allopurinol films using polyethylene oxide as a dispersion aid agent*. Vietnam Journal of Science and Technology, 58 (2): 219-227.
- Nguyen Thuy Chinh, Nguyen Thi Thu Trang, Nguyen Vu Giang, Dinh Thi Mai Thanh, To Thi Xuan Hang, Nguyen Quang Tung, Chu Quang Truyen, Pham Minh Quan, Pham Quoc Long, Thai Hoang, 2016. *In vitro nifedipine release from poly(lactic acid)/chitosan nanoparticles loaded with nifedipine*. Journal of Applied Polymer Science, 133 (16): 43330.
- Quoc Manh Vu, Thuy Chinh Nguyen, Duong My Ngoc Dam, Quoc Trung Vu, Trong Lu Le, Tran Dung Hoang, Thi Kim Ngan Tran, Tuan Anh Nguyen, Phi Hung Nguyen, Hoang Thai, 2021. *A Novel Method for Preparation of Carrageenan/Fish Scale Collagen/Allopurinol Biocomposite Film*. International Journal of Polymer Science, Article ID 9960233, 10 pages.
- Suhair S. Al-Nimry, Mai S. Khanfar, 2016. *Preparation and characterization of lovastatin polymeric microparticles by coacervation-phase separation method for dissolution enhancement*. Journal of applied polymer, 133: 43277-43286.
- V. Nagalakshmi and S. Pai J. 1997. *Immobilisation of penicillin acylase producing E. coli cells with κ-carrageenan*. Indian Journal of Microbiology, 37: 17-20.



Tran Thi Mai, Nguyen Thuy Chinh, Vu Quoc Manh, Nguyen Thi Thu Trang, Tran Do Mai Trang, Vu Quoc Trung, Ha Van Hang, Thai Hoang, 2019. *Effect of fish scale collagen on some characteristics and drug release of carrageenan/collagen/allopurinol film*. Vietnam Journal of Science and Technology, 57 (3B): 1-8

Zhao ZJ, Pan YZ, Liu QJ, Li XH, 2013. *Exposure assessment of lovastatin in Pu-erh tea*. International Journal of Food Microbiology, 164 (1): 26 - 31.

## ABSTRACT

### Study on the effect of lovastatin on the release of lovastatin from chitosan/carrageenan composite materials

Nguyen Thi Kim Thoa<sup>1</sup>, Vu Quoc Manh<sup>2</sup>, Ha Manh Hung<sup>1,\*</sup>, Vo Thi Hanh<sup>1</sup>, Vu Quoc Trung<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup> Thanh Do University, QL32, Lai Xa, Tu Liem, Ha Noi

<sup>3</sup> Hanoi National University of Education

The chitosan/carrageenan/lovastatin biomaterials were made using a solution method with a variable concentration of lovastatin and a fixed 1:9 chitosan/carrageenan content (m/m). The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) show that the material's components have a stable chemical structure, have been dispersed into each other, and are stabilized by hydrogen bonding and dipole interactions. The thermal stability of polymers should be increased, Lov particles are dispersed into the polymer matrix to reduce the melting point. The ability to release Lov in pH 2 and pH 7.4 for gastric and intestinal juices was affected by Lov content, respectively. The results obtained from the biological material sample CsCL195 are the best evaluated; The most thermostable polymer matrix, with a heat of decomposition of 52.3°C; evenly dispersed particles; poor drug release at pH 2 (gastric juice) and good release at pH 7.4 (intestinal fluid) facilitate drug absorption through intestinal mucosal cells into the blood, increasing the effectiveness of blood cholesterol treatment.

*Keywords:* Lovastatin, chitosan/carrageenan composite materials, CsCL biomaterial.

## Kết quả nghiên cứu thành phần hóa học và đánh giá hoạt tính hạ đường huyết của loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa*

Vũ Kim Thư\*, Công Tiên Dũng, Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Thị Kim Thoa,  
Đỗ Thị Hải, Trương Thị Thanh Thủy  
*Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất*

### TÓM TẮT

Sử dụng phối hợp các phương pháp sắc ký, phân tích dữ liệu đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR, phổ khối lượng phân giải cao HR-ESI-MS đã phân lập và xác định được cấu trúc hóa học của 20 hợp chất từ loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa*, gồm 8 hợp chất iridoid glycoside, 9 hợp chất phenylpropanoid glycoside, 2 hợp chất lignan và 1 chất terpene glycoside. Kết quả thử nghiệm hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase cho thấy các hợp chất phenylpropanoid glycoside có hoạt tính ức chế enzym  $\alpha$ -glucosidase tốt hơn hẳn các hợp chất iridoid glycoside. Kết quả thử hoạt tính hạ đường huyết *in vivo* trên mô hình chuột nhất trắng thuần chủng BALB/c của chế phẩm cao chiết Địa hoàng được đã có tác dụng làm giảm lượng đường huyết trong máu của chuột. Đã sử dụng phương pháp HPLC xác định hàm lượng 2 hợp chất phenylpropanoid glycoside Acteoside và Jionoside B1. Kết quả nghiên cứu thể hiện triển vọng về khả năng ứng dụng loài Địa hoàng trong việc tạo ra dược phẩm có tác dụng hỗ trợ điều trị bệnh tiểu đường.

*Từ khóa:* Địa hoàng, *Rehmannia glutinosa*, hạ đường huyết

### 1. Đặt vấn đề

Loài Địa hoàng (*Rehmannia glutinosa*) là loài cây thảo, sống lâu năm, có nguồn gốc từ vùng ôn đới ẩm ở Trung Quốc. Địa hoàng là cây thuốc quý cho 2 vị thuốc: Sinh địa (tức là củ Địa hoàng còn sống) và Thục địa (tức là củ Địa hoàng đã được nấu chín). Cả hai vị thuốc Sinh địa và Thục địa đều là một trong những thành phần đầu của vị thuốc Bắc. Địa hoàng tươi có vị ngọt, đắng, tính hàn, có tác dụng thanh nhiệt, mát máu. Sinh Địa hoàng (củ Địa hoàng khô) có vị ngọt, tính hàn, có tác dụng tư âm dưỡng huyết. Thục Địa hoàng có vị ngọt, mùi thơm, tính hơi ôn, có tác dụng nuôi thận, dưỡng âm, bổ huyết, làm đen râu tóc. Địa hoàng đã được sử dụng trong các bài thuốc giảm đường huyết, tác dụng cầm máu, lợi tiểu, kháng sinh (Võ Văn Chi, 2018). Địa hoàng đã được sử dụng như là một loại thảo dược trong các bài thuốc dân gian để chữa đái tháo đường, suy nhược cơ thể, suy nhược thần kinh, tăng huyết áp, xơ cứng động mạch, chữa viêm thanh quản, viêm bàng quan mạn tính, chữa sốt rét, kinh nguyệt không đều, rong huyết, ho khan, lao phổi, chữa chứng âm hư, tinh huyết suy kém, ... (Đỗ Huy Bích, 2004). Bài báo này đăng tải kết quả nghiên cứu về thành phần hóa học và đánh giá hoạt tính hạ đường huyết của loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa*.

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Mẫu nghiên cứu

Rễ củ loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa* (Gaertn.) DC. được thu hái tại Việt Trì, Phú Thọ vào tháng 3 năm 2020 và được giám định bởi Tiến sĩ Nguyễn Thế Cường, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Tiêu bản mẫu (kí hiệu RG2003) được lưu trữ tại Trường Đại học Mở - Địa chất.



Hình 1. Mẫu rễ củ loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa* (Gaertn.) DC

\* Tác giả liên hệ

Email: vukimthu@humg.edu.vn

## 2.2. Phương pháp tách chiết, phân lập chất

Sắc ký lớp mỏng (TLC) được thực hiện trên bản mỏng trắng sẵn DC-Alufolien 60 F254 và RP18 F254s (Merck-Đức). Các vết chất được phát hiện bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 và 365 nm hoặc dùng thuốc thử là dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% phun đều lên bản mỏng rồi sấy ở nhiệt độ cao cho đến khi hiện màu. Sắc ký cột (CC) được tiến hành với chất hấp phụ pha thường (Silica gel 240-430 mesh, Merck) hoặc pha đảo (ODS-60-14/63, Fujisilisa-Nhật Bản). Nhựa trao đổi ion Diaion HP-20 (Mitsubishi Chem. Ind. Co., Ltd.).

## 2.3. Các phương pháp phổ xác định cấu trúc hóa học các hợp chất

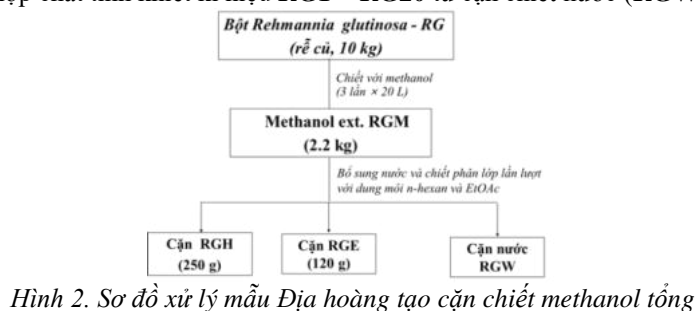
Phổ khối lượng phun mù điện ESI-MS được đo trên máy Agilent 1100 LC-MSD Trap, phổ khối lượng phân giải cao HR-ESI-MS đo trên máy Agilent Accurate mass 6530 QTOF LC/MS tại Viện Hóa sinh biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR đo trên máy Bruker AM500 FT-NMR của Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## 2.4. Phương pháp thử hoạt tính

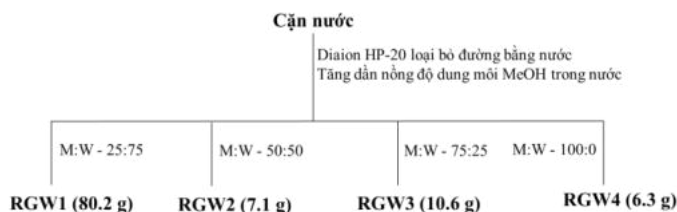
Hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase của các hợp chất được thực hiện theo phương pháp của Telagari M và cộng sự (M. Telagari, 2015), đánh giá hoạt tính hạ đường huyết *in vivo* trên chuột được tiến hành theo phương pháp của J. E. Okokon (Okonkon JE, 2006) và G. Sivalingam (Sivalingam G, 2013) tại Viện Công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## 3. Kết quả và thảo luận

Mẫu rễ củ loài Địa hoàng sau khi xử lý, sấy khô, nghiền nhỏ thu được 10 kg bột. Sử dụng phối hợp các phương pháp chiết, sắc ký cột silica gel pha thường, pha đảo, bản mỏng với các hệ dung môi thích hợp đã phân lập được 20 hợp chất tinh khiết kí hiệu **RG1** ÷ **RG20** từ cặn chiết nước (**RGW**) của loài Địa hoàng.

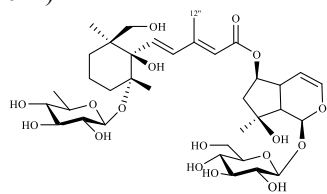


Hình 2. Sơ đồ xử lý mẫu Địa hoàng tạo cặn chiết methanol tổng

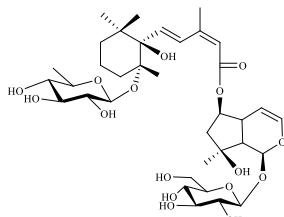


Hình 3. Sơ đồ chạy diaion cặn nước của loài Địa hoàng

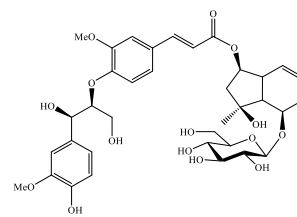
Phối hợp phân tích các số liệu đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1 chiều, 2 chiều (1D và 2D-NMR), phổ khối HR-ESI-MS, ESI-MS kết hợp so sánh với số liệu chất tham khảo đã xác định được cấu trúc hóa học của 20 hợp chất phân lập được, trong đó có 8 hợp chất iridoid glycoside (**RG1** ÷ **RG7**, **RG18**), 9 hợp chất phenylpropanoid glycoside (**RG8** ÷ **RG16**), 2 hợp chất lignan (**RG17**, **RG19**) và 1 chất terpene glycoside (**RG20**). Bốn hợp chất mới lần đầu tiên được xác định cấu trúc hóa học là **RG1** ÷ **RG4** (Lê Thị Huyền, 2022; Vu Kim Thu, Nguyen Thi Kim Thoa, 2021; Vu Kim Thu, Nguyen Thi Dung, 2021; Vũ Kim Thu, 2022).



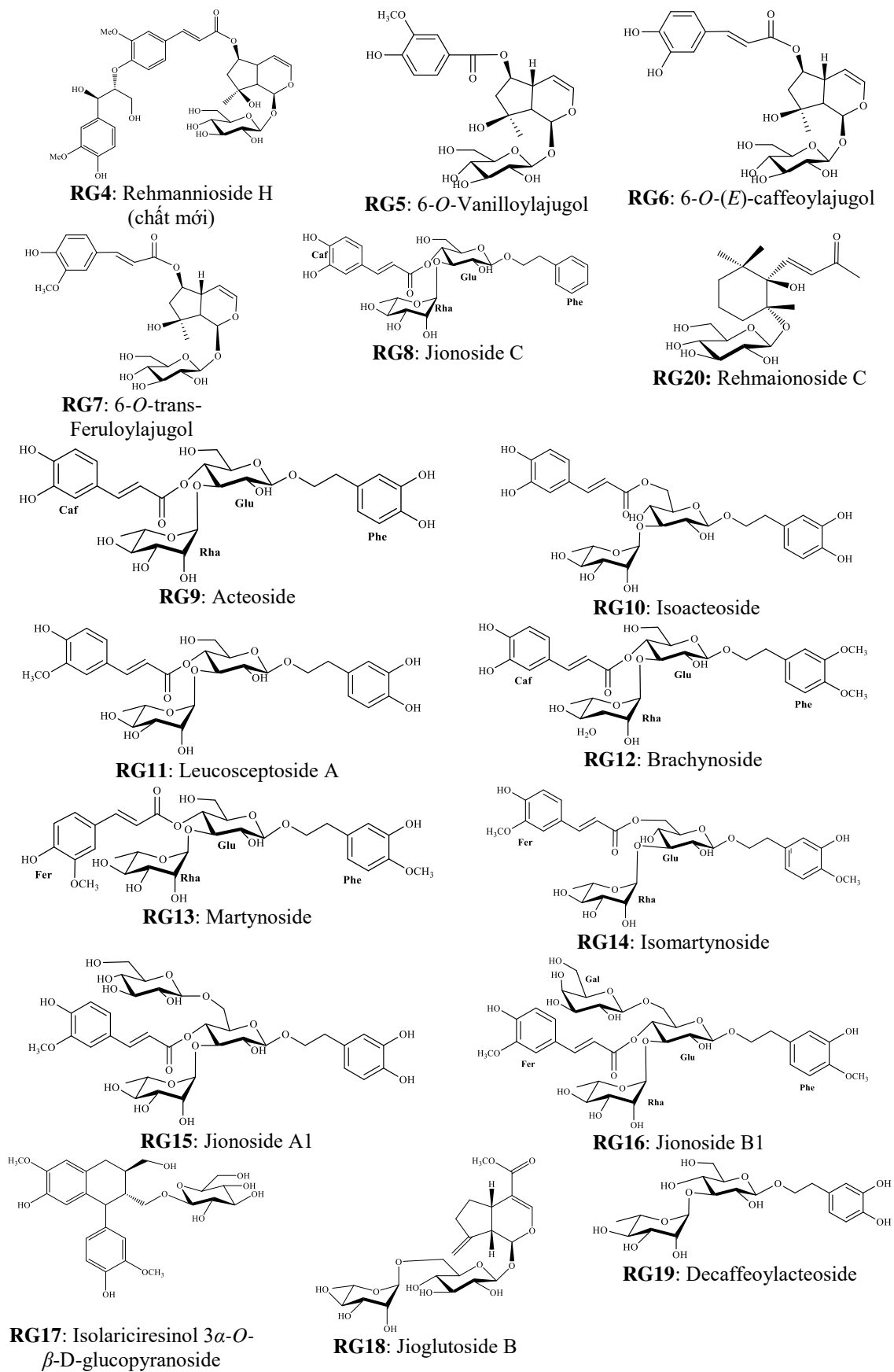
**RG1:** Rehmatinoside E  
(chất mới)



**RG2:** Rehmatinoside F  
(chất mới)



**RG3:** Rehmannioside G  
(chất mới)



Hình 4. Cấu trúc hóa học và tên gọi của 20 hợp chất phân lập từ loài Địa hoàng

Kết quả nghiên cứu cho thấy thành phần hóa học chính của loài Địa hoàng *R. glutinosa* là các hợp chất iridoid glycoside và phenylpropanoid glycoside, điều này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu công bố trước đó.

Một trong những phương pháp điều trị tiểu đường là làm giảm lượng đường huyết bằng cách ức chế các enzyme đóng vai trò thủy phân carbohydrate như  $\alpha$ -glucosidase (H.H. Tran, 2014). Do vậy, các hợp chất được phân lập từ loài Địa hoàng đã được thử nghiệm hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase. Kết quả có 5 trong số 9 hợp chất phenylpropanoid glycoside là **RG9**, **RG11**, **RG12**, **RG15** và **RG16** thể hiện khả năng ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase khá tốt so với đối chứng dương là thuốc chữa tiểu đường Acarbose với giá trị  $IC_{50}$  từ  $261,40 \div 408,74 \mu M$ , những hợp chất khác chưa thể hiện hoạt tính ở các nồng độ nghiên cứu. Như vậy, các hợp chất phenylpropanoid glycoside có hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase tốt hơn hẳn các hợp chất iridoid glycoside (Vu Kim Thu, 2021; Vũ Kim Thu, 2022).

Căn cứ vào kết quả thử nghiệm *in vitro* hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase của dịch chiết methanol tổng, cặn chiết ba phân đoạn hexan, ethylacetate và nước đồng thời dựa vào kết quả khảo sát phân lập các hợp chất tinh khiết chúng tôi đã lựa chọn phân đoạn **RGW** tạo chế phẩm để nghiên cứu tác dụng hạ đường huyết *in vivo* trên mô hình động vật thực nghiệm chuột nhắt trắng thuần chủng BALB/c bị gây tăng đường huyết do tổn thương tụy gây ra bởi hóa chất Alloxan monohydrate, so sánh với chuột đối chứng sử dụng thuốc điều trị tiểu đường Metformin.

Bảng 1. Nồng độ đường huyết trong máu chuột trước và sau thí nghiệm

Lô thí nghiệm	Mức đường huyết trong máu (mmol/L)	
	Sau 3 ngày (b)	Sau 10 ngày (c)
Lô đối chứng bệnh lý (1) (Nước cất)	22,28 ± 1,54	17,78 ± 3,78 $p_{1c-1b} < 0,05$
Lô đối chứng tham khảo (2) (Metformin: 100 mg/kg /ngày)	22,16 ± 2,02	10,18 ± 2,91 $p_{2c-2b} < 0,05, p_{2c-1c} < 0,05$
Lô thử nghiệm <b>RGW</b> (3) ( <b>RGW</b> : 500 mg/kg/ngày)	22,10 ± 1,69	15,00 ± 3,33 $p_{3c-3b} < 0,05, p_{3c-1c} < 0,05, p_{3c-2c} < 0,05$

Kết quả chế phẩm **RGW** đã có tác động tích cực đến việc cải thiện cả về thể trọng và hạ mức đường huyết trên chuột thực nghiệm tăng đường huyết bằng Alloxan monohydrate. Tuy nhiên, sự can thiệp hạ đường huyết trên chuột thực nghiệm của chế phẩm **RGW** chưa hiệu quả bằng thuốc điều trị tiểu đường Metformin.

Dựa vào khối lượng chất thu được lớn hơn khi phân lập các hợp chất chúng tôi đã sử dụng phương pháp HPLC để xác định hàm lượng 2 hợp chất Acteoside (**RG9**) và Jionoside B1 (**RG16**).

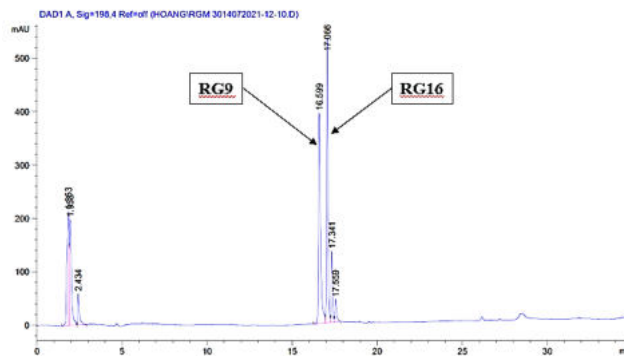
Tiến hành thực nghiệm khảo sát bước sóng detector DAD của phổ UV 2 mẫu chất tham chiếu cho thấy đều có bước sóng hấp thụ cực đại tại 198 nm. Hệ dung môi được lựa chọn gồm acetonitrile – nước. Khảo sát xác thời gian lưu của **GR9** và **GR16** lần lượt là  $16,5 \div 16,6$  phút và  $17,0 \div 17,1$  phút. Chạy HPLC theo quy trình đã thiết lập, tín hiệu các chất được đo ở bước sóng hấp thụ cực đại đã xác định (198 nm). Lập đồ thị sự phụ thuộc diện tích pic và nồng độ chất thu được.

Bảng 2. Kết quả phương trình định lượng của hai hợp chất

TT	Ký hiệu chất	Phương trình đường chuẩn	R <sup>2</sup>
1	<b>RG9</b>	$Y = 4,4728X + 374,6$	0,9971
2	<b>RG16</b>	$Y = 4,3326X - 272,55$	0,9960

(X: nồng độ chất -  $\mu g/mL$ ; Y: diện tích pic)

Phơi khô, nghiền nhỏ mẫu Địa hoàng (*Rehmannia glutinosa*). Lấy 50,0 g (RG) mẫu ngâm với methanol, siêu âm (2 lần x 0,3 L). Dịch chiết methanol sau đó được cô cạn dưới áp suất giảm thu được cặn chiết methanol (**RGM**) 13,815 g tương ứng với hiệu suất chiết là 27,63%.



Hình 5. Giảm đồ HPLC của cặn chiết methanol (**RGM**) ở bước sóng 198 nm

Từ phương trình đường chuẩn, tính được giá trị nồng độ chất tham chiếu, xử lý số liệu thu được kết quả hàm lượng các hợp chất **RG9**, **RG16** trong căn chiết RGM lần lượt là 2,12% và 2,39%, quy hàm lượng trong mẫu rễ củ Địa hoàng lần lượt là 0,59 và 0,66%.

Như vậy, hai hợp chất **RG9** và **RG16** vừa là thành phần chính vừa thể hiện hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase tốt do đó thể hiện triển vọng về khả năng ứng dụng của loài Địa hoàng trong tạo ra sản phẩm được dụng có tác dụng hỗ trợ điều trị bệnh tiểu đường.

#### 4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu về thành phần hóa học loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa* đã phân lập và xác định được cấu trúc hóa học của 20 hợp chất, gồm 8 hợp chất iridoid glycoside, 9 hợp chất phenylpropanoid glycoside, 2 hợp chất lignan và 1 chất terpene glycoside. Kết quả thử nghiệm hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase cho thấy các hợp chất phenylpropanoid glycoside có hoạt tính ức chế enzym  $\alpha$ -glucosidase tốt hơn hẳn các hợp chất iridoid glycoside. Kết quả thử hoạt tính hạ đường huyết *in vivo* trên mô hình chuột nhất trắng của chế phẩm cao chiết Địa hoàng đã có tác dụng làm giảm lượng đường huyết trong máu của chuột. Đã sử dụng phương pháp HPLC xác định hàm lượng 2 hợp chất phenylpropanoid glycoside Acteoside và Jionoside B1 lần lượt là 2,12% và 2,39% trong căn chiết methanol tổng, tương ứng với 0,59% và 0,66% trong mẫu rễ củ Địa hoàng. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học ban đầu về triển vọng và khả năng ứng dụng loài Địa hoàng trong việc tạo ra dược phẩm có tác dụng hỗ trợ điều trị bệnh tiểu đường.

#### Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Bộ Giáo dục và Đào tạo cho nghiên cứu đề tài mã số B2020-MDA-09.

#### Tài liệu tham khảo

- Đỗ Huy Bích, nnk. ..., 2004. *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam*. Tập I, NXB KHKT.
- H.H. Tran, M.C. Nguyen, H.T. Le, T.L. Nguyen, T.B. Pham, V.M. Chau, H.N. Nguyen, T.D. Nguyen, 2014. *Inhibitors of  $\alpha$ -glucosidase and  $\alpha$ -amylase from *Cyperus rotundus**. Pharm Biol, 52: 74-7.
- Lê Thị Huyền, Vũ Kim Thu, 2022. *Các hợp chất iridoid glycoside từ thân rễ loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa**. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 27(2): 136-142.
- M. Telagari, K. Hullatti, 2015. *In-vitro  $\alpha$ -amylase and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory activity of *Adiantum caudatum* Linn. and *Celosia argentea* Linn. extracts and fractions*. Indian J Pharmacol, 47: 425-429.
- Okonkon JE, Basse AL, Obot J, 2006. *Antidiabetic activity of ethanolic leaf extract of *Croton zambesicus* Muell.(thunder plant) in alloxan diabetic rats*. Complementary and Alternative Medicines, Jan 12; 3(2):21-26.
- Sivalingam G, Sriram N, 2013. *Anti-diabetic activity of *Ribes nigrum* fruit extract in alloxan induced diabetic rats*. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. Mar 1, 4(3): 1196.
- Võ Văn Chi, 2018. *Từ điển cây thuốc Việt Nam*. Tập 1, NXB y học.
- Vũ Kim Thu, Nguyễn Thị Kim Thoa, Nguyễn Thị Thu Hiền, Đan Thị Thủy Hằng, Phan Văn Kiem, 2021. *Iridoid glycosides link with phenylpropanoids from *Rehmannia glutinosa**. Natural Product Research, <https://doi.org/10.1080/14786419.2021.1931189>.
- Vũ Kim Thu, Nguyễn Thị Dung, Yohan Seo, Wan Namkung, Seung Hyun Kim, Phan Văn Kiem, Đan Thị Thủy Hằng, Công Tiên Dung, 2021. *Two new iridoid-sesquiterpene conjugates from *Rehmannia glutinosa**. Phytochemistry Letters, 43: 208-211
- Vũ Kim Thu, Đỗ Thị Hải, Lê Thị Huyền, 2022. *Các hợp chất phenylpropanoid glycoside từ rễ củ loài Địa hoàng *Rehmannia glutinosa* và hoạt tính ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase*. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 27(2): 76-82.

### ABSTRACT

## The research results on chemical components and evaluation of hypoglycemic activity of tuberous roots of *Rehmannia glutinosa*

Vũ Kim Thu\*, Công Tiên Dung, Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Thị Kim Thoa,  
Đỗ Thị Hải, Trương Thị Thanh Thủy  
*The Basic Sciences Faculty, Hanoi University of Mining and Geology*

Using combination of chromatographic methods, NMR data analysis, and HR-ESI-MS spectroscopy, 20 compounds from *Rehmannia glutinosa* were isolated and determined the chemical structures,

including 8 iridoid glycosides, 9 phenylpropanoid glycosides, 2 lignans, and 1 terpene glycoside compounds. The results of *in vitro* test on  $\alpha$ -glucosidase enzyme inhibitory activity showed that phenylpropanoid glycoside compounds got stronger inhibitory than iridoid glycoside compounds. The results of *in vivo* hypoglycemic activity test on the model BALB/c white mice of **RGW** extract reduced the glucose levels in blood of mice. HPLC method determined the amount of 2 phenylpropanoid glycoside compounds (Acteoside and Jionoside B1). The research results is the scientific for the application of *Rehmannia glutinosa* in making a pharmaceutical product that support the treatment of diabetes.

*Keywords:* *Rehmannia glutinosa*, hypoglycemic activity, diabete

## Các hợp chất phenolic phân lập từ loài Sóc xéo *Glochidion obliquum* Decne

Vũ Kim Thu\*, Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Thị Kim Thoa  
Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất

### TÓM TẮT

Sử dụng phối hợp các phương pháp sắc ký đã phân lập được 04 hợp chất phenolic từ cành lá loài Sóc xéo *Glochidion obliquum* Decne., đó là Vanillin (1), Leonuriside A (2), Methyl gallate (3) và (1'R, 2'R)-Guaiacyl glycerol (4). Cấu trúc hóa học của chúng được xác định bằng dữ liệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR, ESI-MS và so sánh với số liệu của các chất tham khảo.

Từ khóa: phenolic, *Glochidion obliquum*, Sóc xéo

### 1. Đặt vấn đề

*Glochidion* là một chi lớn của họ thầu dầu Euphorbiaceae, bao gồm hơn 250 loài trên thế giới. Loài Sóc xéo có tên khoa học là *Glochidion Obliquum* Decne là cây bụi nhỏ được phân bố ở Ấn Độ, Malaysia, Indonesia và Campuchia. Ở Việt Nam, loài Sóc xéo phân bố ở các tỉnh Lạng Sơn, Phú Thọ, Vĩnh Phúc, Tây Ninh, Đồng Nai, Kiên Giang. Lá của cây Sóc xéo đã được sử dụng trong y học dân gian để điều trị bệnh sốt rét (Võ Văn Chi, 2012). Những công bố trước đây của chúng tôi về thành phần hóa học của loài *Glochidion Obliquum* bao gồm triterpene, flavonoid và lignan (Vu Kim Thu, 2016; Vu Kim Thu, 2016; Vu Kim Thu, 2015). Phenolic là những hợp chất gồm vòng thơm liên kết trực tiếp với một, hoặc nhiều nhóm hydroxyl. Các hợp chất phenolic có đặc tính quan trọng là khả năng chống oxy hóa (Ana-Maria Chiorcea-Paquim, 2020). Trong bài báo này chúng tôi tiếp tục thông báo kết quả phân lập và xác định cấu trúc hóa học của 04 hợp chất phenolic từ cành lá loài Sóc xéo *Glochidion obliquum* Decne., đó là Vanillin (1), Leonuriside A (2), Methyl gallate (3) và (1'R, 2'R)-Guaiacyl glycerol (4).

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Mẫu nghiên cứu

Mẫu cành lá của loài Sóc xéo *Glochidion obliquum* Decne. được thu hái tại Phúc Yên, Vĩnh Phúc vào tháng 12 năm 2012. Mẫu được giám định bởi Tiến sĩ Nguyễn Thế Cường, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu tiêu bản có kí hiệu GO1212 được lưu giữ tại Viện Hóa sinh biển, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 1. Mẫu cành lá của loài Sóc xéo *Glochidion obliquum* Decne

#### 2.2. Phương pháp tách chiết

Sắc ký lớp mỏng (TLC) được thực hiện trên bản mỏng tráng sẵn DC-Alufolien 60 F254 và RP18 F254s (Merck-Đức). Các vết chất được phát hiện bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 và 365 nm hoặc dùng thuốc thử là dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% phun đều lên bản mỏng rồi sấy ở nhiệt độ cao cho đến khi hiện màu.

\* Tác giả liên hệ

Email: vukimthu@humg.edu.vn



Sắc ký cột (CC) được tiến hành với chất hấp phụ pha thường (Silica gel 240-430 mesh, Merck) hoặc pha đảo (ODS-60-14/63, Fujisilisa-Nhật Bản). Nhựa trao đổi ion Diaion HP-20 (Misubishi Chem. Ind. Co., Ltd.).

### 2.3. Các phương pháp phổ

Phổ NMR được đo bằng máy quang phổ Bruker AM500 FT-NMR (500 MHz cho  $^1\text{H-NMR}$  và 125 MHz cho  $^{13}\text{C-NMR}$ ). Phổ ESI-MS được ghi trên máy LC-MS-QTOF của Viện Hóa học.

### 2.4. Phân lập các hợp chất

Mẫu cành lá khô của loài Sóc xéo được tán thành bột (4,2 kg) và chiết ba lần bằng methanol nóng ( $50^\circ\text{C}$ ) cô quay thu được dịch chiết methanol tổng GOM (210,3 g). GOM được hòa tan trong nước rồi chiết lần lượt bằng n-hexan, dichloromethane và ethylacetate thu được 4 cặn chiết tương ứng: n-hexan (87,2 g, GOH), dichloromethane (55,0 g, GOD), ethylacetate (12,0 g, GOE) và cặn nước (35,5 g, GOW).

Cặn nước được chạy qua cột Diaion và được rửa giải bằng gradient hệ dung môi MeOH/nước : 25/75  $\rightarrow$  100/0 (v/v) thu được 4 phân đoạn là GOW1 (3,34 g), GOW2 (13,5 g), GOW3 (10,7 g) và GOW4 (3,7 g). Phân đoạn GOW1 (3,34 g) được phân tách trên cột silica gel pha đảo với hệ dung môi acetone/nước : 1/2 (v/v) thu được 3 phân đoạn GOW1A (1,25 g), GOW1B (1,35 g) và GOW1C (1,05 g).

Phân tách phân đoạn GOW1A (1,25 g) trên cột silica gel pha thường với hệ dung môi rửa giải  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  : 5/1 (v/v) thu được hai phân đoạn nhỏ hơn GOW1A1 và GOW1A2. Phân đoạn GOW1A2 (700 mg) tiếp tục được phân tách trên cột silica gel pha thường với hệ dung môi rửa giải EtOAc/MeOH : 8/1 (v/v) thu được hợp chất **1** (18,0 mg) và **4** (10,0 mg).

Chạy sắc ký phân đoạn GOW1B (1,35 g) trên cột silica gel pha thường với hệ dung môi EtOAc/MeOH : 10/1 (v/v) thu được hai phân đoạn GOW1B1 và GOW1B2. Hợp chất **2** (9,0 mg) và hợp chất **3** (15,0 mg) thu được khi sử dụng sắc ký cột silica gel pha thường đối với phân đoạn GOW1B1 hệ dung môi rửa giải  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  : 2/3 (v/v).

**Vanilin** hay **3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (1)**: tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy  $82^\circ\text{C}$ . ESI-MS  $[\text{M} + \text{H}]^+$  tại  $m/z$  153,1, CTPT  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  ( $M = 152$ ).  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) xem Bảng 1.

**Leonuriside A** hay **2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (2)**: bột, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy  $230 - 233^\circ\text{C}$ , ESI-MS  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  tại  $m/z$  355,2, CTPT  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$  ( $M = 332$ ),  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) xem Bảng 1.

**Methyl gallate (3)**: tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy  $200^\circ\text{C}$ , ESI-MS  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  tại  $m/z = 207,2$ , CTPT  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$  ( $M = 184$ ),  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) xem Bảng 1.

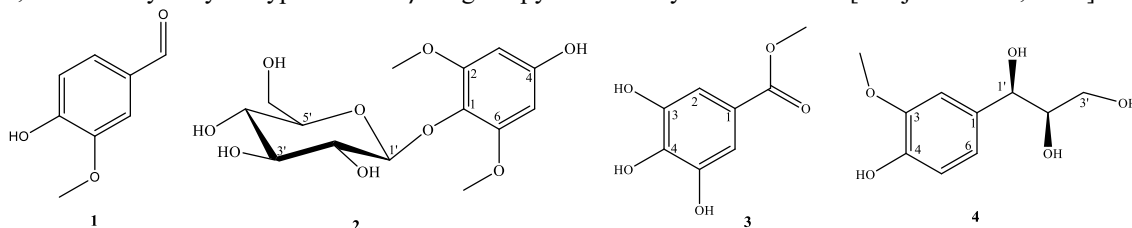
**(1'R, 2'R)-Guaiacyl glycerol (4)**: bột, màu trắng, ESI-MS  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  tại  $m/z$  237,1, CTPT  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$  ( $M = 214$ ),  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) xem Bảng 1.

### 3. Kết quả và thảo luận

Hợp chất **1** được phân lập dưới dạng tinh thể màu trắng, công thức phân tử là  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  được xác định bằng tín hiệu ion dương trên phổ ESI-MS  $[\text{M} + \text{H}]^+$  tại  $m/z$  153,1 và kết hợp với phân tích phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR. Trên phổ  $^1\text{H}$ -NMR của **1** cho thấy sự xuất hiện của 3 proton thơm dạng ABX [tại  $\delta_{\text{H}}$  7,26 (1H, s, H-2), 7,04 (1H, d,  $J = 8,5$  Hz, H-5) và 7,43 (1H, dd,  $J = 2,0, 8,5$  Hz, H-6), 3 proton của nhóm methoxy tại  $\delta_{\text{H}}$  3,97 (3H, s) và 1 proton formyl tại  $\delta_{\text{H}}$  9,83 (1H, s). Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR và DEPT của **1** gồm tín hiệu của 8 carbon, bao gồm 1 carbon nhóm methoxy tại  $\delta_{\text{C}}$  56,17 ppm, sáu carbon thơm tại  $\delta_{\text{H}}$  108,85, 114,41, 127,50, 129,99, 147,18 và 151,70 ppm, một carbon formyl tại  $\delta_{\text{H}}$  190,82 ppm. Phân tích các số liệu phổ này gợi ý cấu tạo của hợp chất **1** gồm 1 vòng benzen thế ABX, 1 nhóm aldehyt và 1 nhóm methoxy, dựa vào tín hiệu cộng hưởng cao nhất của carbon trong vòng benzen, kết hợp với công thức phân tử gợi ý cấu tạo có 1 nhóm hydroxyl gắn vào vòng benzen. Phân tích tương tác trên phổ HMBC giúp khẳng định cấu trúc hóa học của hợp chất **1** là 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde hay có tên là Vanillin – một chất phổ biến được dùng làm chất tạo hương trong các loại đồ uống (Jih-Jung Chen, 2008).

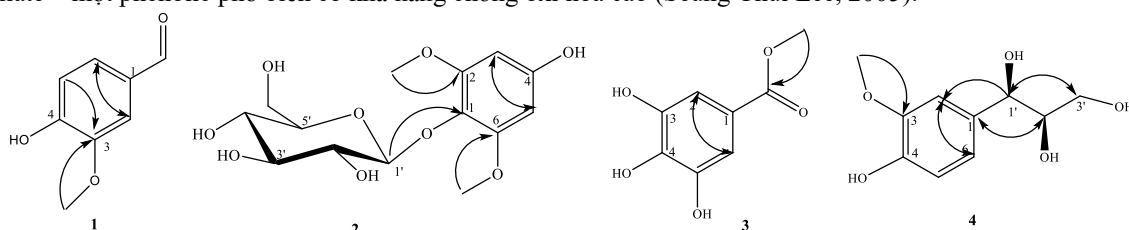
Hợp chất **2** thu được dạng bột, màu trắng. Phổ khối lượng ESI-MS xuất hiện pic ion dương  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  tại  $m/z$  355,2 phù hợp với CTPT  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$  ( $M = 332$ ). Phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$ -NMR của **2** cho tín hiệu của 1 vòng benzen đã thế 4 vị trí với 2 proton đối xứng [tại  $\delta_{\text{H}}$  6,15 (2H, s, H-3,5) và  $\delta_{\text{C}}$  94,65 x 2, 130,0, 154,76 x 2, 156,00 ppm], 1 đơn vị đường glucose [proton anome tại  $\delta_{\text{H}}$  4,69 (1H, d,  $J = 7,0$  Hz), 6 tín hiệu carbon tại  $\delta_{\text{C}}$  62,65, 71,36, 75,73, 77,82, 78,26 và 106,23 ppm] và 2 nhóm methoxy gắn đối xứng vào vòng benzen [tại  $\delta_{\text{H}}$  3,81 (6H, s) và  $\delta_{\text{C}}$  56,83 x 2 ppm]. Vị trí các nhóm thế vào vòng benzen được xác định bằng tương tác quan sát được trên phổ HMBC: 2 nhóm methoxy thế vào C-2 và C-6 do tương tác HMBC từ proton methyl  $\delta_{\text{H}}$  3,81 đến carbon  $\delta_{\text{C}}$  154,76 ppm; phân tử đường glucose được gắn vào C-1 bởi tương tác HMBC từ proton anome  $\delta_{\text{H}}$  4,69 tới  $\delta_{\text{C}}$  130,00 ppm. Dựa vào CTPT và tín hiệu C-4 tại trường yếu  $\delta_{\text{C}}$  156,00 ppm khẳng định nhóm -OH được gắn vào carbon này. Kết hợp so sánh với số liệu phổ NMR của

hợp chất đã công bố thấy hoàn toàn phù hợp do vậy hợp chất **2** được xác định là một phenolic glycoside 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-O- $\beta$ -D-glucopyranoside hay Leonuriside A [Kanji Ishimaru, 1990].



Hình 2. Cấu trúc hóa học của 04 hợp chất phenolic phân lập được từ loài *Glochidion obliquum* Decne

Hợp chất **3** có dạng tinh thể, màu trắng. Trên phổ ESI-MS của **3** xuất hiện peak ion giả phân tử  $[M+Na]^+$  tại  $m/z = 207,2$  cho phép xác định CTPT của **3** là  $C_8H_8O_5$  ứng với  $M = 184$ . Các tín hiệu trên phổ NMR của **3** gợi ý đây một phenolic với vòng benzen thế đối xứng chỉ có 1 tín hiệu của 2 proton tại  $\delta_H$  7,06 (2H, s), 1 nhóm methoxy tại  $\delta_H$  3,83 (3H, s), thêm nữa hợp chất **3** có tín hiệu của carbon carbonyl tại  $\delta_C$  169,03 ppm. Vị trí nhóm methoxy được xác định gắn với nhóm carbonyl CO dựa vào tương tác HMBC giữa các proton  $CH_3$  tại  $\delta_H$  3,83 với carbon carbonyl  $\delta_C$  169,03 ppm. Kết hợp phân tích dữ liệu phổ NMR với CTPT và tài liệu tham khảo xác định được cấu trúc hóa học của hợp chất **3** là methyl gallate – một phenolic phổ biến có khả năng chống oxy hóa cao (Seung Chui Lee, 2005).



Hình 3. Một số tương tác HMBC chính của 04 hợp chất phenolic

Hợp chất **4** thu được là chất bột vô định hình màu trắng. Trên phổ ESI-MS của **4** xuất hiện pic ion giả phân tử  $[M+Na]^+$  tại  $m/z$  237,1, tính toán lý thuyết phù hợp cho công thức  $C_{10}H_{14}O_5$ . Trên phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất **4** cũng xuất hiện tín hiệu của vòng benzen thế kiểu ABX tại  $\delta_H$  6,81 (1H, d,  $J = 1,5$  Hz), 6,78 (1H, d,  $J = 8,5$  Hz) và 7,02 (dd,  $J = 1,5, 8,5$  Hz), 1 nhóm methoxy tại  $\delta_H$  3,87 (3H, s) và 4 proton hydroxyl tại  $\delta_H$  5,23 (1H, d,  $J = 6,0$  Hz), 4,33 (1H, ddd,  $J = 4,5, 6,0, 6,0$  Hz), 4,01 (1H, dd,  $J = 6,0, 11,0$  Hz), 4,15 (1H, dd,  $J = 4,5, 11,0$  Hz). Trên phổ  $^{13}C$ -NMR và DEPT của **4** xuất hiện tín hiệu của 10 nguyên tử carbon trong đó 6 nguyên tử carbon của vòng benzen tại  $\delta_C$  111,60, 115,89, 120,67, 134,81, 147,10 và 148,88 ppm, một carbon methoxy tại  $\delta_C$  56,38 ppm và 3 carbon hydroxyl tại  $\delta_C$  64,25, 75,46 và 77,59. Các dữ liệu NMR này cho phép dự đoán cấu trúc hóa học của **4** là một phenyl propanoid. Dựa trên tương tác HMBC xác định được vị trí nhóm methoxy ở C-3 của vòng benzen. So sánh số liệu NMR của **4** với hợp chất tham khảo thấy hoàn toàn phù hợp, do vậy **4** được xác định là (1'R, 2'R)-guaiacyl glycerol (Toru Ishikawa, 2002).

Bảng 1. Số liệu phổ  $^1H$ - và  $^{13}C$ -NMR của 04 hợp chất phenolic phân lập được từ loài *Sóc xéo*

C	1		2		3		4	
	$\delta_{C^{a,c}}$	$\delta_{H^{a,d}}$ ( $J = \text{Hz}$ )	$\delta_{C^{b,c}}$	$\delta_{H^{b,d}}$ ( $J = \text{Hz}$ )	$\delta_{C^{b,c}}$	$\delta_{H^{b,d}}$ ( $J = \text{Hz}$ )	$\delta_{C^{b,c}}$	$\delta_{H^{b,d}}$ ( $J = \text{Hz}$ )
1	129,99	-	130,00	-	121,43	-	134,81	-
2	108,85	7,26 (s)	154,76	-	110,05	7,06 (s)	111,60	6,81 (d, 1,5)
3	147,18	-	94,65	6,15 (s)	139,75	-	148,88	-
4	151,70	-	156,00	-	146,46	-	147,10	-
5	114,41	7,04 (d, 8,5)	94,65	6,15 (s)	139,75	-	115,89	6,78 (d, 8,5)
6	127,50	7,43 (dd, 2,0, 8,5)	154,76	-	110,05	7,06 (s)	120,67	7,02 (dd, 1,5, 8,5)
3-OMe	56,17	3,97 (s)					56,38	3,87 (s)
1-CHO	190,82	9,83 (s)						
C=O					169,03	-		
1'			106,23	4,69 (d, 7,0)			75,46	5,23 (d, 6,0)
2'			75,73	3,22 (m)			77,59	4,33 (ddd, 4,5, 6,0, 6,0)
3'			77,82	3,41 (m)			64,25	4,01 (dd, 6,0, 11,0), 4,15 (dd,

C	1		2		3		4	
	$\delta_{C^{a,c}}$	$\delta_H^{a,d}$ ( $J = \text{Hz}$ )	$\delta_{C^{b,c}}$	$\delta_H^{b,d}$ ( $J = \text{Hz}$ )	$\delta_{C^{b,c}}$	$\delta_H^{b,d}$ ( $J = \text{Hz}$ )	$\delta_{C^{b,c}}$	$\delta_H^{b,d}$ ( $J = \text{Hz}$ )
								4,5, 11,0)
4'			71,36	3,43 (m)				
5'			78,26	3,45 (m)				
6'			62,65	3,80 (brd, 12,0), 3,69 (dd, 5,0, 12,0)				
2,6- OMe			56,83	3,81 (s)				
-OMe					52,26	3,83 (s)		

<sup>a</sup> đo trong  $CDCl_3$ , <sup>b</sup> đo trong  $CD_3OD$ , <sup>c</sup> đo tại 125 MHz, <sup>d</sup> đo tại 500 MHz

#### 4. Kết luận

Bài báo này thông báo kết quả phân lập và xác định cấu trúc hóa học của 04 hợp chất phenolic từ cành lá loài Sóc xéo *Glochidion obliquum* Decne., đó là Vanilin (1), Leonuriside A (2), Methyl gallate (3) và (1'R, 2'R)-Guaiacyl glycerol (4). Các hợp chất phenolic có khả năng chống oxy hóa tốt do đó kết quả nghiên cứu góp phần giải thích việc sử dụng Sóc xéo trong một số bài thuốc dân gian.

#### Tài liệu tham khảo

Ana-Maria Chiorcea-Paquim, Teodor Adrian Enache, Eric De Souza Gil, Ana Maria Oliveira-Brett, July 2020, *Natural phenolic antioxidants electrochemistry: Towards a new food science methodology*, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 19(4): 1680-1726.

Jih-Jung Chen, Chang-Syun Yang, Chien-Fang Peng, Ih-Sheng Chen, and Chang-Ling Miaw, 2008. *Dihydroagarofuranoid Sesquiterpenes, a Lignan Derivative, a Benzenoid, and Antitubercular Constituents from the Stem of Microtropis japonica*. J. Nat. Prod., 71: 1016–1021.

Kanji Ishimaru, Hiroshi Sudo, Motoyoshi Satake and Koichiro Shimomura, 1990. *Phenyl Glucosides from a hairy root culture of Swertia japonica*. Phytochemistry, 29(12): 3823-3825.

Seung Chui Lee, Yong Soo Kwon, Kyung Hun Son, Hyun Pyo Kim, and Moon Young Heo, 2005. *Antioxidative Constituents from Paeonia lactiflora*. Arch Pharm Res, 28(7): 775-783.

Toru Ishikawa, Eiko Fujimatu and Junichi Kitasima, 2002. *Water-Soluble Constituents of Anise: New Glucosides of Anethole Glycol and Its Related Compounds*. Chem. Pharm. Bull., 50(11): 1460-1466.

Võ Văn Chi, 2012. *Từ điển Cây thuốc Việt Nam*, Tập 2 (697), NXB Y Học, Hà Nội.

Vu Kim Thu, Nguyen Van Thang, Nguyen Xuan Nhiem, Hoang Le Tuan Anh, Pham Hai Yen, Dan Thi Thuy Hang, Chau Van Minh and Phan Van Kiem, 2016, *Two New Compounds from the Leaves of Glochidion obliquum*, Natural Product Communications, 11(4): 443 – 444.

Vu Kim Thu, Nguyen Van Thang, Hoang Le Tuan Anh, Nguyen Xuan Nhiem, Dan Thi Thuy Hang, Phan Van Kiem, 2016, *Flavones and Lignans from Glochidion obliquum Decne*, Vietnam Journal of Chemistry, 54(2): 185-188.

Vu Kim Thu, Le Thi Kieu Anh, Dang Ngoc Quang, Nguyen Van Thang, Hoang Le Tuan Anh, Nguyen Xuan Nhiem, Dan Thi Thuy Hang, Chau Van Minh, Phan Van Kiem, 2015, *Triterpens from the leaves of Glochidion obliquum*, Vietnam Journal of Chemistry, 53(2e): 103-106.

### ABSTRACT

## Phenolic compounds isolated from *Glochidion obliquum* Decne

Vu Kim Thu\*, Nguyen Thi Thu Hien, Nguyen Thi Kim Thoa  
Chemistry Department, Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Mining and Geology

By using various chromatography methods, four phenolic compounds were isolated from the leaves of *Glochidion obliquum* Decne., Vanillin (1), Leonuriside A (2), Methyl gallate (3), and (1'R, 2'R)-Guaiacyl glycerol (4). Their chemical structures were elucidated by NMR, ESI-MS spectroscopy data as well as by comparison with the NMR data reported in the literature.

**Keywords:** phenolic, *Glochidion obliquum*, Sóc xéo

## Trải nghiệm ứng dụng Classkick trong dạy và học tiếng Anh trực tuyến tại trường Đại học Mở - Địa chất

Trương Thị Thanh Thủy\*  
Trường Đại học Mở - Địa chất

---

### TÓM TẮT

Nhằm đánh giá hiệu quả ứng dụng Classkick đối với việc học tiếng Anh trực tuyến của sinh viên trường đại học Mở - Địa chất trong thời kỳ đại dịch Covid 19, tác giả đã thực hiện một nghiên cứu bán thực nghiệm đối với 2 nhóm sinh viên chính quy của trường đang theo học các lớp học phần tiếng Anh 2 hình thức trực tuyến trong chương trình đào tạo chính khóa, học kỳ 2 năm học 2021-2022. Tác giả tiến hành nghiên cứu thông qua việc giao bài kiểm tra số 1 (Pre-test) vào tuần học thứ 2 và bài kiểm tra số 2 (Post-test) vào tuần học thứ 6 tới hai nhóm, nhóm thực nghiệm và nhóm đối chứng. Kết quả bài kiểm tra thu được của hai nhóm cho thấy điểm trung bình bài kiểm tra số 2 của nhóm thực nghiệm cao hơn 0.5 điểm so với điểm trung bình bài kiểm tra số 1, trong khi đó điểm trung bình bài kiểm tra số 2 của nhóm đối chứng tăng 0.3 điểm so với bài kiểm tra số 1. Để lấy ý kiến người học một cách khách quan về tác động của ứng dụng Classkick trong dạy và học trực tuyến, nhóm nghiên cứu đã gửi bảng hỏi gồm 10 câu hỏi thiết kế theo thang Likert về các trải nghiệm học tập của nhóm thực nghiệm với ứng dụng Classkick. Kết quả thu được là những đánh giá rất tích cực từ phía người học. Đa số sinh viên tự tin với các kỹ năng nghe hiểu, đọc hiểu, nói và ngữ pháp. Tuy nhiên số lượng sinh viên tự tin với kỹ năng viết chưa cao. Đa phần sinh viên bày tỏ sự hài lòng với bài giảng và phương pháp giảng dạy của giáo viên đồng thời họ cũng đồng tình rằng các hoạt động tương tác và các bài tập giao trên Classkick giúp phát triển ngữ pháp và các kỹ năng ngôn ngữ cho người học. Qua các kết quả nghiên cứu cho thấy giảng viên có thể áp dụng ứng dụng Classkick một cách linh hoạt trong các lớp học trực tuyến nhằm giúp sinh viên đạt được mục tiêu đề ra trong quá trình học tiếng Anh tại trường.

*Từ khóa:* Classkick; thực nghiệm; đối chứng; kỹ năng ngôn ngữ; trực tuyến

---

### 1. Đặt vấn đề

Đại dịch Covid-19 khiến các trường học trên toàn thế giới có những giai đoạn, thời điểm phải chuyển đổi sang hình thức học tập tại nhà. Các giáo viên với vai trò là người truyền tải kiến thức cũng đã làm quen với việc sử dụng một nền tảng ứng dụng trực tuyến phù hợp với công việc giảng dạy của mình. Một điều không thể phủ nhận được là các khóa học trực tuyến giúp việc học tập không bị gián đoạn nhờ vào tính hiệu quả, khả năng tiếp cận và chi phí phù hợp. Tuy nhiên đối với số đông sinh viên, một trong những trở ngại lớn nhất của việc học trực tuyến là phải gắng sức tập trung trước màn hình máy tính trong một thời gian dài. Khi sinh viên học trực tuyến, các em cũng rất dễ phân tán bởi các phương tiện truyền thông cũng như những trang mạng xã hội khác. Do đó, điều quan trọng là giáo viên cần duy trì một lớp học trực tuyến hấp dẫn, gắn kết và có tính tương tác cao nhằm giúp sinh viên tập trung vào bài học. Việc sử dụng các ứng dụng công nghệ giáo dục có thể là một gợi ý hữu ích cho các giáo viên đang mong muốn tiếp cận gần hơn với sinh viên của mình trong một lớp học ảo. Mỗi một công cụ có thể đáp ứng được những yêu cầu giáo dục dựa trên chức năng được thiết kế (D. Siegle, 2015). Qua hai năm giảng dạy trực tuyến trong thời kỳ đại dịch, tác giả đã áp dụng một số công cụ giáo dục trực tuyến và trong đó ứng dụng Classkick đã chứng tỏ ưu điểm trong việc trợ giúp giáo viên quản lý lớp học trực tuyến theo cách thức tương tự như đối với lớp học trực tiếp.

Nhằm đánh giá hiệu quả ứng dụng Classkick đối với việc học tiếng Anh trực tuyến của sinh viên trường đại học Mở - Địa chất trong thời kỳ đại dịch Covid 19, tác giả đã thực hiện một nghiên cứu bán thực nghiệm đối với 2 nhóm sinh viên chính quy của trường đang theo học các lớp học phần tiếng Anh 2 hình thức trực tuyến trong chương trình đào tạo chính khóa, học kỳ 2 năm học 2021-2022. Tác giả tiến hành nghiên cứu thông qua việc giao bài kiểm tra số 1 (Pre-test) vào tuần học thứ 2 và bài kiểm tra số 2 (Post-test) vào tuần học thứ 6 tới hai nhóm, nhóm thực nghiệm và nhóm đối chứng. Kết quả bài kiểm tra thu được của hai nhóm cho thấy điểm trung bình bài kiểm tra số 2 của nhóm thực nghiệm cao hơn 0.5 điểm so với điểm trung bình

\* Tác giả liên hệ

Email: [truongthithanhthuy@humg.edu.vn](mailto:truongthithanhthuy@humg.edu.vn)

bài kiểm tra số 1, trong khi đó điểm trung bình bài kiểm tra số 2 của nhóm đối chứng tăng 0.3 điểm so với bài kiểm tra số 1. Để lấy ý kiến người học một cách khách quan về tác động của ứng dụng Classkick trong dạy và học trực tuyến, nhóm nghiên cứu đã gửi bảng hỏi gồm 10 câu hỏi thiết kế theo thang Likert về các trải nghiệm học tập của nhóm thực nghiệm với ứng dụng Classkick. Kết quả thu được là những đánh giá rất tích cực từ phía người học. Đa số sinh viên tự tin với các kỹ năng nghe hiểu, đọc hiểu, nói và ngữ pháp. Tuy nhiên số lượng sinh viên tự tin với kỹ năng viết chưa cao. Đa phần sinh viên bày tỏ sự hài lòng với bài giảng và phương pháp giảng dạy của giáo viên đồng thời họ cũng đồng tình rằng các hoạt động tương tác và các bài tập giao trên Classkick giúp phát triển ngữ pháp và các kỹ năng ngôn ngữ cho người học. Qua các kết quả nghiên cứu cho thấy giảng viên có thể áp dụng ứng dụng Classkick một cách linh hoạt trong các lớp học trực tuyến nhằm giúp sinh viên đạt được mục tiêu đề ra trong quá trình học tiếng Anh tại trường.

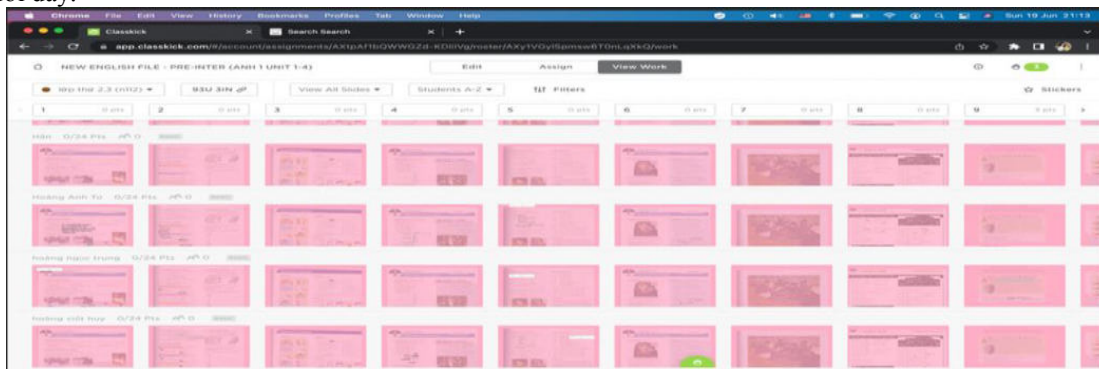
## 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Tổng quan về Classkick

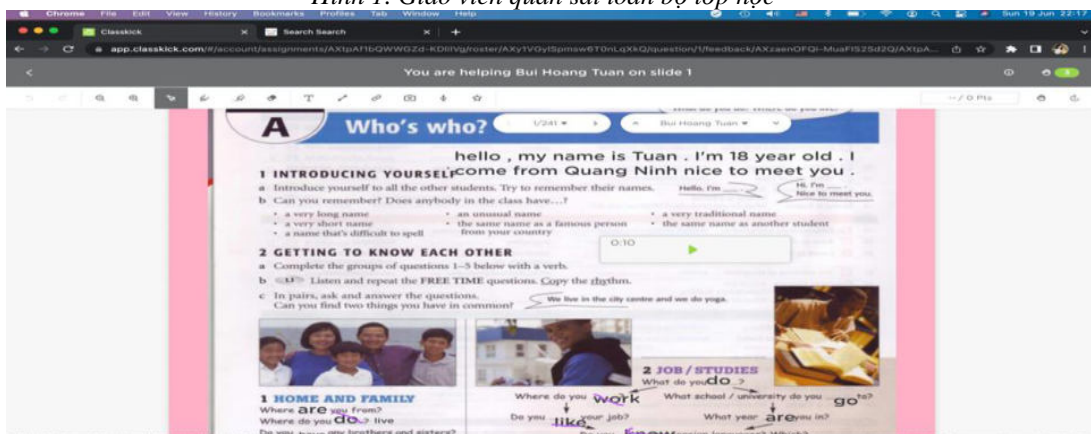
Classkick là công cụ giáo dục trực tuyến hỗ trợ giáo viên quan sát sinh viên học trong thời gian thực và đưa ra phản hồi nhanh chóng tới người học. Giáo viên soạn bài giảng trên những slide chỉnh sửa được và sinh viên có thể thao tác theo yêu cầu của giáo viên trên chính những slide đó. Khi sử dụng ứng dụng này, giáo viên truy cập và quan sát tiến trình sinh viên trực tiếp thực hành trên slide. Sinh viên có thể viết bằng công cụ bút viết, gõ chữ hoặc ghi âm để hoàn thành các nhiệm vụ theo yêu cầu của giáo viên. Sinh viên cũng có thể hỗ trợ lẫn nhau nếu giáo viên cho phép.

Mặc dù nhiều chức năng của Classkick có sự trùng lặp với chức năng của các công cụ khác (ví dụ như gõ câu trả lời trực tiếp, tải hình ảnh lên slide, vẽ và ghi âm giọng nói...), công cụ này giúp giáo viên và sinh viên sử dụng tất cả các chức năng quan trọng này trên cùng một nền tảng duy nhất mà không cần sử dụng nhiều nền tảng khác nhau. Với đặc tính này, việc lưu giữ tài liệu và các bài tập tại một địa chỉ trở nên dễ dàng và sinh viên cũng không cần thiết phải học cách sử dụng nhiều công cụ. Giao diện Classkick cũng rất đơn giản, trực quan và người học không gặp khó khăn gì khi tìm hiểu cũng như sử dụng các chức năng của ứng dụng.

Theo Nurul Ain Chua et al, 2021, Classkick là một ứng dụng miễn phí phục vụ việc học tập của sinh viên và thông qua ứng dụng này người học nhận được sự hướng dẫn tức thời từ giáo viên cũng như trợ giúp của bạn học. Trên ứng dụng Classkick, giáo viên thiết kế, chia sẻ bài tập, quan sát sinh viên cũng như đưa ra các phản hồi cho sinh viên trong thời gian thực khi sinh viên học trên máy tính và điện thoại như hình dưới đây.



Hình 1. Giáo viên quan sát toàn bộ lớp học



Hình 2. Giáo viên hướng dẫn một sinh viên

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.2.1. Phương pháp và đối tượng nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu nhóm tác giả sử dụng là nghiên cứu bán thực nghiệm, khảo sát bằng bảng câu hỏi, phân tích tài liệu và tổng hợp các thông tin đã được phân tích. Nghiên cứu được thực hiện đối với 42 sinh viên K66 nhóm 112 (nhóm thực nghiệm) và 42 sinh viên nhóm 113 (nhóm đối chứng) trường Đại học Mở - Địa chất, học phần tiếng Anh 2 thời lượng 3 tín chỉ, thời gian học trực tuyến từ tháng 2/2022 đến tháng 5/2022.

### 2.2.2. Thu thập và xử lý số liệu

Trong nghiên cứu bán thực nghiệm này, tác giả tập trung tìm hiểu tác động của ứng dụng Classkick tới việc dạy và học tiếng Anh trực tuyến. Bắt đầu vào tuần học thứ 2, bài kiểm tra số 1 (Pre-test) được thực hiện đối với cả hai nhóm sinh viên. Sau khi 2 nhóm sinh viên hoàn thành bài Pre-test, 42 sinh viên thuộc nhóm thực nghiệm sử dụng phần mềm Classkick trong quá trình học trực tuyến và làm bài tập về nhà. Trên ứng dụng Classkick, sinh viên được thực hành cả bốn kỹ năng ngôn ngữ: nghe, nói, đọc viết, đồng thời luyện tập các hiện tượng ngữ pháp cũng như học từ vựng. Các sinh viên thuộc nhóm đối chứng không sử dụng phần mềm này trong quá trình học trực tuyến. Đến hết tuần thứ 6, bài kiểm tra số 2 (Post-test) được giao cho cả hai nhóm. Bài kiểm tra số 1 và số 2 được thiết kế nhằm đánh giá năng lực tiếng Anh của sinh viên đối với 3 kỹ năng nghe hiểu, đọc hiểu, và viết. Hình thức bài kiểm tra thiết kế theo dạng bài kiểm tra giữa kỳ của học phần tiếng Anh 2. Ngữ liệu phục vụ cho bài kiểm tra ở trình độ tương đương với lượng kiến thức trong các giáo trình sinh viên đang sử dụng trên lớp học trực tuyến là giáo trình New English File Pre-Intermediate, Practice Tests English 2 và giáo trình Key English Test. Vào tuần 12 của khóa học trực tuyến, bảng hỏi gồm 10 câu hỏi thiết kế theo thang Likert về các trải nghiệm học tập của sinh viên khi sử dụng phần mềm Classkick trong học tiếng Anh trực tuyến được gửi tới các sinh viên thuộc nhóm thực nghiệm. Nhóm nghiên cứu sử dụng thang đo Likert 5 cấp độ nhằm đo mức độ hài lòng của sinh viên khi học tiếng Anh trực tuyến có sử dụng phần mềm Classkick. Nhóm nghiên cứu sau đó đã thu thập dữ liệu, sử dụng phần mềm SPSS 26.0 để xử lý số liệu và phân tích để tìm ra câu trả lời cho mục đích nghiên cứu. Các phương pháp sử dụng để phân tích dữ liệu bao gồm phương pháp tổng hợp, lựa chọn, giải thích, trình bày, so sánh và kết luận.

## 3. Kết quả và thảo luận

Nhằm đánh giá hiệu quả việc sử dụng ứng dụng Classkick trong dạy và học tiếng Anh trực tuyến, dữ liệu từ kết quả 2 bài kiểm tra (Pre-test và Post-test) ở hai nhóm thực nghiệm và đối chứng được xử lý bằng phần mềm SPSS 26.0 cho kết quả mô tả như trong các bảng 1,2 dưới đây.

*Bảng 1. Kết quả 2 bài kiểm tra của nhóm thực nghiệm*

Biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Pre-test	42	4.0	8.20	6.2952	1.12552
Post-test	42	4.40	8.60	6.7857	1.10907

Kết quả bảng trên cho thấy điểm trung bình bài kiểm tra số 2 của sinh viên trong nhóm thực nghiệm đã tăng 0.5 điểm so với bài kiểm tra số 1 sau 4 tuần học trực tuyến có sử dụng phần mềm Classkick. Tuy nhiên độ lệch chuẩn ở hai bài kiểm tra đều cao trên 1.1 cho thấy sự chênh lệch về điểm số giữa các sinh viên là tương đối lớn và độ lệch chuẩn có xu hướng giảm một chút ở kết quả bài kiểm tra số 2.

*Bảng 2. Kết quả 2 bài kiểm tra của nhóm đối chứng*

Biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Pre-test	42	4.20	8.80	6.7476	1.16624
Post-test	42	4.20	9.20	7.0524	1.20976

Kết quả bảng trên chỉ ra rằng điểm trung bình bài kiểm tra số 2 của sinh viên trong nhóm đối chứng đã tăng 0.3 điểm so với bài kiểm tra số 1 sau 4 tuần học trực tuyến không sử dụng phần mềm Classkick. Độ lệch chuẩn ở hai bài kiểm tra đều cao lần lượt là trên 1.1 và trên 1.2 cho thấy sự chênh lệch lớn về điểm số giữa các sinh viên và độ lệch chuẩn có xu hướng tăng cao hơn ở kết quả bài kiểm tra số 2.

Nhằm đánh giá mức độ hài lòng của sinh viên khi học tiếng Anh trực tuyến trải nghiệm ứng dụng Classkick, nhóm tác giả đã tiến hành điều tra khảo sát trực tuyến bằng bảng hỏi đối với nhóm sinh viên tiếng Anh 2 nhóm 112, K66 trường đại học Mở - Địa chất (nhóm thực nghiệm trong nghiên cứu). 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. 42 sinh viên đã trả lời khảo sát với 42 số phiếu hợp lệ đem vào phân tích. Thống kê kết quả nghiên cứu được mô tả ở bảng số 3 dưới đây.

Bảng 3. Phản hồi của sinh viên nhóm thực nghiệm

Câu hỏi/biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Tôi tự tin với kỹ năng đọc hiểu tiếng Anh của mình	42	2.00	5.00	3.5581	0.85363
Tôi tự tin với kỹ năng nghe hiểu tiếng Anh của mình	42	1.00	4.00	3.1860	0.82392
Tôi tự tin với kỹ năng nói tiếng Anh của mình	42	1.00	5.00	3.1395	0.80420
Tôi tự tin với kỹ năng viết tiếng Anh của mình	42	1.00	5.00	2.4651	0.79728
Tôi hài lòng với phương pháp giảng dạy của giáo viên	42	1.00	5.00	3.5116	0.82728
Tôi thích tham gia các hoạt động tương tác trên lớp học trực tuyến	42	1.00	5.00	3.1628	0.94944
Tôi thích hoàn thành các bài tập tiếng Anh trực tuyến	42	2.00	5.00	3.6512	0.75226
Tôi tự tin với ngữ pháp tiếng Anh của mình	42	2.00	5.00	3.9767	0.63577
Tôi nhận thấy rằng các hoạt động tương tác giúp tôi phát triển các kỹ năng tiếng Anh	42	2.00	5.00	3.6744	0.74709
Tôi nhận thấy rằng các bài tập trực tuyến giúp tôi phát triển các kỹ năng tiếng Anh	42	1.00	5.00	3.2558	0.95352

Từ kết quả bảng trên ta thấy phần lớn sinh viên được hỏi tự tin với trình độ ngữ pháp, kỹ năng nghe hiểu, đọc hiểu và kỹ năng nói tiếng Anh của mình, trong số đó số lượng lớn nhất sinh viên tự tin với trình độ ngữ pháp tiếng Anh, qua giá trị trung bình ở câu hỏi này là 3.9767, độ lệch chuẩn nhỏ nhất 0.63577 thể hiện mức độ tập trung rất cao trong số các sinh viên được hỏi. Trong các kỹ năng ngôn ngữ, sinh viên tự tin nhất với kỹ năng đọc hiểu với giá trị trung bình là 3.5581, độ lệch chuẩn 0.85363. Sinh viên có độ tự tin tương đương ở hai kỹ năng nghe hiểu và kỹ năng nói qua giá trị trung bình của 2 câu hỏi về các kỹ năng này đều dao động ở mức 3.1, độ lệch chuẩn 0.8. Riêng đối với kỹ năng viết, phần lớn các sinh viên chưa tự tin với kỹ năng này khi kết quả câu hỏi này có giá trị trung bình thấp là 2.4651, độ lệch chuẩn 0.79728 chỉ ra mức độ tập trung kết quả cao. Đối với câu hỏi về phương pháp giảng dạy của giáo viên, giá trị trung bình là 3.5116, độ lệch chuẩn 0.82728 cho thấy đa số sinh viên được hỏi hài lòng với phương pháp giảng dạy của giáo viên. Đối với các câu hỏi liên quan tới các hoạt động tương tác và các bài tập trực tuyến trong quá trình học, phần lớn các sinh viên được hỏi đều đồng tình rằng các hoạt động tương tác và các bài tập trực tuyến giúp họ phát triển năng lực và kỹ năng ngôn ngữ đồng thời họ cũng sẵn sàng tham gia các hoạt động cũng như hoàn thành các bài tập trực tuyến.

#### 4. Kết luận

Qua các phân tích trên từ việc đối sánh 2 bài kiểm tra ở 2 nhóm cho thấy điểm trung bình bài kiểm tra số 2 ở nhóm thực nghiệm tăng 0.5 điểm so với bài kiểm tra số 1 trong khi đó điểm trung bình bài kiểm tra số 2 ở nhóm đối chứng tăng 0.3 điểm so với bài kiểm tra số 1. Điều này chỉ ra rằng việc áp dụng ứng dụng Classkick trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến đã có những tác động tích cực tới việc phát triển năng lực ngôn ngữ của người học và do vậy điểm số bài kiểm tra được cải thiện hơn so với kết quả của nhóm đối chứng (nhóm không sử dụng phần mềm Classkick). Ngoài ra, độ lệch chuẩn của bài kiểm tra số 2 so với bài kiểm tra số 1 ở nhóm thực nghiệm có xu hướng giảm chứng tỏ độ chênh lệch về điểm giữa các sinh viên trong nhóm này giảm đi. Trong khi đó độ lệch chuẩn của bài kiểm tra số 2 so với bài kiểm tra số 1 ở nhóm đối chứng tăng chỉ ra độ chênh lệch về điểm số giữa các sinh viên trong nhóm này tăng lên. Phát hiện này có thể là một gợi ý để các giáo viên lưu tâm tới việc sử dụng ứng dụng Classkick trong dạy và học trực tuyến bởi đặc tính tiếp cận, hướng dẫn và trợ giúp tức thời cho từng cá nhân người học là một đặc tính nổi trội của ứng dụng này. Giáo viên có thể dựa vào đặc tính ưu việt này để cá nhân hoá các nhiệm vụ học tập cho người học và điều này đặc biệt hiệu quả đối với đối tượng người học chưa có sự tự chủ trong học tập.

Từ phân tích kết quả điều tra khảo sát nhóm thực nghiệm cho thấy đa phần sinh viên đều hài lòng với việc sử dụng ứng dụng Classkick trong việc phát triển các kỹ năng ngôn ngữ. Trong 4 kỹ năng ngôn ngữ, kỹ năng viết là kỹ năng mà sinh viên ít tự tin nhất. Điều này cho thấy giáo viên cần tìm hiểu sinh viên kỹ hơn, có chiến lược tốt hơn trong việc khai thác tốt ứng dụng phục vụ cho công tác giảng dạy.

### Tài liệu tham khảo

- Cambridge ESOL, 2010. *Key English Test 3*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Clive Oxenden, Christina Latham-Koenig, Paul Seligson, 2006. *New English File, Pre - Intermediate, Student's book*. Oxford: Oxford University Press.
- Nurul Ain Chua et al, 2021. *Classkick, an interactive online app to support students' learning: A case study on Mandarin as a foreign learning*. J. Phys.: Conf. Ser. 1874 012084.
- D. Siegle, 2015. *Technology: Learning can be fun and games*. Gift. Child Today Mag., vol.38, no.3, 192-197.
- <https://sites.google.com/markham.edu.pe/teaching-learning/online-teaching/guide-to-classkick>.
- [https://www.actfl.org/sites/default/files/tle/TLE\\_AprMay19\\_TechWatch.pdf](https://www.actfl.org/sites/default/files/tle/TLE_AprMay19_TechWatch.pdf).

## ABSTRACT

### Experiencing Classkick application in teaching and learning English online at HUMG

Truong Thi Thanh Thuy\*

*Hanoi University of Mining and Geology*

In order to evaluate the effectiveness of Classkick application in English teaching and learning online at Hanoi University of Mining and Geology during the Covid 19 period, the author conducted a quasi experimental research on 2 groups of regular students attending online English classes in the second semester of the academic year 2021-2022. The author assigned test number 1 (Pre-test) in the second week of study and test number 2 (Post-test) in the sixth school week to the two groups, the experimental group and the control group. The test results obtained show that the mean score of test number 2 of experimental group is 0.5 points higher than the mean score of test number 1, while the average score of test number 2 of the control group increased by 0.3 points compared to test number 1. To get learners' opinions on the effect of Classkick application in online English teaching and learning, the research team sent a questionnaire consisting of 10 questions designed according to Likert scale about the learning experiences of the experimental group with Classkick app. The results obtained are very positive evaluations from the learners. The majority of students were satisfied with their grammar, reading, listening and speaking skills. However, the number of students felt confident with their writing skill is not high. A great number of students expressed their satisfaction with the teacher's lectures and teaching methods, and they also agreed that the interactive activities and assignments on Classkick contributed to the development of English grammar and language skills for learners. The research results indicate that teachers can flexibly apply the Classkick application in online classes in order to help students achieve their set goal in the process of learning English at school.

*Keywords:* Classkick; experimental; control; language skills; online



## Tính tự chủ của sinh viên trong học tiếng Anh trực tuyến tại trường Đại học Mở - Địa chất

Trương Thị Thanh Thủy\*  
*Trường Đại học Mở - Địa chất*

---

### TÓM TẮT

Đại dịch Covid-19 đã ảnh hưởng lớn tới hệ thống giáo dục của mọi quốc gia trên thế giới. Các cơ sở giáo dục đại học đã lựa chọn chuyển đổi sang hình thức giáo dục trực tuyến nhằm thích ứng linh hoạt với tình hình dịch bệnh. Sự chuyển đổi này đòi hỏi người học cần có năng lực học tập độc lập, tự chủ nhằm phát huy tốt nhất những lợi thế đồng thời giảm thiểu những hạn chế của việc học trực tuyến. Với mục đích nghiên cứu tính tự chủ trong học tiếng Anh trực tuyến, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát đối với 70 sinh viên chính quy của trường Đại học Mở - Địa chất đang theo học các lớp học phần tiếng Anh trực tuyến trong chương trình đào tạo chính khóa, học kỳ 2 năm học 2021-2022. Nhóm tác giả đã gửi bảng câu hỏi trực tuyến tới các sinh viên. Số liệu thu thập được cho thấy 42% sinh viên được hỏi chưa có đủ sự độc lập, tự chủ khi học tiếng Anh trực tuyến. 58% số sinh viên được hỏi không gặp khó khăn gì khi học tiếng Anh trực tuyến đồng nghĩa với việc số sinh viên này đã có sự tự chủ trong học tập. Ngoài ra 52,3% sinh viên được hỏi mong muốn học tiếng Anh theo cả hai hình thức: trực tiếp và trực tuyến. Kết quả của nghiên cứu chỉ ra rằng sinh viên mong muốn được giảng viên hướng dẫn trực tiếp hơn là hướng dẫn trực tuyến. Qua các kết quả nghiên cứu cho thấy giảng viên cần có chiến lược cụ thể hướng tới việc xây dựng và phát huy tính tự chủ của sinh viên khi học tiếng Anh trực tuyến nhằm đạt được các mục tiêu đề ra của khóa học.

*Từ khóa:* Tính tự chủ; học trực tuyến; hướng dẫn trực tiếp; chiến lược

---

### 1. Đặt vấn đề

Đại dịch Covid-19 đã ảnh hưởng lớn tới hệ thống giáo dục của mọi quốc gia trên thế giới. Các cơ sở giáo dục đại học đã lựa chọn chuyển đổi sang hình thức giáo dục trực tuyến nhằm thích ứng linh hoạt với tình hình dịch bệnh. Việc chuyển đổi từ học trực tiếp sang trực tuyến giúp thúc đẩy tính độc lập của người học. Người học có môi trường tự học thuận lợi hơn cùng với sự linh hoạt trong phương pháp học cũng như khả năng tiếp thu của mỗi cá nhân cộng thêm việc tiếp cận nguồn tài liệu vô tận trên Internet. Tuy nhiên năng lực tự học của sinh viên chịu tác động tiêu cực do thiếu các hoạt động có tổ chức, định hướng, mang tính gắn kết trực tiếp trên lớp. Cụ thể như sinh viên rất ít giao tiếp với giảng viên, có rất ít cơ hội hợp tác với bạn học, hiếm khi nhận được những phản hồi tức thời như trong môi trường học trực tiếp. Ngoài ra do không tương tác trực tiếp với bạn học trên lớp nên sinh viên hầu như không tạo dựng được các mối quan hệ trong cộng đồng lớp học và điều này cũng có thể tác động tiêu cực tới kết quả học bởi học tập là một hoạt động xã hội và hoạt động này cần người học tham gia vào một nhóm có sự tương tác lẫn nhau giữa các thành viên (Wenden, 1997). Việc sử dụng các nền tảng ứng dụng như MsTeams, Zoom, Google meeting, Skype,... có thể giúp tăng tính tương tác trong lớp học trực tuyến tuy nhiên các nền tảng này không thể mang tới sự kết nối chân thực.

Trong một môi trường học tập nhiều thách thức như vậy buộc sinh viên cần phải là những người học độc lập hoặc người học tự chủ (autonomous learners) do họ không được giảng viên hướng dẫn trực tiếp. Nhằm đánh giá về tính chủ động trong học tiếng Anh của một nhóm sinh viên trường đại học Mở - Địa chất khi học trực tuyến trong giai đoạn Covid 19, tác giả đã tiến hành nghiên cứu đối với 70 sinh viên chính quy của trường đang theo học các lớp học phần tiếng Anh hình thức trực tuyến trong chương trình đào tạo chính khóa, học kỳ 2 năm học 2021-2022. Nhóm tác giả tiến hành khảo sát thông qua việc gửi bảng câu hỏi trực tuyến tới các sinh viên. Số liệu thu thập được cho thấy 42% sinh viên được hỏi chưa có đủ sự độc lập, tự chủ khi học tiếng Anh trực tuyến. 58% số sinh viên được hỏi không gặp khó khăn gì khi học tiếng Anh trực tuyến đồng nghĩa với việc số sinh viên này đã có sự tự chủ trong học tập. Ngoài ra 52,3% sinh viên được hỏi mong muốn học tiếng Anh theo cả hai hình thức: trực tiếp và trực tuyến. Kết quả của nghiên cứu chỉ ra rằng sinh viên mong muốn được giảng viên hướng dẫn trực tiếp hơn là hướng

\* Tác giả liên hệ

Emai: [truongthanhthuy@hmg.edu.vn](mailto:truongthanhthuy@hmg.edu.vn)

dẫn trực tuyến. Qua các kết quả nghiên cứu cho thấy giảng viên cần có chiến lược cụ thể hướng tới việc xây dựng và phát huy tính tự chủ của sinh viên khi học tiếng Anh trực tuyến nhằm đạt được các mục tiêu đề ra của khoá học.

## **2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu**

### **2.1. Cơ sở lý thuyết**

Trong phân cơ sở lý thuyết, nhóm tác giả tập trung vào các khái niệm liên quan tới tính tự chủ của người học dựa trên các quan điểm được trình bày bởi các nhà nghiên cứu trên thế giới và Việt Nam. Tính tự chủ của người học (Learner Autonomy) bắt nguồn từ khái niệm học tập suốt đời, một khái niệm được xem là đích hướng tới trong giáo dục kể từ đầu những năm 1960 (Gadner & Miller, 1999). Vào những năm 1970, khái niệm tính tự chủ của người học lần đầu được đưa vào lĩnh vực giảng dạy ngoại ngữ. Theo Holec, 1985, tính tự chủ của người học là khả năng chịu trách nhiệm về việc học của bản thân. Dickinson, 1995 cho rằng người học tự chủ là người chịu trách nhiệm hoàn toàn cho những quyết định liên quan tới việc học và việc thực hiện các quyết định đó. Khi đánh giá về vai trò của giáo viên đối với tính tự chủ của người học, Scharles & Szabo, 2000 đề cập tới tầm quan trọng của việc giáo viên cần tìm hiểu trình độ kiến thức, thái độ học tập, mức độ động cơ học tập và chiến lược học tập của người học nhằm hướng sinh viên tìm ra được cách thức học tập cho bản thân mình.

Trong môi trường học tập trực tuyến cũng đã có một số nghiên cứu về tính tự chủ của người học. Sung, Chang & Yang, 2015 đưa ra nhận định về tính hiệu quả của các phương tiện truyền thông điện tử đối với việc thúc đẩy tính tự chủ của người học khi học ngoại ngữ. Vào thời kỳ Covid 19, đã có những nghiên cứu về ý kiến của giáo viên và sinh viên trong việc sử dụng các nền tảng học tập trực tuyến có tác động tới tính tự chủ của người học. Các nghiên cứu này bao gồm nghiên cứu của các tác giả (Onyema et al., 2020; Arieboowo, 2021; Ningshi & Yusuf, 2021).

Khi nghiên cứu về dạy và học tiếng Anh trực tuyến trong giai đoạn Covid 19 ở Việt Nam, Nguyen, 2021 đã chỉ ra rằng việc học tập dựa trên các công cụ công nghệ thông tin như Zoom hay Google Calsroom đã khiến giáo viên khó kiểm soát lớp học, hạn chế trong việc khuyến khích các hoạt động lớp học hay cung cấp các thông tin phản hồi cho người học. Nguyen et al., 2022 nghiên cứu cách dùng Quizlet nhằm thúc đẩy việc tự học từ vựng cho sinh viên năm thứ nhất và năm thứ hai tại một trường đại học ở thành phố Hồ Chí Minh. Nghiên cứu cho thấy ứng dụng học tập này là công cụ quan trọng giúp khuyến khích tính tự chủ trong học tập của người học. Tran & Nguyen, 2022 nghiên cứu thái độ học tập đối với việc học tiếng Anh của sinh viên không chuyên ngữ tại trường đại học Sài Gòn và Ho & Nguyen, 2022 nghiên cứu việc sử dụng các nguồn tài nguyên điện tử thúc đẩy sự cam kết của người học tại các lớp học trực tuyến.

Từ các nghiên cứu trên cho thấy tính tự chủ người học là một vấn đề phức tạp liên quan tới trách nhiệm của cả người dạy và người học. Để trở thành người học độc lập, sinh viên cần nhận thức được tầm quan trọng của việc tự học, cải tiến phương pháp học tập và phát huy tính tự chủ trong học tập. Về phía giáo viên cần tạo điều kiện cho người học đưa ra các lựa chọn cho việc học của mình, hướng dẫn và cung cấp cho người học một môi trường học tập để sinh viên có thể suy nghĩ, thực hành và đạt được mục tiêu đề ra.

Để phục vụ cho mục đích nghiên cứu của nhóm, tác giả đưa ra 2 câu hỏi nghiên cứu như sau:

1. Việc học online đã có tác động thế nào tới tính tự chủ trong học tập của sinh viên?
2. Vai trò của giáo viên đối với việc thúc đẩy tính tự chủ trong học tập của sinh viên ra sao?

### **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

#### **2.2.1. Phương pháp và đối tượng nghiên cứu**

Phương pháp nghiên cứu nhóm tác giả sử dụng là khảo sát bằng bảng câu hỏi, phân tích tài liệu và tổng hợp các thông tin đã được phân tích. Nghiên cứu được thực hiện đối với 70 sinh viên K66 nhóm 110 và nhóm 111 trường Đại học Mở - Địa chất, học phần tiếng Anh 2 thời lượng 3 tín chỉ, thời gian học trực tuyến từ tháng 2/2022 đến tháng 5/2022.

#### **2.2.2. Thu thập và xử lý số liệu**

Trong nghiên cứu định lượng sơ cấp này, tác giả tập trung tìm hiểu nhận thức của người học về tính tự chủ trong học tập tại các lớp học tiếng Anh trực tuyến, trường Đại học Mở - Địa chất. Vào cuối tuần học thứ 8 học phần tiếng Anh 2, nhóm nghiên cứu gửi bảng câu hỏi khảo sát trực tuyến tới các nhóm sinh viên. Bảng câu hỏi chia thành 6 phần, gồm 16 mục với các câu hỏi về thông tin cá nhân của sinh viên, hình thức học tập mà sinh viên mong muốn, định hướng cho việc học trực tuyến, tính độc lập tự chủ trong việc học trực tuyến, tầm quan trọng của lớp học và giáo viên và vai trò của giáo viên đối với việc học trực tuyến của sinh viên. Nhóm nghiên cứu sử dụng thang đo Likert 5 cấp độ nhằm đo mức độ nhận thức của sinh viên về vấn đề tính tự chủ của người học trong học tiếng Anh trực tuyến. Nhóm nghiên cứu sau đó đã thu thập số liệu, sử dụng phần mềm SPSS 26.0 để xử lý số liệu. Dữ liệu sau đó được phân tích

nhằm tìm câu trả lời cho các câu hỏi nghiên cứu ở trên. Các phương pháp sử dụng để phân tích dữ liệu bao gồm phương pháp tổng hợp, lựa chọn, giải thích, trình bày, so sánh và kết luận.

### 3. Kết quả và thảo luận

Nhằm đánh giá nhận thức của sinh viên đối với việc tự chủ trong học tiếng Anh trực tuyến, nhóm tác giả đã tiến hành điều tra khảo sát trực tuyến bằng bảng hỏi đối với 2 nhóm sinh viên tiếng Anh 2 nhóm 110, 111, K66 trường đại học Mỏ - 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. 70 sinh viên đã trả lời khảo sát với 70 số phiếu hợp lệ đem vào phân tích. Thông kê kết quả nghiên cứu được mô tả ở các bảng 1,2,3,4 dưới đây.

*Bảng 1. Nhận thức về tác động của việc học online tới tính tự chủ trong học tập*

Phạm vi đo lường	Câu hỏi/biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Nhận thức về tác động của việc học online tới tính tự chủ trong học tập	Học online mang lại tính linh hoạt cho người học đặc biệt là về mặt thời gian.	70	1	5	4.1143	0.80834
	Giải đoạn học online không làm giảm tương tác và giao tiếp giữa giảng viên và sinh viên	70	2	5	3.4429	0.95759
	Việc học online giúp tôi học tập liên tục suốt cả quá trình	70	2	5	3.4429	0.91105
	Việc học online thúc đẩy tôi học tập	70	1	5	3.3429	0.91502

Nhóm 4 câu hỏi đầu tiên trong bảng 1 khảo sát nhận thức của người học về tác động của việc học online với tính tự chủ trong học tập. Giá trị trung bình của câu hỏi 1 là 4.1143 và độ lệch chuẩn 0.80834 cho thấy hầu hết sinh viên được hỏi đều công nhận việc học online mang lại tính linh hoạt cho người học, nhất là về mặt thời gian. Ba câu hỏi tiếp theo về tính tương tác không giảm khi học online, việc học online giúp sinh viên học tập liên tục và thúc đẩy việc học tập có giá trị trung bình lần lượt là 3.4429, 3.4429, 3.3429 đều dao động lệch phải so với mức trung lập, độ lệch chuẩn theo thứ tự là 0.95759, 0.91105, 0.91502 chỉ ra rằng số lượng sinh viên được hỏi đồng tình với các biến nhiều hơn so với số lượng đáp viên không đồng ý.

*Bảng 2. Khả năng học ngôn ngữ một cách độc lập*

Phạm vi đo lường	Câu hỏi/biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Khả năng học ngôn ngữ độc lập	Tôi muốn tiếp tục tự học online mà không cần có giáo viên	70	1	5	2.3286	0.81154
	Tôi học được cách tự học thông qua việc học online	70	2	5	3.6429	0.79920
	Tôi có thể tự giải quyết được các vấn đề khó khăn mình gặp phải khi học online	70	1	5	3.1429	1.06711

Nhóm 3 câu hỏi tiếp theo trong bảng 2 phân tích về khả năng học ngôn ngữ một cách độc lập của sinh viên khi học online. Đối với biến thứ nhất giá trị trung bình thu được là 2.3286, độ lệch chuẩn 0.81154 cho thấy hầu hết sinh viên được hỏi đều rất không đồng tình với ý kiến muốn tiếp tục học online mà không cần có giáo viên. Với câu hỏi thứ 2, giá trị trung bình 3.6429, độ lệch chuẩn 0.79920 thể hiện thực tế khoảng trên ½ số sinh viên được hỏi đã học được cách tự học thông qua việc học online. Câu hỏi thứ 3 có giá trị trung bình nằm ở mức tương đối trung lập là 3.1429, độ lệch chuẩn cao 1.06711 chứng tỏ số lượng sinh viên có thể và không thể tự giải quyết được các vấn đề khó khăn gặp phải khi học online là gần tương đương nhau.

Nhóm 3 câu hỏi trong bảng 3 lấy ý kiến người học về tầm quan trọng của lớp học và giảng viên. Giá trị trung bình ở câu hỏi 1 và câu hỏi 3 lần lượt là 3.5286 và 3.6286, độ lệch chuẩn theo thứ tự là 0.89639 và 0.74545 cho thấy đa phần sinh viên được hỏi mong muốn nhận được hướng dẫn trực tiếp từ giáo viên hơn là các hướng dẫn online và họ cần được học tập, trao đổi trực tiếp với bạn học. Riêng câu hỏi 2 có giá trị trung bình 2.6286, độ lệch chuẩn 0.85471 chỉ ra rằng hầu hết sinh viên được hỏi không đồng tình với ý kiến chỉ học được tiếng Anh khi có giáo viên trực tiếp bên cạnh.

Nhóm 3 câu hỏi cuối cùng trong bảng 4 tập trung khảo sát ý kiến người học về vai trò của giảng viên. Biện số 1 có giá trị trung bình 3.0286 là giá trị mức trung lập với độ lệch chuẩn 0.97760 thể hiện số lượng sinh viên luôn luôn cần giáo viên giải thích hướng dẫn tương đương với số lượng sinh viên có thể tự học mà không phải lúc nào cũng cần sự giải thích, hướng dẫn của giáo viên. Câu hỏi số 2 có giá trị trung bình 3.4429 và độ lệch chuẩn 0.82770 cho thấy khá nhiều sinh viên được hỏi mong muốn được nhận các phản hồi trực tiếp từ giáo viên. Câu hỏi cuối cùng với giá trị trung bình là 3.6571 và độ lệch chuẩn 0.67857 chỉ ra sự thống nhất cao của nhóm sinh viên khi lựa chọn câu trả lời và đa số đều mong muốn được giáo viên trực tiếp theo sát, giúp đỡ.

Bảng 3. Tầm quan trọng của lớp học và giảng viên

Phạm vi đo lường	Câu hỏi/biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Tầm quan trọng của lớp học và giảng viên	Tôi muốn nhận được hướng dẫn trực tiếp từ các giáo viên hơn là hướng dẫn online	70	1	5	3.5286	0.89639
	Tôi chỉ học được tiếng Anh khi có giáo viên trực tiếp bên cạnh	70	1	5	2.6286	0.85471
	Tôi cần được học tập và trao đổi trực tiếp với bạn học	70	2	5	3.6286	0.74545

Bảng 4. Vai trò của giảng viên

Phạm vi đo lường	Câu hỏi/biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Vai trò của giảng viên	Tôi lúc nào cũng cần được giáo viên giải thích, hướng dẫn	70	1	5	3.0286	0.97760
	Tôi mong muốn nhận được các phản hồi trực tiếp từ giáo viên hơn là các phản hồi online	70	1	5	3.4429	0.82770
	Tôi mong muốn được giáo viên trực tiếp theo sát, giúp đỡ	70	2	5	3.6571	0.67857

#### 4. Kết luận

Từ các phân tích trên cho thấy đa phần sinh viên được hỏi đều nhận thức được tác động tích cực của việc học online tới tính tự chủ trong học tập của người học. Tuy nhiên trong số đó chỉ có khoảng trên 50% đáp viên thể hiện được rằng mình đã có được năng lực tự chủ khi học tiếng Anh online. Đối với đại đa số sinh viên được hỏi, vai trò của giáo viên và lớp học rất quan trọng trong việc từng bước hình thành và phát triển khả năng học ngoại ngữ một cách độc lập. Ngoài ra số lượng sinh viên được hỏi mong muốn học tập theo cả hai hình thức trực tiếp và trực tuyến là nhiều hơn 50% cho thấy việc cần thiết kết hợp cả hai hình thức này trong dạy và học ngoại ngữ tại thời điểm hiện tại. Các kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng tính tự chủ trong học tiếng Anh tại các lớp học trực tuyến của sinh viên còn yếu và họ không thể ngay lập tức trở thành những người học độc lập được. Sinh viên vẫn cần sự giúp đỡ và hướng dẫn của giáo viên giống như trên lớp học trực tiếp. Điều này cũng đòi hỏi giáo viên ngoài vai trò là người cung cấp kiến thức còn là người dẫn dắt, định hướng, quản lý đồng thời là cố vấn cho sinh viên. Kết quả của nghiên cứu cũng đưa ra gợi ý rằng giáo viên cần có biện pháp khuyến khích sinh viên phát huy tính tự chủ trong học tập tại các lớp học trực tuyến.

#### Tài liệu tham khảo

- Ariebovo, T., 2021. *Autonomous Learning during COVID-19 Pandemic: Students Objectives and Preferences*. Journal of Foreign Language Teaching and Learning, 6(1), 56-77.
- Dickinson, L., 1995. *Autonomy and motivation: A literature review*, System, 23(2), 165-174.
- Gardner, D., Miller, L., 1999. *Establishing Self-Access: From Theory to Practice*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Holec, H., 1985. *Autonomy and Foreign Language Learning*. Oxford, UK: Pergamon Press.

- Ho, T.M.L., & Nguyen, T.B.K., 2021. *Utilizing Digital Resources To Foster Young Learners Engagement in Online Learning Classrooms*. AsiaCALL Online Journal, 13(1), 82-92.
- Nguyen, H.N., 2021. *A Case Study of Home-based teaching and Learning Practice at Ton Duc Thang University*. AsiaCALL Online Journal, 12(2), 1-11.
- Nguyen et al., 2022. *Quizlet as a tool for Enhancing Autonomous Learning of English Vocabulary*. AsiaCALL Online Journal, 13(1), 150-165.
- Ningsih, S. & Yusuf, F.N., 2021. *Analysis of Teacher's Voices of Learner Autonomy in EFL Online Learning Context*. Advances in Social Science, Education and Humanities Research, 546, 556-561.
- Onyema et al., 2020. *Impact of coronavirus on education*. Journal of Education and Practice, 11(13), 108.
- Scharles, A. & Szabo, A., 2000. *Learner Autonomy: A Guide to Developing Learner Responsibility*. Cambridge, U.K: Cambridge University Press.
- Sung, Y., Chang, K., & Yang, J., 2015. *How effective are mobile devices for language learning?: A meta-analysis*. Educational Research Review, 16, 68-84.
- Tran, T.P., & Nguyen, T.T.A., 2022. *Online education at Saigon University during the Covid-19 pandemic: A survey on non-English major college students' attitudes towards learning English*. AsiaCALL Online Journal, 13(2), 1-20.
- Wenden, A.L., 1997. *Autonomy in language learning*. System, 25(4), 584-588.

## ABSTRACT

### Students' autonomy in learning English online at Hanoi University of Mining and Geology

Truong Thi Thanh Thuy\*  
*Hanoi University of Mining and Geology*

The Covid 19 pandemic has greatly affected the education system of all the countries in the world. Higher education institutions have swifited to online teaching and learning to flexibly adapt to the epidemic situation. This transformation requires learners to have the ability to study independently and autonomously in order to maximize the advantages and minimize the limitations of online learning. For the purpose of studying the autonomy in online English learning, the authors conducted a survey on 70 regular students of Hanoi University of Mining and Geology who are taking online English classes in school full time training program during the second semester of the academic year 2021-2022. The authors sent the questionnaire to the students and collected results show that 42% of the surveyed students do not have independence and self-control in learning English online. 58% of them did not have any difficulties in learning English online, which mean that these students have self-control in their study. 52.3% asked students expected to learn English in both ways: face-to-face and online. The results of the study indicate that students prefer face-to-face instruction from the teacher rather than online instruction. Research results show that lecturers should have specific strategies towards building and promoting students' autonomy in learning English online in order to achieve the set goal of the course.

**Keywords:** Autonomy; online learning; face-to-face instruction; strategies

## Dao động tham số của hệ phi tuyến cấp ba có chứa ma sát Coulomb, ma sát động và cản nhớt cấp phân số

Bùi Thị Thúy\*  
Trường Đại học Mở - Địa chất

### TÓM TẮT

Bài báo nghiên cứu cộng hưởng tham số của hệ phi tuyến cấp ba có chứa ma sát Coulomb, ma sát động và cản nhớt cấp phân số sử dụng phương pháp tiệm cận. Nghiệm xấp xỉ giải tích được xác định và đường cong biên độ tần số được thiết lập. Sau đó, khảo sát điều kiện ổn định của nghiệm cộng hưởng bằng lý thuyết Lyapunov. Ảnh hưởng của các tham số trong đạo hàm cấp phân số đối với biên độ dao động dừng, đường cong biên độ tần số cũng được xem xét.

*Từ khóa:* Đạo hàm cấp phân số; dao động tham số; phương pháp tiệm cận; cộng hưởng; đường cong biên độ tần số.

### 1. Mở đầu

Phép tính cấp phân số gồm những toán tử đạo hàm và tích phân cấp phân số được tổng quát hóa từ phép tính cấp nguyên [Miller và Ross, 1993; Oldham và Spanier, 1974; Podlubny, 1999; Ross, 1975]. Định nghĩa thường được sử dụng nhiều nhất là toán tử đạo hàm cấp phân số của Riemann – Liouville. Trong bài báo này, ta sử dụng định nghĩa Riemann – Liouville. Các ứng dụng của phép tính cấp phân số trong kỹ thuật và vật lý thu hút được rất nhiều sự chú ý của các nhà khoa học [Bagley và Torvik, 1983; Fukunaga, Shimizu và Nasuno, 2009; Gaul và Chen, 1993; Nguyen Van Khang, Bui Thi Thuy và Truong Quoc Chien, 2016; Nguyen Van Khang và Truong Quoc Chien, 2016].

Dựa vào các kết quả của các tài liệu [Mitropolskii và Nguyen Van Dao, 1997; Nguyen Van Dao, 1979; Nguyen Van Dao, 1998], dao động tham số của hệ phi tuyến cấp ba có chứa ma sát Coulomb, ma sát động và cản nhớt cấp phân số được nghiên cứu bằng phương pháp tiệm cận. Bài báo gồm 5 phần. Phần 2 trình bày nghiệm xấp xỉ cho cộng hưởng điều hòa của hệ phi tuyến cấp ba. Dựa trên lý thuyết Lyapunov, điều kiện tồn tại của cộng hưởng điều hòa và điều kiện ổn định của nghiệm dừng được đề cập trong phần 3. Ảnh hưởng của các tham số cấp phân số đối với đường cong biên độ tần số được phân tích trong phần 4. Phần 5 bao gồm các kết luận chính của bài báo.

### 2. Thiết lập biểu thức nghiệm bằng phương pháp tiệm cận

Xét dao động tham số của hệ được mô tả bởi phương trình vi phân cấp ba

$$\ddot{x} + \alpha \dot{x} + \omega^2 x + \varepsilon [kx^3 + h\dot{x}^3 + h_0 \text{sign } \dot{x} + h_2 \dot{x}^2 \text{sign } \dot{x} + \delta_p D^p x - cx \cos \Omega t] = 0 \quad (1)$$

Trong đó  $\alpha, \omega, k, h, \delta_p, c, \Omega$  là những hằng số,  $h_0, h_2$  là hằng số dương.  $D^p x$  là đạo hàm cấp phân số của  $x(t)$ .

$$\text{Giả thiết hệ có cộng hưởng: } \varepsilon \sigma = \omega^2 (1 - \eta^2), \quad \eta = \frac{\Omega}{2\omega} \quad (2)$$

Khi đó phương trình (1) có thể được viết lại như sau:

$$\ddot{x} + \alpha \dot{x} + \frac{\Omega^2}{4} x + \alpha \frac{\Omega^2}{4} x + \varepsilon f(x, \dot{x}, \ddot{x}, D^p x) - \varepsilon cx \cos \Omega t = 0 \quad (3)$$

$$\text{trong đó: } f(x, \dot{x}, \ddot{x}, D^p x) = \sigma \dot{x} + \alpha \sigma x + kx^3 + h\dot{x}^3 + h_0 \text{sign } \dot{x} + h_2 \dot{x}^2 \text{sign } \dot{x} + \delta_p D^p x \quad (4)$$

Nghiệm riêng hai tham số của phương trình (3) được tìm dưới dạng:

$$x = a \cos\left(\frac{\Omega}{2}t + \psi\right) + \varepsilon u_1\left(a, \psi, \frac{\Omega}{2}t\right) + \varepsilon^2 u_2\left(a, \psi, \frac{\Omega}{2}t\right) + \dots \quad (5)$$

\* Tác giả liên hệ

Email: buithithuy@humg.edu.vn

Trong đó  $u_s(a, \psi, \theta)$  là những hàm chu kỳ  $2\pi$  đối với  $\psi$  và  $\theta$ ;  $a$  và  $\psi$  được xác định từ những phương trình sau:

$$\begin{aligned}\frac{da}{dt} &= \varepsilon A_1(a, \psi) + \varepsilon^2 A_2(a, \psi) + \dots \\ \frac{d\psi}{dt} &= \varepsilon B_1(a, \psi) + \varepsilon^2 B_2(a, \psi) + \dots\end{aligned}\quad (6)$$

Để xác định các hàm  $u_s, A_s, B_s$  ta tính các đạo hàm  $\frac{dx}{dt}, \frac{d^2x}{dt^2}, \frac{d^3x}{dt^3}$  và thế vào phương trình (3)

$$\begin{aligned}& \left\{ \frac{\Omega^3}{8} a \sin \varphi + \varepsilon \left( -\frac{3}{4} \Omega^2 A_1 \cos \varphi + \frac{3}{4} \Omega^2 a B_1 \sin \varphi + \frac{\partial^3 u_1}{\partial t^3} \right) \right\} + \alpha \left\{ -\frac{\Omega^2}{4} a \cos \varphi + \varepsilon (-\Omega A_1 \sin \varphi \right. \\ & \left. - \Omega a B_1 \cos \varphi + \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \right\} + \frac{\Omega^2}{4} \left\{ -\frac{\Omega}{2} a \sin \varphi + \varepsilon \left( A_1 \cos \varphi - a B_1 \sin \varphi + \frac{\partial u_1}{\partial t} \right) \right\} + \alpha \frac{\Omega^2}{4} \{ a \cos \varphi + \varepsilon u_1 \} \\ & + \varepsilon^2 \dots = -\varepsilon f \left[ a \cos \varphi, -\frac{\Omega}{2} a \sin \varphi, -\frac{\Omega^2}{4} a \cos \varphi, D^p (a \cos \varphi) \right] + \varepsilon a c \cos \varphi \cos \Omega t\end{aligned}\quad (7)$$

trong đó: 
$$\varphi = \frac{\Omega}{2} t + \psi \quad (8)$$

So sánh các hệ số của  $\varepsilon$  ta được:

$$\frac{\partial u_1^3}{\partial t^3} + \alpha \frac{\partial u_1^2}{\partial t^2} + \frac{\Omega^2}{4} \frac{\partial u_1}{\partial t} + \alpha \frac{\Omega^2}{4} u_1 - \left( \frac{\Omega^2}{2} A_1 + \Omega \alpha a B_1 \right) \cos \varphi + \left( \Omega^2 \frac{a}{2} B_1 - \Omega \alpha A_1 \right) \sin \varphi = -f_0 + a c \cos \varphi \cos \Omega t, \quad (9)$$

$$\begin{aligned}f_0 &= -\sigma \frac{\Omega}{2} a \sin \varphi + \alpha \sigma a \cos \varphi + k a^3 \cos^3 \varphi - h \frac{\Omega^3}{8} a^3 \sin^3 \varphi + h_0 \operatorname{sign} \left( -\frac{\Omega}{2} a \sin \varphi \right) \\ &+ h_2 \frac{\Omega^2}{4} a^2 \sin^2 \varphi \operatorname{sign} \left( -\frac{\Omega}{2} a \sin \varphi \right) + a \delta_p \left( \frac{\Omega}{2} \right)^p \left[ \cos \frac{p\pi}{2} \cos \varphi - \sin \frac{p\pi}{2} \sin \varphi \right]\end{aligned}\quad (10)$$

Khai triển Fourier hàm  $f_0$  ta có:

$$f_0 = \sum_{m=0}^{\infty} (r_m(a) \cos m\varphi + s_m(a) \sin m\varphi) \quad (11)$$

với  $\langle \rangle$  là toán tử trung bình:

$$r_0 = \langle f_0 \rangle, \quad r_m = 2 \langle f_0 \cos m\varphi \rangle, \quad s_m = 2 \langle f_0 \sin m\varphi \rangle, \quad (12)$$

Hàm  $u_1$  thỏa mãn phương trình (7) cũng được tìm dưới dạng chuỗi:

$$u_1 = \sum_n [G_n(a, \psi) \cos n\varphi + H_n(a, \psi) \sin n\varphi] \quad (13)$$

với điều kiện  $u_1$  không chứa các số hạng cộng hưởng. Điều kiện này sẽ tương đương với điều kiện là hàm  $u_1$  không chứa  $\cos \varphi, \sin \varphi$ .

Thay thế phương trình (11) và (13) vào phương trình (9) ta có:

$$\begin{aligned}& \frac{\Omega^2}{4} \sum_n (n^2 - 1) \left[ \left( \Omega \frac{n}{2} G_n - \alpha H_n \right) \sin n\varphi - \left( \Omega \frac{n}{2} H_n + \alpha G_n \right) \cos n\varphi \right] - \left( \frac{\Omega^2}{2} A_1 + \Omega \alpha a B_1 \right) \cos \varphi \\ & + \left( \frac{\Omega^2}{2} a B_1 - \Omega \alpha A_1 \right) \sin \varphi = \frac{ac}{2} (\cos 2\psi \cos \varphi + \sin 2\psi \sin \varphi + \cos 2\psi \cos 3\varphi + \sin 2\psi \sin 3\varphi) \\ & - \sum_{m=0}^{\infty} (r_m \cos m\varphi + s_m \sin m\varphi),\end{aligned}\quad (14)$$

So sánh các hàm điều hoà  $\cos \varphi, \sin \varphi$  và các hàm điều hoà khác ta có

$$\begin{cases} \frac{\Omega^2}{2} A_1 + \Omega \alpha a B_1 = -\frac{ac}{2} \cos 2\psi + r_1 \\ \Omega \alpha A_1 - \frac{\Omega^2}{2} a B_1 = -\frac{ac}{2} \sin 2\psi + s_1 \end{cases} \quad (15)$$

$$\begin{cases} \frac{\Omega^2}{4} (n^2 - 1) \left( \Omega \frac{n}{2} H_n + \alpha G_n \right) = r_n - \frac{ac}{2} \cos 2\psi \delta_{3n} \\ \frac{\Omega^2}{4} (n^2 - 1) \left( \Omega \frac{n}{2} G_n - \alpha H_n \right) = -s_n + \frac{ac}{2} \sin 2\psi \delta_{3n} \end{cases} \quad (16)$$

$$\text{trong đó: } (n \neq 1) \text{ và } \delta_{3n} = \begin{cases} 0 & (n \neq 3) \\ 1 & (n = 3) \end{cases} \quad (17)$$

Giải phương trình (15) và (16) ta có:

$$\begin{cases} G_n = \frac{\alpha r_n - \frac{\Omega}{2} n s_n + \left( \frac{\Omega}{4} n a c \sin 2\psi - \frac{\alpha}{2} a c \cos 2\psi \right) \delta_{3n}}{\frac{\Omega^2}{4} (n^2 - 1) \left( \alpha^2 + \frac{\Omega^2}{4} n^2 \right)} \\ H_n = \frac{\frac{\Omega}{2} n r_n + \alpha s_n - \left( \frac{\Omega}{4} n a c \cos 2\psi + \frac{\alpha}{2} a c \sin 2\psi \right) \delta_{3n}}{\frac{\Omega^2}{4} (n^2 - 1) \left( \alpha^2 + \frac{\Omega^2}{4} n^2 \right)} \end{cases} \quad (18)$$

$$\begin{cases} A_1 = \frac{\alpha \langle f_0 \sin \varphi \rangle + \omega \langle f_0 \cos \varphi \rangle - \frac{\omega}{4} a c \cos 2\psi - \frac{1}{4} a c \alpha \sin 2\psi}{\omega (\alpha^2 + \omega^2)} \\ B_1 = \frac{\alpha \langle f_0 \cos \varphi \rangle - \omega \langle f_0 \sin \varphi \rangle + \frac{\omega}{4} a c \sin 2\psi - \frac{1}{4} a c \alpha \cos 2\psi}{\Omega a (\alpha^2 + \omega^2)} \end{cases} \quad (19)$$

$$\text{Với } \text{sign } \dot{x} = \begin{cases} 1 & (\dot{x} > 0) \\ -1 & (\dot{x} < 0) \\ 0 & (\dot{x} = 0) \end{cases} \quad (20)$$

$$R_0 = h_0 \text{sign} \left( -\frac{\Omega}{2} a \sin \varphi \right) + h_2 \frac{\Omega^2}{4} a^2 \sin^2 \varphi \text{sign} \left( -\frac{\Omega}{2} a \sin \varphi \right) + a \delta_p \left( \frac{\Omega}{2} \right)^p \left[ \cos \frac{p\pi}{2} \cos \varphi - \sin \frac{p\pi}{2} \sin \varphi \right] \quad (21)$$

Từ phương trình (10) tính toán các giá trị trung bình  $\langle f_0 \cos \varphi \rangle, \langle f_0 \sin \varphi \rangle$  thay vào phương trình (19) và sau khi tính toán ta tìm được các phương trình của xấp xỉ thứ nhất:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= \frac{\varepsilon}{\alpha^2 + \omega^2} \left[ \frac{3}{8} (k - \alpha \omega^2 h) a^3 - \frac{1}{4} a c \cos 2\psi - \frac{ac}{2\Omega} \alpha \sin 2\psi + R_1 \right] \\ \frac{d\psi}{dt} &= \frac{\varepsilon}{2a(\alpha^2 + \omega^2)} \left[ \frac{1}{\Omega} (\alpha^2 + \omega^2) \sigma a + \frac{3}{4\Omega} (\alpha k + \omega^4 h) a^3 + \frac{ac}{4} \sin 2\psi - \frac{ac}{2\Omega} \alpha \cos 2\psi + R_2 \right] \end{aligned} \quad (22)$$

$$\text{trong đó: } R_1 = \langle R_0 \cos \varphi \rangle + \frac{2\alpha}{\Omega} \langle R_0 \sin \varphi \rangle; \quad R_2 = \frac{2\alpha}{\Omega} \langle R_0 \cos \varphi \rangle - \langle R_0 \sin \varphi \rangle \quad (23)$$

Từ phương trình (23) tính toán các giá trị trung bình của  $\langle R_0 \cos \varphi \rangle$  và  $\langle R_0 \sin \varphi \rangle$  và thế vào phương trình (22)

$$\frac{da}{dt} = \frac{\varepsilon}{\alpha^2 + \omega^2} \left[ \frac{3}{8} (k - \alpha \omega^2 h) a^3 - \frac{1}{4} a c \cos 2\psi - \frac{ac}{2\Omega} \alpha \sin 2\psi + \frac{1}{2} a \delta_p \omega^{p-1} \left( \omega \cos \frac{p\pi}{2} - \alpha \sin \frac{p\pi}{2} \right) - \frac{2\alpha}{\pi \omega} h_0 - \frac{4\alpha}{3\pi} h_2 \omega a^2 \right] \quad (24)$$



$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{\varepsilon}{2a(\alpha^2 + \omega^2)} \left[ \frac{1}{\Omega} (\alpha^2 + \omega^2) \sigma a + \frac{3}{4\Omega} (\alpha k + \omega^4 h) a^3 + \frac{ac}{4} \sin 2\psi \right. \\ \left. - \frac{ac}{2\Omega} \alpha \cos 2\psi + \frac{1}{2} a \delta_p \omega^{p-1} \left( \alpha \cos \frac{p\pi}{2} + \omega \sin \frac{p\pi}{2} \right) + \frac{2}{\pi} h_0 + \frac{4}{3\pi} h_2 \omega^2 a^2 \right] \quad (25)$$

Do đó trong xấp xỉ thứ nhất nghiệm riêng của phương trình (1) có dạng

$$x = a \cos \left( \frac{\Omega}{2} t + \psi \right) \quad (26)$$

Với  $a, \psi$  là nghiệm của các phương trình (24), (25).

### 3. Dao động cộng hưởng tham số của hệ

#### 3.1. Đường cong biên độ tần số

Nghiệm dừng của hệ (24), (25) được xác định từ những phương trình sau

$$\begin{cases} \frac{c\alpha}{2\Omega} a_0 \sin 2\psi_0 + \frac{c}{4} a_0 \cos 2\psi_0 = \frac{3}{8} (k - \alpha\omega^2 h) a_0^3 + R_1 \\ \frac{c\alpha}{2\Omega} a_0 \cos 2\psi_0 - \frac{c}{4} a_0 \sin 2\psi_0 = \frac{1}{\Omega} (\alpha^2 + \omega^2) \sigma a_0 + \frac{3}{4\Omega} (\alpha k + \omega^4 h) a_0^3 + R_2 \end{cases} \quad (27)$$

Triệt tiêu pha  $\psi_0$  ở (27), ta được phương trình của biên độ  $a_0$

$$W(a_0, \Omega) = 0 \quad (28)$$

trong đó:

$$W(a_0, \Omega) = \left[ \alpha\sigma + \frac{3}{4} k a_0^2 + \frac{2\omega^2}{a_0(\alpha^2 + \omega^2)} \left( R_1 + \frac{2\alpha}{\Omega} R_2 \right) \right]^2 + \omega^2 \left[ \sigma + \frac{3}{4} \omega^2 h a_0^2 + \frac{1}{a_0(\alpha^2 + \omega^2)} (\Omega R_2 - 2\alpha R_1) \right]^2 - \frac{c^2}{4} \quad (29)$$

Thay  $R_1, R_2$  từ phương trình (23) vào phương trình (29) và (28)

$$\left\{ \alpha\sigma + \frac{3}{4} k a_0^2 + \delta_p \omega^p \cos \frac{p\pi}{2} \right\}^2 + \omega^2 \left\{ \sigma + \frac{3}{4} \omega^2 h a_0^2 + \delta_p \omega^{p-1} \sin \frac{p\pi}{2} + \frac{4}{\pi\omega a_0} h_0 + \frac{8\omega}{3\pi} h_2 a_0 \right\}^2 - \frac{c^2}{4} = 0 \quad (30)$$

#### 3.2. Khảo sát ổn định của dao động dừng

Xét tính ổn định của nghiệm dừng  $a_0 \neq 0$  của hệ phương trình (27). Thay  $a = a_0 + \delta a, \psi = \psi_0 + \delta\psi$  vào hệ phương trình (24), (25) với  $a_0, \psi_0$  là nghiệm của hệ phương trình (27), ta có các phương trình biến phân sau:

$$\frac{d\delta a}{dt} = \frac{\varepsilon}{\alpha^2 + \omega^2} \left\{ \left[ \frac{3}{4} (k - \alpha\omega^2 h) a_0^2 + a_0 \left( \frac{R_1}{a_0} \right)' \right] \delta a - \left[ \frac{2}{\Omega} (\alpha^2 + \omega^2) \sigma a_0 + \frac{3}{2\Omega} (\alpha k + \omega^4 h) a_0^3 + 2R_2 \right] \delta\psi \right\} \quad (31)$$

$$\frac{d\delta\psi}{dt} = \frac{\varepsilon}{2(\alpha^2 + \omega^2)} \left\{ \left[ \frac{3}{2\Omega} (\alpha k + \omega^4 h) a_0 + \left( \frac{R_2}{a_0} \right)' \right] \delta a + \left[ \frac{3}{4} (k - \alpha\omega^2 h) a_0^2 + \frac{2}{a_0} R_1 \right] \delta\psi \right\} \quad (32)$$

Phương trình đặc trưng của hệ:

$$\lambda^2 - Z\lambda + S = 0 \quad (33)$$

trong đó:

$$Z = \frac{\varepsilon}{\alpha^2 + \omega^2} \left[ \frac{3}{2} (k - \alpha\omega^2 h) a_0^2 + \frac{1}{a_0} (a_0 R_1)' \right], \quad S = \frac{\varepsilon^2 a_0}{4\omega^2 (\alpha^2 + \omega^2)} \frac{\partial W}{\partial a_0}, \quad (34)$$

Với  $W$  có dạng phương trình (29).

Do đó, điều kiện ổn định của nghiệm dừng là

$$3(k - \alpha\omega^2 h) a_0^3 + 2(a_0 R_1)' < 0, \quad (35)$$

$$\frac{\partial W}{\partial a_0} > 0 \quad (36)$$

Từ phương trình (23) và (35), (36) ta có điều kiện ổn định của hệ:

$$3(k - \alpha\omega^2h)a_0^3 + 2a_0\delta_p\omega^{p-1}\left(\omega\cos\frac{p\pi}{2} - \alpha\sin\frac{p\pi}{2}\right) - \frac{4\alpha h_0}{\pi\omega} - \frac{8\alpha}{\pi}h_2\omega a_0^2 < 0 \quad (37)$$

$$3ka_0\left(\alpha\sigma + \frac{3}{4}ka_0^2 + \delta_p\omega^p\cos\frac{p\pi}{2}\right) + 2\omega^2\left(\sigma + \frac{3}{4}\omega^2ha_0^2 + \delta_p\omega^{p-1}\sin\frac{p\pi}{2} + \frac{4}{\pi\omega a_0}h_0\right)\left(\frac{3}{2}\omega^2ha_0 - \frac{4}{\pi\omega a_0^2}h_0 + \frac{8\omega}{3\pi}h_2\right) > 0 \quad (38)$$

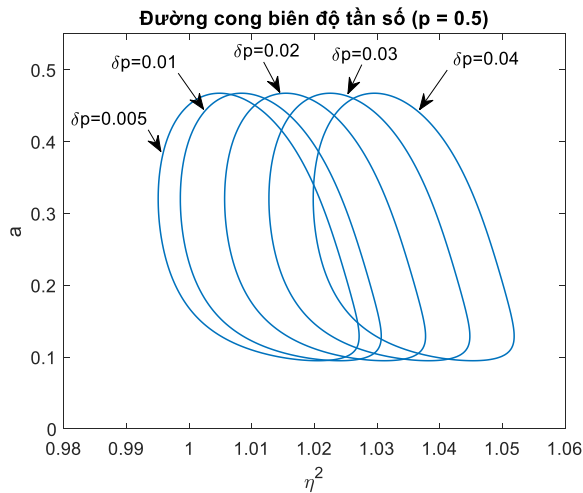
#### 4. Đồ thị đường cong biên độ tần số

Chọn bộ tham số  $\omega = 1, \alpha = 1, \varepsilon = 1, \delta_p = 0.01, p = 0.5, k = -0.1, h = 0.05, h_0 = 0.0025, c = 0.05, \eta = \frac{\Omega}{2\omega}$

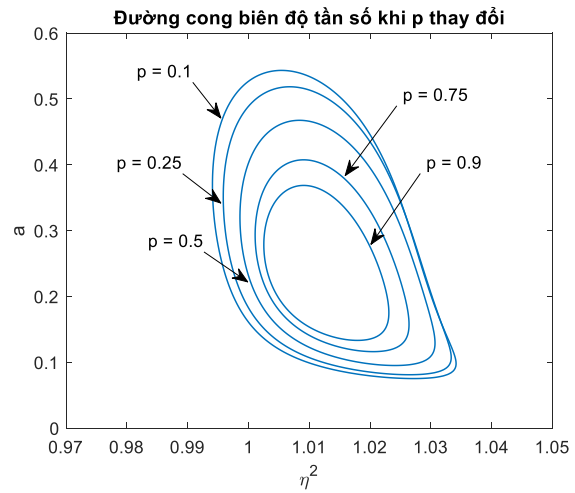
Phương trình vi phân dao động của hệ có dạng

$$\ddot{x} + \dot{x} + x + 1\left[-0.1x^3 + 0.05\dot{x}^3 + 0.0025\text{sign}\dot{x} + 0.01D^{1/2}x - 0.05x\cos\Omega t\right] = 0 \quad (39)$$

Dựa trên phương trình đường cong biên độ tần số (30), ta có các đường cong biên độ tần số được biểu diễn trên các hình 1-2. Ta nghiên cứu ảnh hưởng của các tham số đạo hàm cấp phân số đối với đường cong biên độ tần số. Nếu cấp phân số  $p = 0.5$  và cho hệ số  $\delta_p$  thay đổi, các đường cong biên độ tần số được biểu diễn trên hình 1. Nếu hệ số  $\delta_p = 0.01$  và cấp phân số  $p$  thay đổi, ta được các đường cong biên độ tần số trên hình 2. Từ các đồ thị trên, ta nhận thấy rằng khi cấp phân số  $p$  tăng thì biên độ dao động giảm; hệ số  $\delta_p$  tăng thì biên độ dao động không tăng nhưng pha dao động thay đổi.



Hình 1. Đường cong biên độ tần số khi  $\delta_p$  thay đổi



Hình 2. Đường cong biên độ tần số khi  $p$  thay đổi

#### 5. Kết luận

Nhiều hệ động lực được mô tả bởi các phương trình vi phân phi tuyến yếu. Trong báo cáo này áp dụng phương pháp tiệm cận tính toán dao động cộng hưởng của hệ phi tuyến cấp ba có chứa ma sát Coulomb, ma sát động và cản nhớt cấp phân số. Ưu điểm của phương pháp là tính đơn giản, đặc biệt trong việc tính toán các dao động cộng hưởng.

Sử dụng các phương trình biên độ tần số, các đường cong biên độ tần số được vẽ bằng phần mềm Matlab. Ảnh hưởng của các hệ số và cấp của đạo hàm cấp phân số đối với nghiệm cũng được minh họa thông qua các đường cong biên độ tần số. Do đó, hệ có thể được tối ưu hóa thông qua việc chọn các tham số cấp phân số phù hợp.

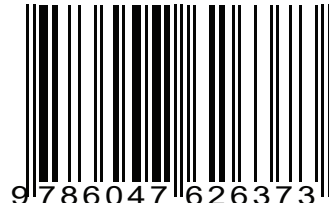
#### Tài liệu tham khảo

- Bagley, R.L and Torvik, P.J., 1983. *A theoretical Basis for the application of fractional calculus to viscoelasticity*. J. of Rheology, Vol. 27, pp. 201- 210.
- Fukunaga, M., Shimizu, N., Nasuno, H., 2009. *A nonlinear fractional derivative model of impulse motion for viscoelastic materials*. Physica Scripta T136 014010 (6p).

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



ISBN: 978-604-76-2637-3



9786047 626373