



## MỤC LỤC

1. Nghiên cứu cấu trúc, độ bền và tính chất của phức platin(II) chứa *O*-toluidin và Eugenol bằng phương pháp hóa học tính toán  
**Mai Thị Thanh Tâm, Phan Đăng Cẩm Tú, Nguyễn Thị Thanh Chi, Trương Thị Cẩm Mai, Nguyễn Tiến Trung**..... 5
2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng nhiệt độ đến hiệu quả của quá trình khử Graphen oxit (GO) thành Graphen oxit dạng khử (RGO) sử dụng chất khử xanh axit ascorbic  
**Phan Thị Thùy Trang, Lâm Thị Phương Thảo, Trương Công Đức, Trương Thanh Tâm** ..... 17
3. Thành phần hóa học và phân lập Zerumbone từ tinh dầu của thân rễ gừng gió (*Zingiber Zerumbet* (L.) Smith) ở Bình Định  
**Nguyễn Lê Tuấn, Đỗ Thị Thanh Thủy, Phạm Lê Như Ý, Nguyễn Thị Nghĩa, Trương Công Đức, Diệp Thị Lan Phương**..... 25
4. Nghiên cứu độ bền và liên kết hóa học của dãy cluster  $Si_2M_2$  (M=Sc-Zn) bằng phương pháp lý thuyết  
**Phan Thị Thu An, Phạm Ngọc Thạch, Lê Thị Cẩm Nhung, Hồ Quốc Đại, Vũ Thị Ngân** ..... 33
5. Khảo sát thành phần hóa học và hoạt tính kháng vi sinh của tinh dầu lá bạch đàn trắng (*Eucalyptus Camadulensis* Dehnh.) ở Quy Nhơn, Bình Định  
**Võ Thị Thanh Tuyền, Nguyễn Lê Bảo Hòa** ..... 45
6. Nghiên cứu tổng hợp Biodiesel từ dầu ăn phế thải trên xúc tác dị thể  $Na_2SiO_3/MgO$   
**Đỗ Thị Diễm Thúy, Trương Thanh Tâm** ..... 53
7. Đặc điểm hình thái, giải phẫu thích nghi của một số loài thực vật nước mặn sống tại rừng ngập mặn thuộc đầm Thị Nại, tỉnh Bình Định  
**Dương Tiến Thạch, Nguyễn Khoa Lân**..... 59
8. Thử khả năng đối kháng của nấm *Trichoderma* với nấm bệnh *Sclerotium Rolfsii* hại lạc trong điều kiện *in vitro*  
**Nguyễn Bá Nghị, Nguyễn Thị Diệp, Ngô Hồng Đức, Đỗ Thu Hà, Nguyễn Thị Mộng Diệp** ..... 73

9.	Chế tạo vật liệu hạt nano TiN/TiO <sub>2</sub> có cấu trúc lõi/vỏ nhằm tăng cường sự hấp phụ bề mặt các phân tử axit 4-mercaptobenzoic <b>Nguyễn Hoài Huệ, Lê Thị Thanh Hương, Nguyễn Thị Huyền, Lê Thị Ngọc Loan</b> .....	83
10.	Một phương pháp mới cho phân tích nhân tố ba chiều <b>Lâm Thị Thanh Tâm</b> .....	91
11.	Nghiên cứu chế tạo màng mỏng CdS:Zn ứng dụng làm lớp đệm trong pin mặt trời màng mỏng CuInS <sub>2</sub> <b>Trần Thanh Thái, Mai Thành Lợi</b> .....	103
12.	Đánh giá chuyên vị mục tiêu của quy trình phân tích tinh phi tuyến trong thiết kế kháng chấn <b>Trần Thanh Tuấn, Nguyễn Thị Khánh Ngân, Phạm Thị Lan</b> .....	111
13.	Rèn luyện tư duy người học qua bài toán ngược xây dựng sơ đồ thay thế máy biến áp khi quy đổi sơ cấp về thứ cấp <b>Nguyễn Ngọc Mỹ, Nguyễn Thái Bảo</b> .....	123
14.	Ước lượng thống kê hàm phân phối của sai số trong dự báo ngắn hạn về năng lượng mặt trời <b>Lê Tuấn Hộ</b> .....	131
15.	Đặc điểm sinh học dinh dưỡng của cá Chạch cát ( <i>Cobitis</i> sp.) phân bố ở sông An Lão - Bình Định <b>Võ Văn Chí, Trần Thanh An</b> .....	141

## NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, ĐỘ BỀN VÀ TÍNH CHẤT CỦA PHỨC PLATIN(II) CHỨA *o*-TOLUIDIN VÀ EUGENOL BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN

MAI THỊ THANH TÂM<sup>1</sup>, PHAN ĐẶNG CẨM TÚ<sup>1</sup>, NGUYỄN THỊ THANH CHI<sup>3</sup>,  
TRƯƠNG THỊ CẨM MAI<sup>2</sup>, NGUYỄN TIẾN TRUNG<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>3</sup>Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

### TÓM TẮT

*Sự tương tác của [PtCl<sub>3</sub>(Eug)]<sup>-</sup> với *o*-toluidin được nghiên cứu ở mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ. Biến thiên enthalpy và biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các phản ứng tạo phức nằm trong khoảng 34,95 - 45,31 kcal.mol<sup>-1</sup> và 39,66 - 51,41 kcal.mol<sup>-1</sup> tương ứng. Sản phẩm của các phản ứng phù hợp với hiệu ứng trans đối với phức vuông phẳng. Kết quả phân tích AIM và NBO cho thấy độ bền của phức được quyết định chủ yếu bởi tương tác Pt...N cùng với sự hỗ trợ của liên kết hydro C-H...Cl; tương tác Pt...N trong phức trans bền hơn phức cis. Đáng chú ý, phổ IR thu được từ phương pháp tính toán phù hợp với các kết quả thực nghiệm.*

**Từ khóa:** Eugenol, thuyết phiếm hàm mật độ, phức platin(II), *o*-toluidin.

### ABSTRACT

#### **A theoretical study on structure, stability and property of platinum(II) complex containing *o*-toluidin and eugenol using computational chemical method**

*Interaction of [PtCl<sub>3</sub>(Eug)]<sup>-</sup> with *o*-toluidin is investigated by using the B3LYP/LanL2DZ level of theory. Variations of enthalpy and Gibbs free energies of reactions forming complexes range from 34,95 - 45,31 kcal.mol<sup>-1</sup> and 39,66 - 51,41 kcal.mol<sup>-1</sup> respectively. The products of the reactions are consistent with the trans effect for square-planar complexes. The AIM and NBO results indicate that the stability of complexes is mainly determined by the Pt...N interaction with an additional complementary of C-H...Cl hydrogen bonds. It is found that the Pt...N interactions are more stable for the trans-complexes than for the cis-complexes. Remarkably, the IR spectra of the most stable complex at the B3LYP/LanL2DZ level are well matched with the results of the experimental spectrum.*

**Keywords:** Eugenol, density functional theory, platinum(II) complex, *o*-toluidin.

### 1. Giới thiệu

Phức chất Pt(II) đã và đang rất được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu bởi ý nghĩa to lớn của nó không chỉ trong lĩnh vực lý thuyết hóa học phức chất mà cả ứng dụng của nó trong y học. Các thuốc chứa hoạt chất là phức chất Pt(II) như cisplatin, carboplatin, oxaliplatin đang được sử dụng phổ biến trong việc điều trị nhiều bệnh ung thư. Cisplatin là một tác nhân chống khối u được sử dụng rộng rãi trong điều trị ung thư tinh hoàn và buồng trứng; carboplatin được sử dụng rộng rãi cho điều trị ung thư phổi và ung thư buồng trứng; oxaliplatin gần đây đã được chấp thuận

\*Email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 15/7/2018; Ngày nhận đăng: 10/8/2018

tại Mỹ để điều trị ung thư đại trực tràng... Tuy nhiên các loại thuốc này còn gây ra nhiều tác dụng phụ và không hiệu quả đối với nhiều dòng tế bào ung thư, vì vậy việc nghiên cứu tổng hợp các phức chất của platin(II) có hoạt tính kháng ung thư cao, giảm tác dụng phụ so với các thể hệ thuốc trước đó, đặc biệt là phức chất chứa phối tử có nguồn gốc thiên nhiên đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới [1], [2].

Eugenol (4-allyl-2-metoxiphenol) (Eug) là thành phần chính trong cây đinh hương, cây hương nhu (loại thảo mộc rất phổ biến ở Việt Nam), đã được sử dụng trong công nghiệp hương liệu, trong y học làm chất sát khuẩn, thuốc giảm đau, chẻ xi măng hàn răng. Nhiều nghiên cứu cho thấy eugenol có khả năng ức chế một số loại tế bào ung thư [3], [4]. Gần đây, eugenol đã được đưa vào cầu phối trí của Pt(II) dưới dạng các phức chất đơn nhân  $K[PtCl_3(Eug)]$  và phức chất hai nhân  $[PtCl(Eug-1H)]_2$ . Các phức chất này đã được nghiên cứu tương tác với amin tạo ra một số phức chất có hoạt tính sinh học tiềm năng [5], [6], [7], tuy nhiên phức chất platin(II) chứa eugenol và amin chưa được nghiên cứu nhiều. Vì vậy sự kết hợp hóa học tính toán và phương pháp vật lý hiện đại để xác định cấu trúc và tính chất của phức Pt(II) đã mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới. Trong bài báo này chúng tôi trình bày chi tiết về cấu trúc hình học, độ bền của các phức hình thành trong phản ứng giữa *o*-toluidin với  $[PtCl_3(Eug)]^-$ , đồng thời đánh giá vai trò đóng góp của các tương tác đến độ bền các phức cũng như phân tích bản chất của chúng.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc hình học của monome và các phức tạo thành từ phản ứng giữa *o*-toluidin với  $[PtCl_3(Eug)]^-$  được tối ưu ở mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ bằng phần mềm Gaussian 09 (phiên bản A.01) [8]. Biến thiên enthalpy ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) và biến thiên năng lượng tự do Gibbs ( $\Delta G_{298}^{\circ}$ ) của các quá trình tương ứng được tính theo công thức như sau:

$$\Delta H_{298\text{ K}}^{\circ} = \left[ \sum (E_o + H_{\text{corr}})_{\text{sp}} - \sum (E_o + H_{\text{corr}})_{\text{pu}} \right]$$

$$\Delta G_{298\text{ K}}^{\circ} = \left[ \sum (E_o + G_{\text{corr}})_{\text{sp}} - \sum (E_o + G_{\text{corr}})_{\text{pu}} \right]$$

Trong đó,  $E_o$  là giá trị năng lượng electron tổng và  $H_{\text{corr}}$ ,  $G_{\text{corr}}$  lần lượt là giá trị hiệu chỉnh enthalpy, hiệu chỉnh năng lượng tự do Gibbs. Phương pháp phân tích AIM (Atoms in molecules) được sử dụng để nghiên cứu sự có mặt, độ bền và vai trò của các tương tác làm bền phức. Hình học topo và các giá trị mật độ electron ( $\rho(r)$ ), Laplacian ( $\nabla^2\rho(r)$ ), tổng năng lượng mật độ electron khu trú ( $H(r)$ ) tại các điểm tới hạn liên kết (BCP) được tính bằng phần mềm AIM 2000 [9]. Phân tích NBO được thực hiện bằng phần mềm NBO 5.G [10] tại cùng mức lý thuyết để đánh giá sự chuyển electron và sự hình thành tương tác trong các phức khảo sát. Kết quả phổ IR của phức Pt(II) cũng được so sánh với kết quả thực nghiệm. Phổ IR thực nghiệm của phức chất nghiên cứu được đo bằng kỹ thuật tạo mẫu ép viên KBr trong vùng  $4000 \div 400 \text{ cm}^{-1}$ ; phổ  $^1\text{H}$  NMR và NOESY của phức chất được ghi trên máy Bruker AVANCE 500 MHz, tất cả ở 298-300 K tại Viện Hóa học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

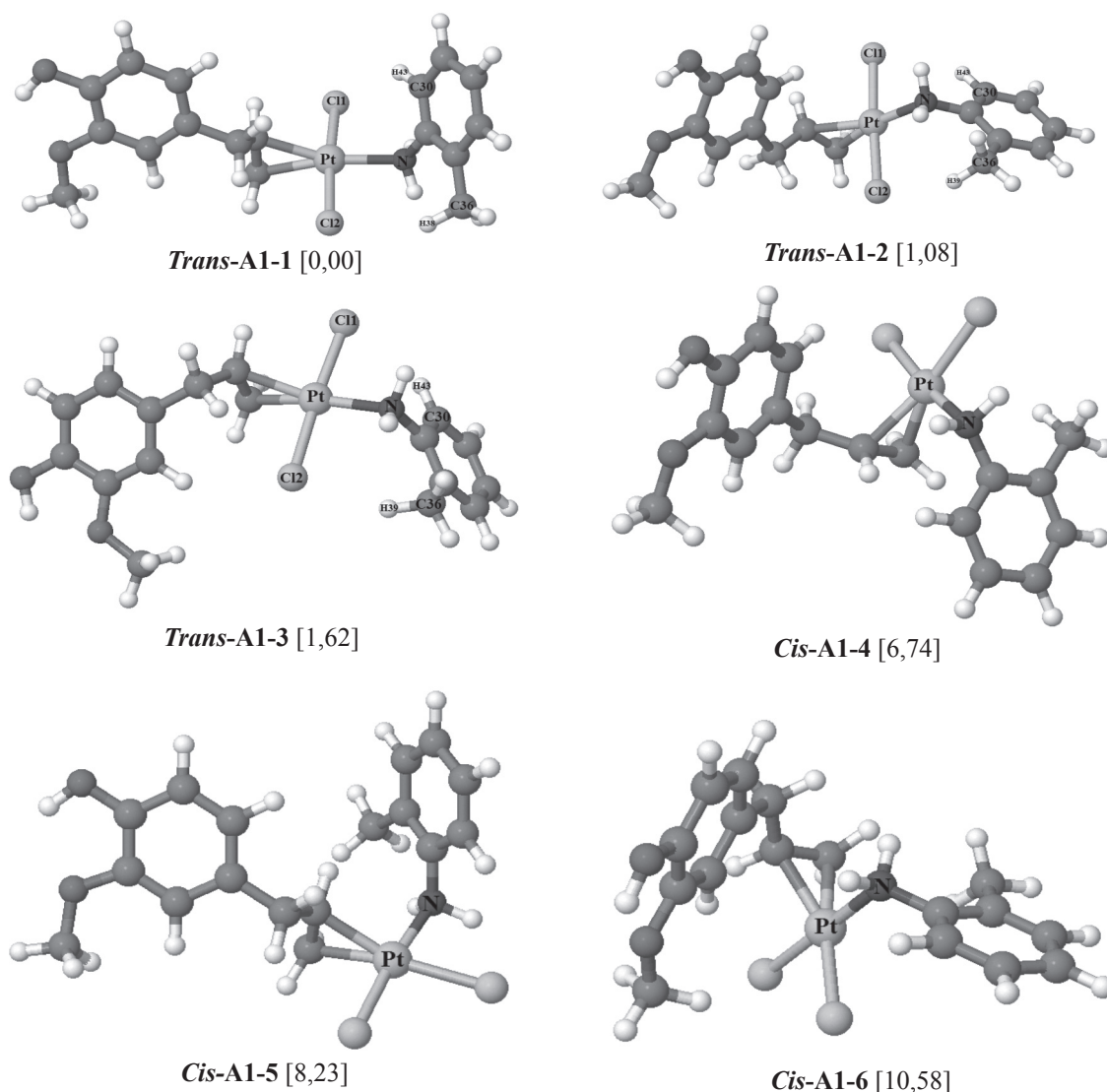
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Cấu trúc và độ bền của phức Pt(II)

Thực hiện tối ưu hình học các phức  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$  tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ, chúng tôi thu được các cấu trúc bền được chỉ ra ở Hình 1. Các phức  $[PtCl_2(Eug)$

(*o*-toluidin)] được kí hiệu **X-A1-n**, với X=*Trans*, *Cis*; n= 1, 2, 3,... là số thứ tự các đồng phân. Giá trị năng lượng tương đối ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) được chỉ ra trong ngoặc vuông [].

Hình 1 cho thấy trong  $[\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin})]$ , Pt liên kết phối trí với *o*-toluidin qua N vì trên nguyên tử N còn có một cặp electron tự do. Trong đó, phối tử *o*-toluidin hoặc ở vị trí *cis* hoặc ở vị trí *trans* so với nhánh allyl của phối tử eugenol. Giá trị năng lượng tương đối của các phức Pt(II) được sắp xếp tăng dần theo thứ tự: ***Trans*-A1-1 > *Trans*-A1-2 > *Trans*-A1-3 > *Cis*-A1-4 > *Cis*-A1-5 > *Cis*-A1-6**. Như vậy, phức  $[\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin})]$  bền nhất được dự đoán có dạng hình học ***Trans*-A1-1**.



**Hình 1.** Cấu trúc hình học bền của  $[\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin})]$  tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ

Để khảo sát khả năng phản ứng giữa  $[\text{PtCl}_3(\text{Eug})]^-$  với *o*-toluidin, chúng tôi tiếp tục tính các giá trị biến thiên enthalpy và biến thiên năng lượng Gibbs (được liệt kê trong Bảng 1).

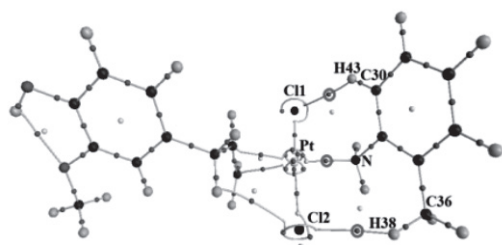
**Bảng 1.** Biến thiên enthalpy ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) và biến thiên năng lượng tự do Gibbs ( $\Delta G_{298}^{\circ}$ ) (kcal.mol<sup>-1</sup>) của các phức [PtCl<sub>2</sub>(Eug)(*o*-toluidin)] tại B3LYP/LanL2DZ

Phức	$\Delta H_{298}^{\circ}$	$\Delta G_{298}^{\circ}$
<b>Trans- A1-1</b>	34,95	39,66
<b>Trans- A1-2</b>	35,98	40,87
<b>Trans- A1-3</b>	36,56	41,49
<b>Cis- A1-4</b>	41,53	47,03
<b>Cis- A1-5</b>	43,13	48,00
<b>Cis- A1-6</b>	45,31	51,41

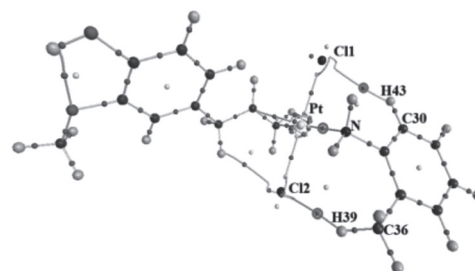
Kết quả thu được cho thấy đồng phân có biến thiên enthalpy thấp nhất là **Trans-A1-1** (34,95 kcal.mol<sup>-1</sup>) được tạo thành khi thay thế một nguyên tử Cl ở vị trí *trans* trong [PtCl<sub>3</sub>(Eug)] bởi *o*-toluidin tại nguyên tử N. Đồng phân kém bền nhất là **Cis-A1-6** với biến thiên enthalpy cao nhất (45,31 kcal.mol<sup>-1</sup>). Độ bền của các phức giảm dần theo thứ tự từ **Trans-A1-1** đến **Cis-A1-6**. Các thông số nhiệt động  $\Delta H_{298}^{\circ}$  và  $\Delta G_{298}^{\circ}$  của phản ứng tạo ra phức *trans* đều thấp hơn so với phản ứng tạo ra phức *cis*. Đối với các phức *trans*, **Trans-A1-1** có các giá trị biến thiên enthalpy và biến thiên năng lượng tự do Gibbs thấp hơn **Trans-A1-2** và **Trans-A1-3** khoảng 1,03 - 1,61 kcal.mol<sup>-1</sup> và 1,02 - 1,53 kcal.mol<sup>-1</sup> tương ứng. Trong khi đó, các giá trị này của phức *cis* cao hơn phức **Trans-A1-1** khoảng 6,58 - 10,31 kcal.mol<sup>-1</sup> và 7,37 - 11,75 kcal.mol<sup>-1</sup> tương ứng. Như vậy có thể dự đoán rằng khi [PtCl<sub>3</sub>(Eug)] tương tác với *o*-toluidin, phức chất *trans* ưu tiên tạo thành hơn so với phức *cis*, và phức bền nhất là **Trans-A1-1** có cấu hình *trans*. Kết quả này phù hợp với ảnh hưởng của hiệu ứng *trans* đối với các phức chất vuông phẳng [11]. Mặt khác, các giá trị  $\Delta H_{298}^{\circ}$  và  $\Delta G_{298}^{\circ}$  của phản ứng đều dương, do đó khả năng thay thế phối tử Cl bởi *o*-toluidin trong phức Pt(II) ở pha khí không thuận lợi về mặt nhiệt động.

### 3.2. Phân tích AIM

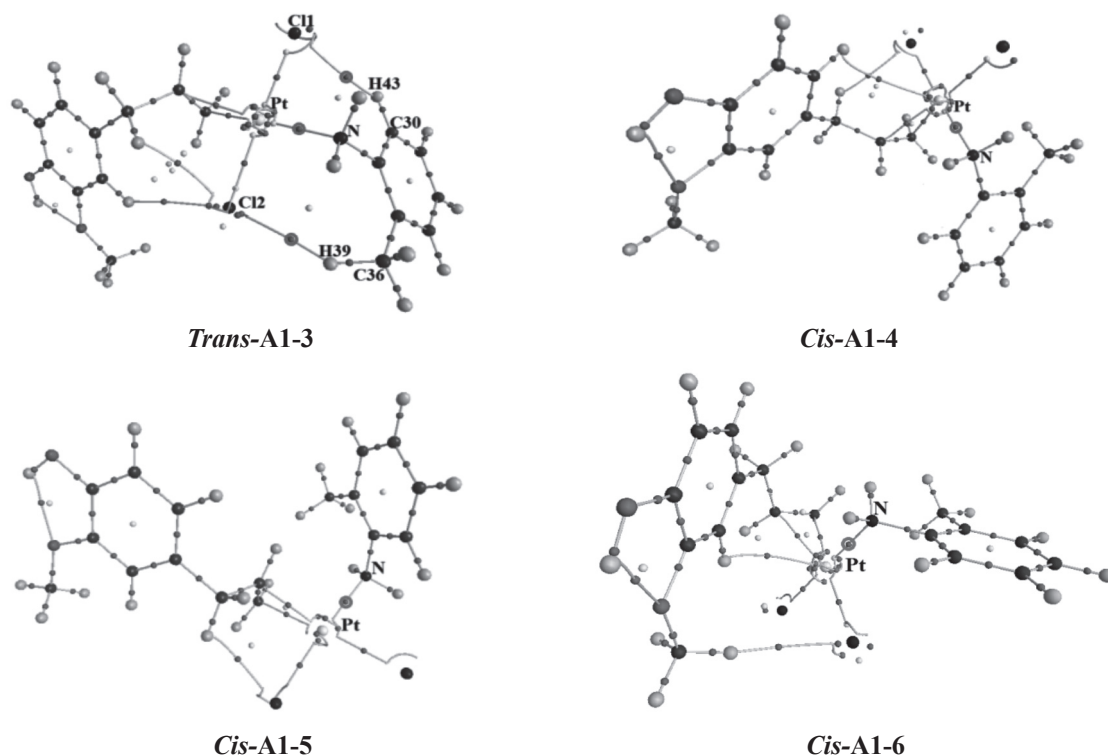
Để nghiên cứu sự có mặt, vai trò của các tương tác làm bền trong phức Pt(II), chúng tôi tiếp tục thực hiện phân tích AIM ở cùng mức lý thuyết. Hình học topo của các phức này được thể hiện ở hình 2. Kết quả cho thấy có sự tồn tại các điểm tới hạn liên kết (BCP) (quả cầu màu đỏ trong vòng tròn màu đỏ) giữa các tiếp xúc minh chứng việc hình thành các tương tác ngoại phân tử Pt...N, H...Cl trong các phức.



**Trans-A1-1**



**Trans-A1-2**



Hình 2. Hình học topo của phức  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$

Bảng 2 liệt kê các thông số mật độ electron ( $\rho(r)$ ), Laplacian ( $\nabla^2(r)$ ), mật độ động năng electron ( $G(r)$ ), mật độ thế năng electron ( $V(r)$ ) và tổng năng lượng mật độ electron khu trú  $H(r)$  tại các BCP của một số tương tác được lựa chọn trong các phức hình thành.

Bảng 2. Mật độ electron ( $\rho(r)$ ), Laplacian ( $\nabla^2\rho(r)$ ) và  $H(r)$  (au) tại các BCP của liên kết trong phức  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$

Phức	BCP	$\rho(r)$ (au)	$\nabla^2\rho(r)$ (au)	$H(r)$ (au)	$G/ V(r) $
<b>Trans-A1-1</b>	Pt...N	0,0965	0,3364	-0,0253	0,8116
	C30-H43...Cl1	0,0080	0,0267	0,0011	1,2551
	C36-H38...Cl2	0,0085	0,0270	0,0010	1,2205
<b>Trans-A1-2</b>	Pt...N	0,0963	0,3345	-0,0254	0,8110
	C30-H43...Cl1	0,0077	0,0261	0,0011	1,2623
	C36-H39...Cl2	0,0087	0,0274	0,0010	1,2180
<b>Trans-A1-3</b>	Pt...N	0,0959	0,3340	-0,0252	0,8117
	C30-H43...Cl1	0,0075	0,0268	0,0011	1,2727
	C36-H39...Cl2	0,0086	0,0270	0,0010	1,2234
<b>Cis-A1-4</b>	Pt...N	0,0946	0,3412	-0,0243	0,8163
<b>Cis-A1-5</b>	Pt...N	0,0945	0,3406	-0,0242	0,8188
<b>Cis-A1-6</b>	Pt...N	0,0938	0,3387	-0,0237	0,8199

Các số liệu trên Bảng 2 cho thấy giá trị mật độ electron ( $\rho(r)$ ) tại các tương tác Pt...N của các phức  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$  trong khoảng từ 0,0938 đến 0,0965 au. Các giá trị  $\nabla^2\rho(r)$  tại BCP của tiếp xúc Pt...N trong các phức này đều dương, giá trị  $H(r)$  âm nhẹ và tỉ lệ  $G/|V(r)| \leq 1$ . Do đó, tương tác giữa Pt với N thuộc loại tương tác yếu có bản chất một phần cộng hóa trị [12]. Ngoài ra trong các phức *trans* còn có sự tồn tại của các liên kết hydro C–H...Cl với mật độ electron (trong khoảng 0,0075 - 0,0087 au) tại BCP nhỏ hơn đáng kể so với các tương tác Pt...N. Bên cạnh đó, các giá trị  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $H(r) > 0$  và  $G/|V(r)| > 1$  cho thấy các liên kết hydro C–H...Cl thuộc loại tương tác yếu không cộng hóa trị [12]. Đáng chú ý, các liên kết hydro này chỉ xuất hiện trong các phức *trans*, kết hợp với các kết quả phân tích độ bền ở trên, chúng tôi khẳng định rằng liên kết hydro C–H...Cl chỉ đóng vai trò hỗ trợ trong việc làm bền phức Pt(II) cùng với vai trò chính của tương tác Pt...N.

Kết quả phân tích AIM cho thấy, giá trị  $\rho(r)$  tại BCP của tiếp xúc Pt...N giảm dần theo thứ tự ***Trans-A1-1*** > ***Trans-A1-2*** > ***Trans-A1-3*** > ***Cis-A1-4*** > ***Cis-A1-5*** > ***Cis-A1-6***. Cụ thể, mật độ electron tại BCP của Pt...N ở phức dạng *trans* cao hơn dạng *cis* khoảng 0,0013 - 0,0027 au, khẳng định thêm rằng các phức *trans* bền hơn các phức *cis*. Nhận định này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được khi phân tích cấu trúc, biến thiên enthalpy và biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các phản ứng. Kết quả này còn cho thấy vai trò đóng góp chính của tương tác Pt...N trong việc làm bền các phức.

### 3.3. Kết quả phân tích NBO

Để hiểu rõ về sự hình thành liên kết, sự chuyển electron trong các phức, chúng tôi tiến hành phân tích NBO cho các phức  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$  tại cùng mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ. Kết quả được tổng hợp ở Bảng 3.

**Bảng 3.** Kết quả phân tích NBO của các phức  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$

Phức	EDT(e)	Sự chuyển electron	$E_{inter}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
<b><i>Trans-A1-1</i></b>	0,2315 <sup>a)</sup>	n(N)→n*(Pt)	92,25
		n(N)→σ*(Pt-Cl)	6,09
		n(Cl)→σ*(C-H)	2,82
<b><i>Trans-A1-2</i></b>	0,2303 <sup>a)</sup>	n(N)→n*(Pt)	92,04
		n(N)→σ*(Pt-Cl)	6,22
		n(Cl)→σ*(C-H)	2,77
<b><i>Trans-A1-3</i></b>	0,2451 <sup>a)</sup>	n(N)→n*(Pt)	90,39
		n(N)→σ*(Pt-Cl)	7,16
		n(Cl)→σ*(C-H)	2,76
<b><i>Cis-A1-4</i></b>	0,2479 <sup>a)</sup>	n(N)→n*(Pt)	13,09
		n(N)→σ*(Pt-Cl)	82,72
<b><i>Cis-A1-5</i></b>	0,2303 <sup>a)</sup>	n(N)→n*(Pt)	13,22
		n(N)→σ*(Pt-Cl)	82,16
<b><i>Cis-A1-6</i></b>	0,2765 <sup>a)</sup>	n(N)→σ*(Pt-Cl)	85,34

<sup>a)</sup> là giá trị mật độ electron tổng của hợp phần *o*-toluidin

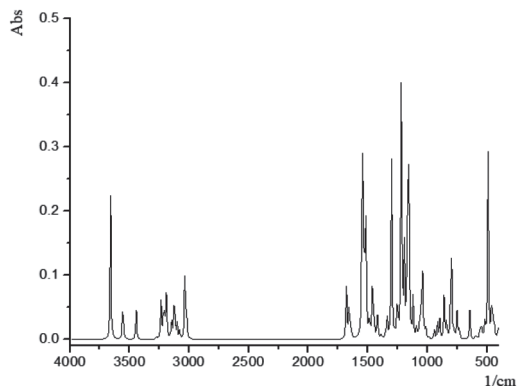


Kết quả phân tích NBO cho thấy giá trị mật độ electron tổng (EDT) của hợp phần *o*-toluidin trong các phức Pt(II) đều dương (0,2303 - 0,2765 e), chứng tỏ khi hình thành phức đã có sự chuyển electron từ *o*-toluidin sang hợp phần [PtCl<sub>2</sub>(Eug)]. Sự chuyển electron từ cặp electron riêng của N (n(N)) đến orbital n\*(Pt) trong các phức *trans* đều lớn hơn nhiều so với các phức *cis*. Giá trị năng lượng tương tác siêu liên hợp ( $E_{inter}$ ) tương ứng cho hai loại tương tác này là 90,39 - 92,25 kcal.mol<sup>-1</sup> và 0 - 4,33 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ngược lại, sự chuyển electron từ n(N) đến  $\sigma^*(Pt-Cl)$  trong các phức *trans* đều nhỏ hơn nhiều so với các phức *cis* (giá trị  $E_{inter}$  tương ứng cho hai loại tương tác này là 6,09 - 6,22 kcal.mol<sup>-1</sup> và 80,99 - 85,34 kcal.mol<sup>-1</sup>). Do đó, đối với phức *trans*, bước chuyển electron n(N)→n\*(Pt) đóng vai trò quyết định trong việc làm bền phức, còn độ bền của các phức *cis* được đóng góp chủ yếu bởi bước chuyển n(N)→ $\sigma^*(Pt-Cl)$ . Mặt khác, tương tác giữa eugenol và *o*-toluidin còn xuất hiện bước chuyển n(Cl)→ $\sigma^*(C-H)$ , tuy nhiên giá trị  $E_{inter}$  là rất nhỏ (2,76 - 2,82 kcal.mol<sup>-1</sup>). Điều này khẳng định lại vai trò của các tương tác trong việc làm bền phức: tương tác Pt...N bền hơn và đóng góp đáng kể vào độ bền của phức so với các liên kết hydro C-H...Cl. Kết quả thu được cho thấy giá trị tổng năng lượng tương tác siêu liên hợp ( $\Sigma E_{inter}$ ) cho các bước chuyển electron n(N)→n\*(Pt) và n(N)→ $\sigma^*(Pt-Cl)$  của các phức *trans* đều lớn hơn so với các giá trị tương ứng trong phức *cis*. Cụ thể, giá trị  $\Sigma E_{inter}$  của phức **Trans-A1-1** là lớn nhất với 98,34 kcal.mol<sup>-1</sup> và của phức **Cis-A1-6** là nhỏ nhất với 85,34 kcal.mol<sup>-1</sup>; giá trị này giảm dần theo độ bền của các phức **Trans-A1-1**>**Trans-A1-2**>**Trans-A1-3**>**Cis-A1-4**>**Cis-A1-5**>**Cis-A1-6**. Thứ tự sắp xếp này hoàn toàn hợp với kết quả phân tích năng lượng và phân tích AIM.

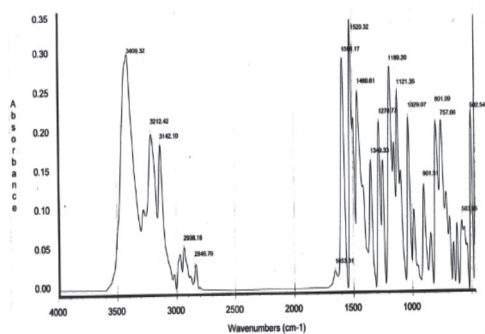
### 3.4. So sánh kết quả tính toán với thực nghiệm

#### 3.4.1. Phổ hồng ngoại của phức chất

Để đánh giá sự phù hợp của cấu trúc bền của phức tương tác [PtCl<sub>2</sub>(Eug)]- với *o*-toluidin tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ, phổ hồng ngoại (IR) của phức **Trans-A1-1** được so sánh với kết quả thu được từ thực nghiệm. Hình 3a và 3b mô tả phổ IR của phức chất [PtCl<sub>2</sub>(Eug)(*o*-toluidin)] thu được từ phương pháp tính toán và thực nghiệm [13].



Hình 3a. Phổ IR của phức **Trans-A1-1**



Hình 3b. Phổ IR thực nghiệm

Kết quả quy kết các tín hiệu được trình bày trong Bảng 4.

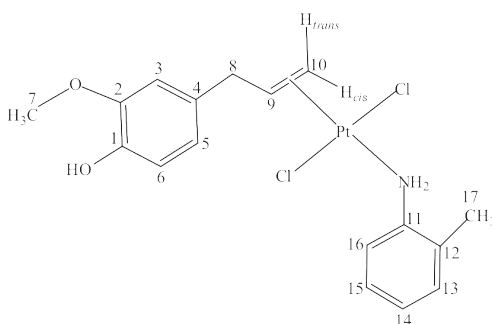
**Bảng 4.** Các vân hấp thụ chính trên vùng phổ hồng ngoại của các phức chất  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$  ( $cm^{-1}$ )

Phức chất	$\nu_{OH}$	$\nu_{NH}$	$\nu_{CH}$ (thơm, anken)	$\nu_{CH}$ (no)	$\delta_{NH}$ , $\nu_{C=C}$	$\delta_{CH_2}$ no, $\delta_{NH}$	$\nu_{Pt-N}$	$\nu_{Pt-C=C}$
$[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$ (thực nghiệm)	3409	3212; 3142	3014	2938; 2946	1588; 1520	1460; 1349	583	-
<b>Trans-A1-1</b>	3658	3555; 3444	3238	3036; 3123	1548; 1530	1492; 1419	548	450

Từ Hình 3a và 3b cho thấy có sự phù hợp của phổ IR thực nghiệm và tính toán. Các kết quả tập hợp ở Bảng 4 cho thấy hầu hết các vân hấp thụ xuất hiện trên phổ IR đều đặc trưng cho các nhóm nguyên tử trong phân tử phức chất, chứng tỏ có sự phù hợp về thành phần, cấu tạo của phức chất. Chẳng hạn, sự xuất hiện của các vân hấp thụ cường độ trung bình ở  $2938\div 3123\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động  $\nu_{CH}$  (no) của eugenol hoặc amin. Sự giảm tần số của vân phổ đặc trưng cho dao động  $\nu_{C=C}$  từ  $1640\text{ cm}^{-1}$  xuống  $1520\div 1588\text{ cm}^{-1}$  và sự xuất hiện của vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị  $\nu_{Pt-C=C}$  khoảng  $450\text{ cm}^{-1}$ , chứng tỏ eugenol đã phối trí với Pt(II) qua liên kết C=C của nhánh allyl. Sự giảm tần số  $\nu_{NH}$  từ  $3450\div 3300\text{ cm}^{-1}$  ở dạng tự do xuống ở  $3142\div 3212\text{ cm}^{-1}$  (phổ thực nghiệm) và sự xuất hiện vân hấp thụ đặc trưng cho dao động  $\nu_{Pt-N}$  ở  $548\div 583\text{ cm}^{-1}$ , chứng tỏ *o*-toluidin đã phối trí với Pt(II) qua nguyên tử N của nhóm  $NH_2$ . Nhìn chung, phổ IR của phức chất thu được từ phương pháp tính toán tương đối phù hợp với phổ IR thực nghiệm. Sự sai khác một ít về tần số dao động hóa trị do kết quả tính phổ IR của phức chất được thực hiện ở pha khí tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ, trong khi kết quả thực nghiệm được đo với dung môi, kỹ thuật KBr rắn và ép viên ở 298 - 300 K, và sai khác này là cho phép đối với việc dùng mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ trong tính toán phổ IR.

### 3.4.2. Phổ $^1H$ NMR và NOESY của phức chất

Kết quả phổ IR thực nghiệm và lý thuyết các phức Pt(II) chứa phối tử eugenol với *o*-toluidin chỉ cho biết sự phù hợp về thành phần cấu tạo và một số nhóm chức đặc trưng mà không thể khẳng định hoàn toàn chính xác cấu trúc hình học. Vì vậy, chúng tôi tiến hành phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1H$  NMR và NOESY thực nghiệm [13] để xác định cấu trúc các phức  $[PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$ . Để thuận lợi cho việc quy kết các tín hiệu phổ  $^1H$  NMR của phức chất, các proton của phức  $[(PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$  được đánh số như trên Hình 4.



**Hình 4.** Số chỉ vị trí các proton của phức  $[(PtCl_2(Eug)(o\text{-toluidin})]$

Để quy kết được tín hiệu của các proton của Eug trên phổ  $^1\text{H}$  NMR của phức chất  $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$ , chúng tôi dựa vào các yếu tố độ dịch chuyển hóa học ( $\delta$ ), cường độ vân phổ, tương tác spin-spin, giá trị hằng số tách  $J$  đối với mỗi vân phổ và phổ [14]. Các tín hiệu proton được quy kết thể hiện trong Bảng 5.

**Bảng 5.** Tín hiệu của các proton trên phổ  $^1\text{H}$  NMR trong phức chất  $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$   $\delta(\text{ppm}); J(\text{Hz})$

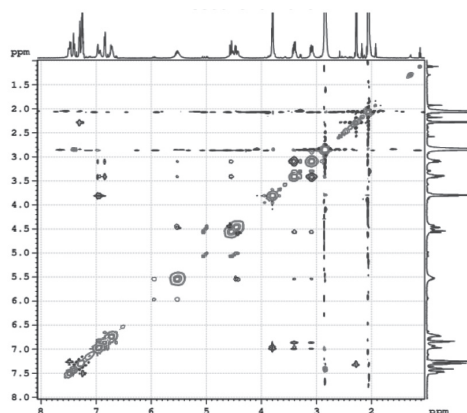
Chất	OH	H3	H5	H6	H7
Eug tự do	7,30; s	6,78; d; $^4J$ 1,5	6,63; dd; $^3J$ 8; $^4J$ 1,5	6,76; d; $^3J$ 8	3,81; s
<i>Trans</i> - $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$	7,37; s	6,96; d; $^4J$ 1,5	6,84; dd; $^3J$ 8; $^4J$ 2	6,75; d; $^3J$ 8	3,79; s
Chất	H8a	H8b	H9	H10 <i>trans</i>	H10 <i>cis</i>
Eug tự do	3,29; d; $^3J$ 7		5,94; m	5,05; dd; $^2J$ 1,5; $^3J$ 16,5	4,99 d; $^3J$ 10
<i>Trans</i> - $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$	3,08; dd $^2J$ 14,5; $^3J$ 6,5; $^3J_{\text{PtH}}$ 50	3,41; dd $^2J$ 14,5; $^3J$ 7,5	5,53; m; $^2J_{\text{PtH}}$ 70	4,54; dd $^2J$ 1,5; $^3J$ 13,5;	4,44; dd $^2J$ 1; $^3J$ 7,5;
Chất	H13	H14	H15	H16	H17
<i>Trans</i> - $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$	7,27; d; $^3J$ 7,5	7,26; dd $^3J$ 6,0	7,37; dd $^3J$ 8,5	7,47; d $^3J$ 8,5	2,28; s

Chú thích: s: vân đơn; d: vân đôi; dd: vân đôi - đôi; m: vân bội.

Hình 5a và 5b là phổ  $^1\text{H}$  NMR và NOESY của phức chất  $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$  [13]



**Hình 5a.** Phổ  $^1\text{H}$  NMR của phức  $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$



**Hình 5b.** Phổ NOESY của phức  $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$

Trên phổ  $^1\text{H}$  NMR của phức chất  $[(\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin}))]$  quy kết được proton của một bộ tín hiệu chính. Số liệu ở Bảng 5 cho thấy hầu hết các vân cộng hưởng proton của Eug đều khác so với Eug tự do chứng tỏ Eug đã phối trí với Pt(II). Sự giảm độ dịch chuyển hóa học của H9, H10*cis*, H10*trans* so với Eug tự do và sự không tương đương của 2H8 mà vốn tương đương

ở phối tử tự do kèm theo việc xuất hiện các tín hiệu vệ tinh ở H9, H10 $_{trans}$ , H10 $_{cis}$  do  $^{195}\text{Pt}$  gây tách cho phép kết luận Pt(II) đã tạo phức với Eug qua C=C của nhánh allyl theo kiểu liên kết ba tâm. Trên phổ NOESY của phức  $[\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin})]$  (Hình 5b) không xuất hiện pic giao nào của các proton của Eug với toluidin chứng tỏ  $o\text{-toluidin}$  và eugenol ở vị trí  $trans$  với nhau. Do đó kết quả thu được từ phương pháp tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ là hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm.

#### 4. Kết luận

1/ Nghiên cứu phản ứng giữa  $[\text{PtCl}_3(\text{Eug})]^-$  với  $o\text{-toluidin}$  chúng tôi thu được 6 phức bền với biến thiên enthalpy và biến thiên năng lượng tự do Gibbs nằm trong khoảng 34,95 - 45,31 kcal.mol $^{-1}$  và 39,66 - 51,41 kcal.mol $^{-1}$  tương ứng. Phức  $[\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{Eug})(o\text{-toluidin})]$  bền nhất có cấu hình  $trans$  (**Trans-A1-1**), trong đó  $o\text{-toluidin}$  phối trí với Pt qua nguyên tử N. Độ bền các phức giảm dần theo thứ tự: **Trans-A1-1**>**Trans-A1-2**>**Trans-A1-3**>**Cis-A1-4**>**Cis-A1-5**>**Cis-A1-6**. Độ bền phức  $trans$  được đóng góp quyết định bởi bước chuyển electron  $n(\text{N})\rightarrow n^*(\text{Pt})$ , trong khi bước chuyển  $n(\text{N})\rightarrow\sigma^*(\text{Pt}-\text{Cl})$  đóng góp chính đến độ bền các phức  $cis$ .

2/ Kết quả phân tích AIM cho thấy các tương tác Pt $\cdots$ N là tương tác yếu và có một phần bản chất cộng hóa trị, các liên kết hydro C-H $\cdots$ Cl thuộc loại liên kết yếu không cộng hóa trị. Các kết quả phân tích AIM và NBO cho thấy tương tác Pt $\cdots$ N trong phức  $trans$  bền hơn trong phức  $cis$  và độ bền các phức được quyết định bởi tương tác Pt $\cdots$ N cùng với vai trò đóng góp thêm của liên kết hydro C-H $\cdots$ Cl.

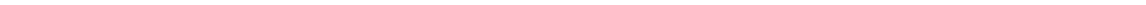
3/ Từ phổ IR,  $^1\text{H}$  NMR và NOESY của phức chất thu được từ thực nghiệm cho thấy có sự phù hợp và tương đồng cao với kết quả tính toán tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ. Sản phẩm bền nhất của phản ứng giữa  $[\text{PtCl}_3(\text{Eug})]^-$  với  $o\text{-toluidin}$  là **Trans-A1-1**, hoàn toàn phù hợp với phức chất tổng hợp từ thực nghiệm là  $trans\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{Eug})(o\text{-toluidin})]$ .

**Lời cảm ơn:** Công trình này được hoàn thành với sự tài trợ của Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2017-DQN-04.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V. K. Alice, W. H. Trevor, *Platinum drug distribution in cancer cells and tumors*, Chemical Reviews, 109(10), 4911-4920, (2009).
2. M. M. William, O. O. Martin, M. M. Abram, S. Morounke, J. Jeroen, V. M. Luc, *Imino-quinolyl palladium(II) and platinum(II) complexes: Synthesis, characterization, molecular structures and cytotoxic effect*, Inorganica Chimica Acta, 400, 197-202, (2013).
3. Al. W. Rana, E. Warde, S. Meghri, S. Remi, E. S. Marwan, E. Omar, U. Julnar, *Chemosensitivity of MCF-7 cells to eugenol: release of cytochrome-c and lactate dehydrogenase*, Nature Scientist Report, 1-13, (2017).
4. K. J. Saravana, M. D. M. Abhijit, M. Mahitosh, *Apoptotic effect of eugenol in human colon cancer cell lines*, Cell Biology International, 35, 607-615, (2011).
5. T. T. Da, Y. Kim, T. T. C. Mai, N. C. Cuong, N. H. Dinh, *Mono-and dinuclear metallacyclic complexes of Pt(II) synthesized from some eugenol derivatives*, Journal of Coordination Chemistry, 60, 473-483, (2010).

6. T. T. Da, N. T. T. Chi, L. V. Meervelt, P. M. Kimpende, N. H. Dinh, *Synthesis, structure and properties of two series of platinum(II) complexes containing methyleugenol or chelating methyleugenol and amine*, Polyhedron, 85, 104-109, (2015).
7. N. T. T. Chi, T. T. Da, K. Robeyns, L. V. Meervelt, T. T. C. Mai, N. D. Dat, N. H. Dinh, *Synthesis, crystal and solution structures of platinacyclic complexes containing eugenol, and properties of two series of platinum(II) complexes containing the main bioactive constituent of Ocimum sanctum L.oil*, Polyhedron 151, 330-337, (2018).
8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Pople, and et al., *Gaussian 09 (Revision A.01)*, Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., (2009).
9. F. Biegler-König, *AIM 2000*, University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany (2000).
10. F. Weinhold, and et al., *GenNBO 5.G*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, (2001).
11. J. V. Quagliano, L. Schubert, *The Trans effect in complex inorganic compounds*, Chemical Review, 50, 201-260, (1952).
12. M. Ziołkowski, S. J. Grabowski, J. Leszczynski, *Cooperativity in hydrogen-bonded interactions: ab initio and "atoms in molecules" analyses*, Journal of Physical Chemistry A, 110, 6514-6521, (2006).
13. Lê Thị Dinh, *Nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc, tính chất một số phức chất khép vòng và không khép vòng của platin(II) chứa phối tử eugenol*. Luận văn thạc sĩ khoa học Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội, (2012).
14. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh, *Phức chất - Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, (2007).



## NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG NHIỆT ĐỘ ĐẾN HIỆU QUẢ CỦA QUÁ TRÌNH KHỬ GRAPHEN OXIT (GO) THÀNH GRAPHEN OXIT DẠNG KHỬ (RGO) SỬ DỤNG CHẤT KHỬ XANH AXIT ASCORBIC

PHAN THỊ THÙY TRANG, LÂM THỊ PHƯƠNG THẢO,  
TRƯƠNG CÔNG ĐỨC, TRƯƠNG THANH TÂM\*  
Khoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

*Vật liệu graphene oxit dạng khử (RGO) được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học từ graphene oxit (GO) với chất khử xanh là axit ascorbic (vitamin C). Quá trình khử từ GO về RGO đạt kết quả tốt nhất ở nhiệt độ khử là 70°C. Với mục đích làm tăng các tính chất đặc trưng của RGO, nhóm nghiên cứu đã tiến hành tổng hợp vật liệu composit MoS<sub>2</sub>/RGO nhằm ứng dụng vào lĩnh vực xúc tác quang. Vật liệu composit được tổng hợp bằng phương pháp kết hợp giữa nung và thủy nhiệt. Các tính chất của vật liệu RGO cũng như của composit MoS<sub>2</sub>/RGO được đặc trưng bằng các phương pháp như XRD, FT-IR, SEM và EDX. Hiệu quả xúc tác quang của vật liệu composit MoS<sub>2</sub>/RGO trong quá trình khử Rhodamin B (RhB) là 61,12% trong vùng ánh sáng khả kiến.*

**Từ khóa:** Xúc tác quang, graphene oxit dạng khử, MoS<sub>2</sub>, composit MoS<sub>2</sub>/RGO, RhB.

### ABSTRACT

#### **The study of the effect of temperature on the reduction of graphene oxide (GO) into reduced graphene oxide (RGO) using acid ascorbic reducing agent**

*Reduced graphene oxide material is synthesized via chemical reduction method from graphene oxide with acid ascorbic reducing agent (vitamine C). The best temperature for reducing graphene oxide to reduced graphene oxide is 70°C. For the purpose of enhancing the characteristics of RGO, the MoS<sub>2</sub>/RGO composites material is synthesized for being in photocatalyst field. The composites material is synthesized via the combination of calcination and hydrothermal methods. The properties of composites were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The photocatalysis efficiency of MoS<sub>2</sub>/RGO composites was 62,12% during Rhodamine B(RhB) removal in the visible light region.*

**Keywords:** Photocatalyst, reduced graphene oxide, MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/RGO composites material, RhB.

### 1. Giới thiệu

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường đang là thách thức lớn đối với toàn xã hội. Trong khi dân số ngày một gia tăng, đời sống của con người ngày càng được nâng cao thì ô nhiễm môi trường cũng ngày càng trở nên trầm trọng đe dọa đến cuộc sống và sức khỏe con người. Đặc biệt, đối với các ngành công nghiệp sản xuất giấy, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu... thì các hợp chất hữu

\*Email: [truongthanhtam@qnu.edu.vn](mailto:truongthanhtam@qnu.edu.vn)

Ngày nhận bài: 15/6/2018; Ngày nhận đăng: 10/8/2018

cơ khó phân hủy đang làm ô nhiễm nguồn nước một cách trầm trọng. Với nước thải dệt nhuộm các sản phẩm phân hủy của nó có khả năng gây ung thư cao, trong trường hợp nhẹ hơn có thể gây dị ứng trên cơ thể người. Vì vậy, việc xử lý để loại bỏ thuốc nhuộm còn dư trong nước thải dệt nhuộm trước khi thải chúng vào môi trường là rất cần thiết. Một trong những hợp chất màu khó phân hủy trong nước cần được xử lý đó là RhB. Có rất nhiều phương pháp được ứng dụng để xử lý các hợp chất hữu cơ này nhưng một trong những phương pháp có hiệu quả là sử dụng xúc tác quang.  $\text{MoS}_2$  là một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm khoảng 1,8eV được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: xúc tác, hấp phụ, sản xuất  $\text{H}_2$ , lưu trữ và chuyển hóa năng lượng... [1]. Để tăng hiệu quả xử lý chất hữu cơ độc hại trong nước của xúc tác quang nói chung và  $\text{MoS}_2$  nói riêng thì cần phải có một chất nền phù hợp để phân tán xúc tác. Và RGO là một chất nền đang được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm.

Graphen là một loại vật liệu có rất nhiều đặc trưng nổi bật như: diện tích bề mặt riêng lớn ( $2.600\text{m}^2/\text{g}$ ), bền cơ, bền nhiệt, độ truyền quang tốt. Graphen có rất nhiều ứng dụng và một trong những ứng dụng đầy hứa hẹn nhất là chất bán dẫn/graphen làm xúc tác quang. Vật liệu xúc tác quang dùng chất bán dẫn/graphen được ứng dụng vào nhiều lĩnh vực như: sinh  $\text{H}_2$ , tách nước, khử  $\text{CO}_2$ , khắc phục môi trường, tổng hợp hữu cơ và khử khuẩn [2]. Bên cạnh đó, graphen bị oxy hóa bởi các tác nhân oxy hóa mạnh như  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{NaNO}_3$  để tạo thành dạng GO và sau đó thực hiện quá trình khử bằng tác nhân khử axit ascorbic để tạo thành dạng RGO. GO là vật liệu mà trên bề mặt có chứa nhiều nhóm chức chứa oxy, có khả năng hòa tan vào nước nhưng diện tích bề mặt riêng nhỏ, độ dẫn điện kém hơn so với graphen. Sau khi thực hiện quá trình khử GO về RGO bằng tác nhân khử hóa học (axit ascorbic) dưới tác dụng của nhiệt thì một số nhóm chức chứa oxy trên GO bị khử, tạo một số vị trí khuyết nhóm chức. So với GO thì RGO có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, độ dẫn điện và độ truyền quang tốt hơn vì bản chất của nó có cấu trúc gần giống với graphen. Do đó vật liệu này có nhiều thuận lợi làm chất mang trong quá trình biến tính tạo composit với các chất khác để thực hiện quá trình quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ trong môi trường nước [12]. Trong công trình này, để tăng tính năng của chất nền RGO, nhóm nghiên cứu đã khảo sát yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khử là nhiệt độ với tác nhân khử là chất khử xanh là axit ascorbic (vitamin C) và đánh giá hiệu quả quá trình khử bằng cách biến tính chất nền RGO bằng  $\text{MoS}_2$  và đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  qua quá trình khử RhB trong vùng ánh sáng khả kiến.

## 2. Phương pháp tổng hợp

### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Bột graphit,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HCl 5%,  $\text{NaNO}_3$ , axit ascorbic, muối  $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , thiourea,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , RhB.

### 2.2. Phương pháp tổng hợp

#### 2.2.1. Tổng hợp GO và RGO

GO được tổng hợp theo phương pháp biến tính Hummers [3] với nguyên liệu ban đầu là graphit. Cho lượng GO vào nước và siêu âm trong 60 phút. Thêm axit ascorbic và khuấy ở nhiệt



độ 70°C và trong thời gian là 8 giờ. Sau đó hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ phòng và đem rửa bằng cách li tâm dung dịch nhiều lần bằng nước cất và cồn, sau đó sấy khô ở 80°C trong 12 giờ.

### 2.2.2. Tổng hợp $\text{MoS}_2$ và composit $\text{MoS}_2/\text{RGO}$

Vật liệu  $\text{MoS}_2$  được nung theo các tỷ lệ khác nhau trên cơ sở muối  $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và thiourea. Tiến hành cho lượng muối  $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và thiourea và nghiền mịn, đem nung ở nhiệt độ 550°C trong 1 giờ và sau đó tăng lên 650°C trong 1h. Sau đó thu được sản phẩm đem nghiền mịn là  $\text{MoS}_2$ .

Cho vào cốc 100 ml một lượng  $\text{MoS}_2$  (theo các tỷ lệ khác nhau) với hỗn hợp nước và cồn, siêu âm trong 1 giờ. Sau đó RGO cho vào dung dịch trên và tiếp tục đánh siêu âm trong 1 giờ rồi khuấy trong 5 giờ. Sau đó đổ dung dịch vào bình teflon, thủy nhiệt trong 10 giờ ở nhiệt độ 180°C. Dung dịch sau khi thủy nhiệt xong đem rửa lại nhiều lần với nước cất và cồn bằng phương pháp ly tâm. Lượng chất rắn thu được đem sấy khô ở 80°C trong 12h thu được composit  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$ .

### 2.2.3. Thử hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được thực hiện bằng quá trình khử dung dịch RhB. Cho một lượng xúc tác vào 80 ml dung dịch RhB nồng độ 20 mg/l. Tiến hành quá trình chạy trong bóng tối để xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ - nhả hấp phụ của vật liệu. Sau khi xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ - nhả hấp phụ của các mẫu vật liệu là 2 giờ thì tiến hành chiếu sáng bằng đèn sợi đốt 60W - 220V. Cứ sau khoảng thời gian là 1 giờ hút ra 8 ml dung dịch đem li tâm để loại bỏ phần rắn và thu lại phần dung dịch để đo mật độ quang.

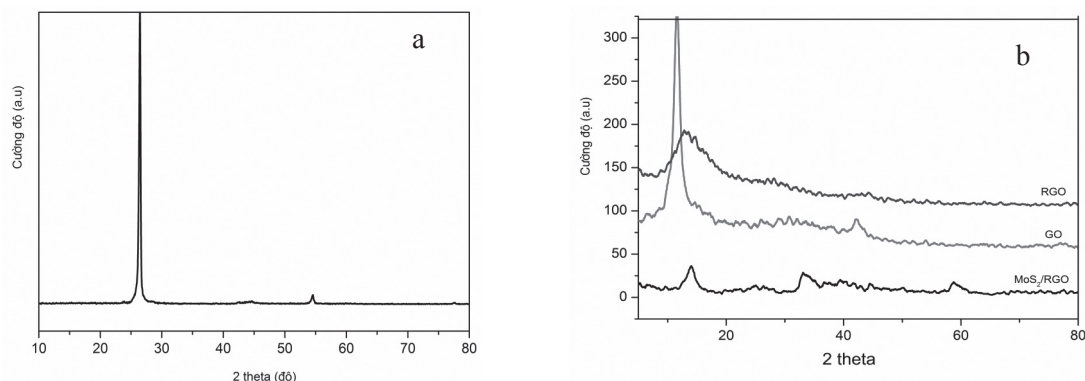
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng của vật liệu

#### 3.1.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (X-ray) của vật liệu

Cấu trúc vật liệu được thể hiện qua giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 1.

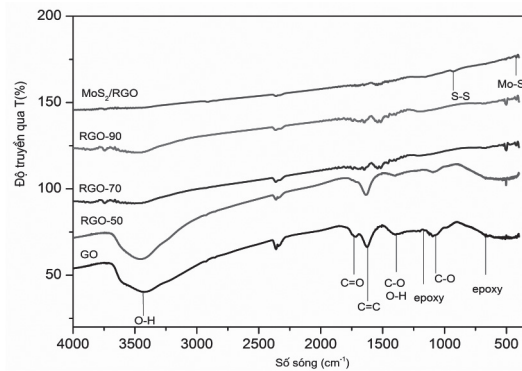
Kết quả trên phổ XRD ở hình 1 (a) cho thấy vật liệu graphit xuất hiện 2 pic ở  $2\theta = 26,5^\circ$  và  $2\theta = 54,4^\circ$  đặc trưng cho vật liệu graphit có cường độ cao và sắc nét, tương ứng với khoảng cách các lớp là 0,335 nm [4]. Ở hình 1 (b) cho thấy sau quá trình oxi hóa bằng các tác nhân oxi hóa như  $\text{KMnO}_4$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  thì pic  $2\theta = 26,5^\circ$  hầu như không còn mà lại xuất hiện pic  $2\theta = 11^\circ$  có khoảng cách  $d = 0,81$  nm đặc trưng cho vật liệu GO. Điều đó chứng tỏ có sự chèn các nhóm chức chứa oxi vào các lớp graphit và làm giãn các lớp graphit ra khỏi nhau từ 0,335 nm ra 0,81 nm. Như vậy, điều này cho thấy khoảng cách giữa các lớp GO tăng lên và các pic có xu hướng chuyển về góc  $2\theta$  có giá trị thấp hơn. Kết quả này phù hợp với kết quả thực nghiệm của tác giả Karthikeyan và cộng sự [5]. Bên cạnh đó, khi thực hiện quá trình khử từ GO về RGO bằng tác nhân khử xanh là axit ascorbic, trên giản đồ hình 1b cho thấy pic của RGO xuất hiện ở  $2\theta = 13,6^\circ$  với khoảng cách  $d = 0,65$  nm và đỉnh pic của phổ RGO cũng thấp và tù hơn so với đỉnh pic của phổ GO [6]. Như vậy, khi thực hiện quá trình khử thì các nhóm chức chứa oxi trên GO phần lớn đã bị khử bởi sự có mặt của tác nhân khử và nhiệt độ. Đối với phổ  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  có các pic ở khoảng  $2\theta = 14,4^\circ$ ,  $33^\circ$  và  $58,3^\circ$  lần lượt ứng với các mặt (002), (100) và (110) hoàn toàn phù hợp với pha hexagonal 2H của  $\text{MoS}_2$  [7]. Điều đó chứng tỏ vật liệu RGO và composit  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  đã tổng hợp thành công. Kết quả cụ thể được thể hiện rõ trên phổ FTIR.



**Hình 1.** Giản đồ XRD của vật liệu graphit (a) và của GO, RGO và MoS<sub>2</sub>/RGO (b)

### 3.1.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR)

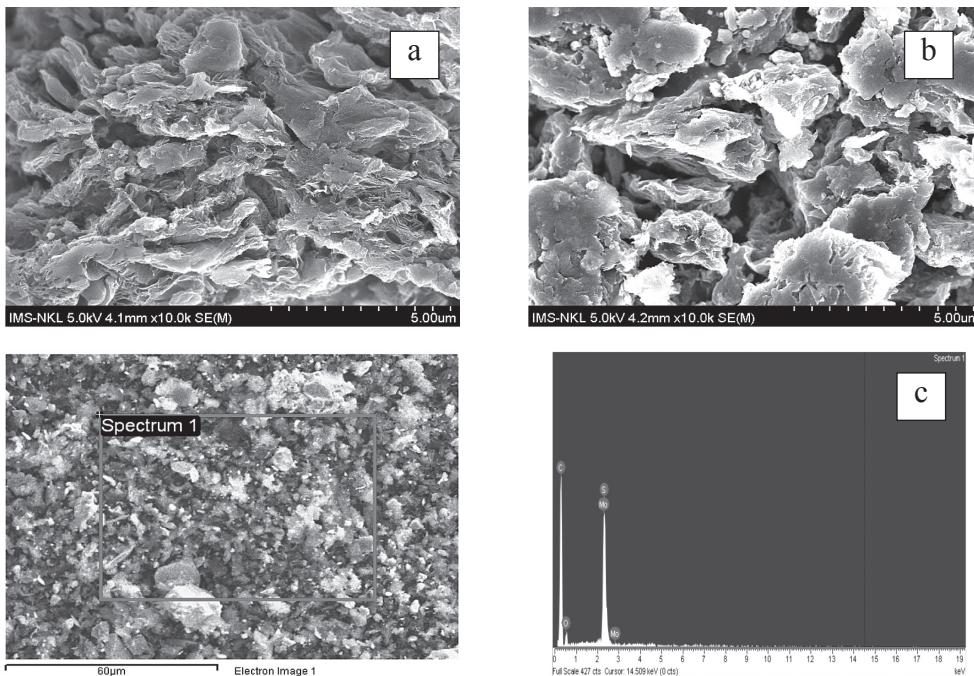
Kết quả phổ FTIR thể hiện trên hình 2 cho thấy GO sau khi tổng hợp tồn tại các nhóm chức chứa oxi. Giá trị pic nằm trong khoảng 3350 - 3500 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sự có mặt của nhóm -OH (hydroxyl). Các pic trong khoảng 1736 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -C=O (cacbonyl), nhóm chức epoxy dao động ở vùng 590 - 700 cm<sup>-1</sup> và có một pic khoảng 1232 cm<sup>-1</sup> [9]. Pic trong khoảng 1060 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C-O trong nhóm chức COOH, pic có số sóng khoảng 1350-1400 cm<sup>-1</sup> là vùng đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm -OH hoặc vùng đặc trưng cho liên kết C-O của nhóm hydroxyl. Ngoài ra còn có pic ở khoảng 1623 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C trong các hợp chất aromatic. Điều này cho thấy có sự xuất hiện các nhóm chức chứa oxi trên GO [8, 9]. Bên cạnh đó, khi tiến hành khử GO bằng tác nhân khử thì phần lớn các nhóm chức chứa oxi này cũng đều bị khử. Điều này thể hiện rõ trên nền phổ RGO của kết quả phổ FTIR, các pic cũng dần mất đi và thấp hơn so với các pic của phổ GO. Cụ thể hơn khi tiến hành khử ở các nhiệt độ khác nhau thì quá trình khử các nhóm chức cũng thể hiện rõ nét hơn. Nếu thực hiện quá trình khử ở 50°C thì vẫn còn nhiều nhóm chức trên bề mặt nhưng đến khi tăng nhiệt độ lên 70°C và 90°C thì quá trình khử của các nhóm chức càng nhiều. Như vậy, khi nhiệt độ càng tăng kết hợp với sự có mặt của tác nhân khử là axit ascorbic thì các nhóm chức chứa oxi phần lớn đều bị khử. Tuy nhiên, quá trình khử ở 70°C và 90°C thì kết quả phổ FTIR cho thấy kết quả khử các nhóm chức gần giống nhau. Vì vậy, để thuận lợi về mặt nhiệt độ chúng tôi chọn nhiệt độ cho quá trình khử GO về RGO là 70°C. Đặc trưng phổ hồng ngoại FT-IR của MoS<sub>2</sub>/RGO được thể hiện ở hình 2 cho thấy kết quả pic ở 449 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết Mo-S và một pic ở 923 cm<sup>-1</sup> tương ứng với liên kết C-S. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả Wang và cộng sự [7]. Điều đó cho thấy rằng đã tổng hợp thành công vật liệu composit MoS<sub>2</sub>/RGO.



Hình 2. Phổ FTIR của GO, RGO và MoS<sub>2</sub>/RGO sau khi tổng hợp.

**3.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với phổ tán sắc năng lượng EDX**

Kết quả ảnh SEM ở hình 3 cho thấy RGO tổng hợp được có cấu trúc lớp, các lớp nằm xếp chồng lên nhau [10]. Đối với mẫu MoS<sub>2</sub>/RGO có cấu trúc vảy, bề mặt xù xì khi đưa MoS<sub>2</sub> lên trên nền RGO. Điều đó cho thấy rằng sự kết hợp các lớp và nằm xếp chồng lên nhau của RGO sẽ tạo được khuôn khổ liên kết với MoS<sub>2</sub>. Hơn nữa, trong vật liệu composit, RGO đóng ba vai trò vừa chấp nhận và truyền electron nhưng cũng giữ môi trường cho MoS<sub>2</sub> tạo mầm và tăng trưởng cũng như các nhóm chức chứa oxi để tạo sự liên kết giữa RGO và MoS<sub>2</sub> trong composit [7]. Cụ thể đối với phổ EDX, trong mẫu composit đều có chứa các nguyên tố C, O, Mo và S. Tỷ lệ nguyên tố Mo:S là 1:2. Qua đó, chúng tôi chứng tỏ rằng chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu RGO và composit MoS<sub>2</sub>/RGO.

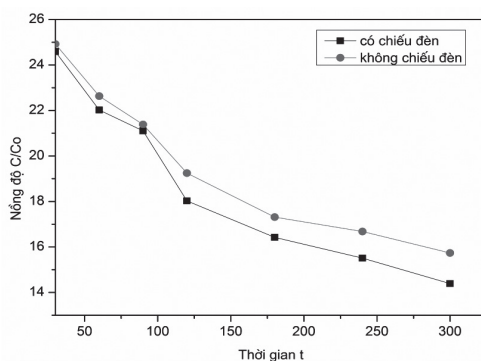


Hình 3. Ảnh SEM của mẫu RGO (a), mẫu composit MoS<sub>2</sub>/RGO (b) và phổ EDX của MoS<sub>2</sub>/RGO (c)

### 3.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu

#### 3.2.1. Vật liệu RGO

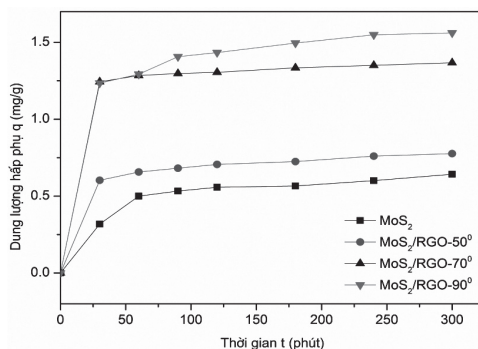
Chúng tôi đã tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác của RGO với dung dịch chất màu RhB. Hai mẫu RGO này thì một mẫu có chiếu đèn ngay từ ban đầu còn một mẫu chạy trong bóng tối để so sánh hoạt tính xúc tác của vật liệu do RGO có khả năng hấp phụ mạnh. Kết quả được thể hiện ở hình 4 cho thấy khi chạy RGO hấp phụ hay xúc tác thì thu được nồng độ đều gần giống nhau. Khi có chiếu đèn thì nồng độ có giảm đi ít hơn so với khi không chiếu đèn, điều đó có thể liên quan đến RhB cũng sẽ bị phân hủy đi một lượng nhỏ khi có chiếu sáng. Điều này cho thấy rằng RGO có hoạt tính xúc tác quang rất bé và gần như là không có hoạt tính xúc tác mà chỉ có vai trò hấp phụ các loại thuốc nhuộm và các electron để tăng hoạt tính xúc tác quang và ổn định xúc tác quang dạng composit trong quá trình phân hủy các chất màu hữu cơ trong nước.



Hình 4. Quá trình xúc tác và hấp phụ của RGO

#### 3.2.2. Vật liệu MoS<sub>2</sub> và composit MoS<sub>2</sub>/RGO-x (x = 50°, 70°, 90°)

Trong quá trình này chúng tôi chỉ khảo sát về hoạt tính xúc tác quang của vật liệu nên trước khi thử hoạt tính xúc tác thì phải xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ và nhà hấp phụ của vật liệu trên hợp chất RhB khi chạy trong bóng tối. Kết quả xác định thời gian hấp phụ của các mẫu được thể hiện trên hình 5.

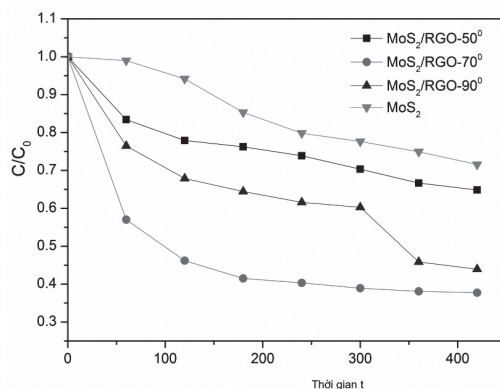


Hình 5. Thời gian hấp phụ của MoS<sub>2</sub> và các composit MoS<sub>2</sub>/RGO-x (x = 50°, 70°, 90°)

Từ kết quả ở hình 5 cho thấy thời gian hấp phụ của các mẫu là 2 giờ. Quá trình chạy để xác định thời gian hấp phụ cũng giống như so với quá trình chạy xúc tác nhưng khác là chạy trong bóng tối, không chiếu đèn. Dung lượng hấp phụ của mẫu được tính theo công thức:

$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m}$  trong đó  $C_0$  và  $C_t$  là nồng độ của mẫu tại thời điểm ban đầu và thời điểm  $t$ , còn  $V$  là thể tích của RhB và  $m$  là khối lượng của mẫu [11].

Sau thời gian hấp phụ là 2 giờ trong bóng tối đối với các vật liệu  $\text{MoS}_2$  và composit  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  - $50^\circ$ ,  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$ - $70^\circ$ ,  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$ - $90^\circ$  thì cân bằng hấp phụ được thiết lập. Thời gian tiến hành chiếu sáng của hệ được tính từ lúc đạt cân bằng hấp phụ là 2 giờ, các kết quả được thể hiện ở hình 6.



**Hình 6.** Kết quả hoạt tính xúc tác quang của mẫu  $\text{MoS}_2$  và các mẫu composit  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$ - $x$  ( $x = 50^\circ, 70^\circ, 90^\circ$ ).

Từ kết quả trên đồ thị hình 6 cho thấy sau 7 giờ chiếu sáng với mẫu  $\text{MoS}_2$  cho hiệu suất khử RhB là 35,5% nhưng đối với mẫu composit  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  -  $70^\circ$  cho hiệu suất khử RhB cao nhất là 62,12%. Còn đối với RGO thì hoạt tính xúc tác rất bé và gần như không có hoạt tính xúc tác mà nó chỉ có khả năng hấp phụ mạnh. Qua đó cho thấy khi ghép thành công hai cấu tử này trong các composit, hiệu ứng hiệp trợ giữa chúng đã làm tăng đáng kể hiệu quả xúc tác quang của vật liệu trong việc phân hủy RhB. Điều này cho thấy rằng khi nhiệt độ khử từ GO về RGO càng tăng thì các nhóm chức chứa oxi của vật liệu càng bị giảm bớt và thay vào đó là xuất hiện các vị trí khiếm khuyết trên bề mặt vật liệu, thuận lợi cho quá trình hấp phụ xảy ra mạnh hơn, khả năng tái tổ hợp giữa cặp electron-lỗ trống quang sinh nhanh nên hoạt tính xúc tác giảm.

#### 4. Kết luận

Quá trình đã tổng hợp thành công RGO từ GO bằng phương pháp khử hóa học với tác nhân khử xanh là axit ascorbic thân thiện với môi trường, không độc hại. Nhiệt độ khử tốt nhất ở  $70^\circ\text{C}$ . Dựa trên cơ sở vật liệu RGO có nhiều tính chất đặc trưng gần giống với graphen, nhóm nghiên cứu đã tiến hành đưa chất bán dẫn  $\text{MoS}_2$  lên trên nền RGO để tạo composit  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  nhằm tăng hoạt tính của xúc tác quang của vật liệu. Kết quả cho thấy rằng vật liệu composit  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  -  $70^\circ\text{C}$  cho hiệu quả xúc tác quang cao nhất trong quá trình khử RhB, đạt 62,12%. Qua đó, đã mở ra một hướng mới trong việc tổng hợp vật liệu xúc tác quang để xử lý các chất màu hữu cơ khó phân hủy trong nước với mục đích giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Surya Veerendra Prabhakar Vattikuti and Chan Byon, *Molybdenum disulfide-based photocatalysis: bulk-to-sing layer structure and related photomechansim for environmental applications*, Chapter 9, Intechopen, DOI: 10.5772/67825, (2017).
2. Ravi Kant Upadhyay, Navneet Soin and Susanta Sinha Roy, *Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review*, RSC Advances, (2014).
3. W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339.
4. Phaedon Avouris and Christos Dimitrakopoulos, *Graphene: synthesis and applications*, Material Today, 15 (3), 86-97, (2012).
5. Karthikeyan Krishnamoorthy, Ananthakumar Ramadoss, and Sang-Jae Kim, *Graphene oxide nanosheets for corrosion-inhibiting coating*, American Scientific publishers, (2013).
6. A. Pruna, D. Pullini, D. Busquets, *Structure and Properties of Chemically-reduced Functionalized Graphene Oxide Platelets*, Journal of Materials Science & Technology, 31(5): 458-462, (2015).
7. Yi Du, Jian Wang, Yidong Zou, Wen Yao, Jing Hou, Liangshu Xia, Anguo Peng, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, Xiangke Wang, *Synthesis of molybdenum disulfide/reduced graphene oxide composites for effective removal of Pb(II) from aqueous solutions*, Science Bulletin, (2017).
8. Eko Andrijanto, Shoerya Shoelarta, Gatot Subiyanto, and Sadur Rifki, *Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent*, AIP Conference Proceedings 1725, 020003, (2016).
9. MU Shi-Jia, SU Yu-Chang, Xiao Li-Hua, Liu Si-dong, Hu Te, Tang Hong-Bo, *X-ray diffraction pattern of graphite oxide*, Chin. Phys. Lett., 30(9), (2013).
10. Rafiq Alibeyli, Ali Ata and Erdal Topaç, *Reduced Graphene Oxide Synthesis via Improved Hummers' Method*, R. Alibeyli et al./ ISITES2014 Karabuk - TURKEY.
11. Haitao Xie, Xiaopeng Xiong, *A porous molybdenum disulfide and reduced graphene oxide nanocomposite (MoS<sub>2</sub>-RGO) with high adsorption capacity for fast and preferential adsorption towards Congo red*, Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 1150-1158, (2017).
12. Mujeeb Khan, Muhammed Nawaz Tahir, Syed Farooq Adil, Hadayat Ullah Khan, M. Rafiq H. Siddiqui, Abdulrahman A. Al-warthan, Wolfgang Tremel, *Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications*, J. Mater. Chem. A, 3, 18753-18808, (2015).

## THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ PHÂN LẬP ZERUMBONE TỪ TINH DẦU CỦA THÂN RỄ GỪNG GIÓ (*ZINGIBER ZERUMBET* (L.) SMITH) Ở BÌNH ĐỊNH

NGUYỄN LÊ TUẤN, ĐỖ THỊ THANH THỦY, PHẠM LÊ NHƯ Ý,  
NGUYỄN THỊ NGHĨA, TRƯƠNG CÔNG ĐỨC, DIỆP THỊ LAN PHƯƠNG\*

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

Nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu thân rễ gừng gió (*Zingiber zerumbet* (L.) Smith), mẫu được thu ở huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định. Hàm lượng tinh dầu chiếm 0,95% trọng lượng mẫu tươi. Thành phần hóa học được phân tích bằng sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS) cho thấy có 14 hợp chất được định danh, chiếm 98,74% tổng lượng tinh dầu. Zerumbone là hợp chất có hàm lượng lớn nhất trong tinh dầu, chiếm 79,60%. Phân lập zerumbone bằng phương pháp kết tinh từ tinh dầu với hệ methanol : hexan (V:V = 2:1). Cấu trúc của zerumbone được xác định bằng phổ  $^1\text{H-NMR}$ , DEPT,  $^{13}\text{C-NMR}$ .

**Từ khóa:** Zerumbone, *Zingiber zerumbet* (L.) Smith, Tinh dầu.

### ABSTRACT

#### The chemical compositions and isolation of zerumbone from essential oil from rhizomes of *zingiber zerumbet* (L.) smith in Binh Dinh Province

Chemical constituents of the essential oil of the rhizomes of *Zingiber zerumbet* in Phu Cat district, Binh Dinh province have been investigated. The content of the essential oil was 0.95% of raw materials. Fourteen different compounds accounting for 98.74% of the gross essential oil were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Zerumbone was the main compound of the essential oil (79.6%). Zerumbone was isolated by crystallization using a mixture of methanol and hexane 2:1 (v/v). The structure of zerumbone was confirmed by  $^1\text{H-NMR}$ , DEPT and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra.

**Keywords:** Zerumbone, *Zingiber zerumbet* (L.) Smith, essential oil.

### 1. Mở đầu

Gừng gió có tên khoa học là *Zingiber zerumbet* (L.) Smith, thuộc họ Zingiberaceae. Gừng gió có nhiều tên gọi khác nhau, tùy thuộc vào từng vùng, miền, quốc gia, ví dụ như “*Lempoyang*” (Malaysia và Indonesia), “*Ghatian và Yaiimu*” (Ấn Độ), “*Jangli adah*” (Bangladesh), “*Awapuhi*” (Hawaii), “*Zurunbah*” (Ả Rập), “*Hong qiu jiang*” (Trung Quốc) và “*Haeo dam*” hoặc “*Hiao dam*” (bắc Thái Lan) [1]. Gừng gió là cây thực vật lâu năm, thuộc họ thảo mộc rễ củ, được tìm thấy ở những nơi ẩm ướt trong tự nhiên và vùng thấp hoặc trên các sườn đồi dốc [2]. Thân rễ gừng gió có mùi thơm nồng, khác gừng thường, có vị đắng, do đó ít được sử dụng làm gia vị như gừng. Gừng gió được xem là loại thuốc có nguồn gốc từ thực vật nên rất an toàn. Trong dân gian, gừng gió được sử dụng để trị các bệnh như chống viêm, chống dị ứng, chống nấm, chống vi trùng, chống

\*Email: diephtilanphuong@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 6/4/2018; Ngày nhận đăng: 02/5/2018

sốt rét, chống hoạt động tiêu cầu, chống khối u, chống oxy hóa, chống bệnh đái tháo đường, giảm đau và thuốc kháng virus [3, 4]. Ngoài ra, Gừng gió còn được sử dụng làm thức uống, dầu gừng và được sử dụng làm dầu dưỡng tóc, dầu gội,... [4, 5].

Thành phần hóa học trong tinh dầu từ thân rễ Gừng gió có chứa zerumbone. Zerumbone là hoạt chất có nhiều hoạt tính quý giá, như: có khả năng trị các bệnh như ung thư máu, ung thư da, ung thư đốt sống cổ, ung thư gan, ung thư ruột, ung thư ống mật, ung thư vú, ung thư tế bào trứng, ung thư tuyến tụy, ung thư phổi, ung thư thận, ung thư não, ung thư tuyến tiền liệt, ung thư dạ dày, ung thư vòm miệng, ung thư họng, hầu [6, 7]. Theo các công bố, hàm lượng zerumbone trong tinh dầu thân rễ cây Gừng gió ở nam Ấn Độ chiếm 76,3 - 84,8%, ở Malaysia chiếm 68,9% [8], ở Bangladesh chiếm 46,8% [9]. Ở Việt Nam, hàm lượng zerumbone lại có sự biến đổi theo vùng miền với sự chênh lệch lớn, ở Hà Tĩnh rất thấp chỉ chiếm 1,2% [10], trong khi đó ở vùng miền khác lại chiếm 72,3% [11]. Zerumbone là một trong những chất chiếm hàm lượng lớn trong thân rễ Gừng gió và có nhiều hoạt tính quý giá. Do vậy việc nghiên cứu hàm lượng zerumbone theo vùng miền và phân lập chất này là vấn đề rất được quan tâm.

Ở Bình Định, Gừng gió được người dân thôn quê trồng nhiều và dùng làm hàng rào cho hộ gia đình. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu xác định thành phần hóa học, tách zerumbone của cây Gừng gió ở tỉnh nhà nhằm góp phần định hướng cho người dân trồng, khai thác và sử dụng hiệu quả hơn.

## **2. Thực nghiệm**

Phổ NMR được ghi trên máy NMR Bruker Avance II ở tần số 500 MHz cho <sup>1</sup>H-NMR và 125 MHz cho <sup>13</sup>C-NMR tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh.

Máy sắc ký khí ghép khối phổ GC/MS HP 6890 được đo tại phòng Phân tích hóa học Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### **2.1. Thu và định lượng tinh dầu**

#### **2.1.1. Thu tinh dầu**

Nguyên liệu thân rễ Gừng gió được chúng tôi thu hoạch tại xã Cát Thắng, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định vào tháng 10 năm 2017, cây được hơn một năm tuổi. Gừng gió này được lựa chọn là những củ có màu vàng đậm, không hư hỏng, tương đối đồng nhất về kích thước. Mẫu được rửa sạch, để ráo nước trước khi tiến hành thu tinh dầu.

Tinh dầu được thu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Mỗi lần lấy khoảng 200g mẫu thân rễ tươi, xay nhỏ rồi cho vào bình cầu đáy tròn, dung tích 1.000 mL, thêm nước cất ngập quá mẫu đến khoảng 2/3 bình, lắp sinh hàn hồi lưu có gắn bộ phận thu tinh dầu có vạch chia đến 0,1 mL. Đun hồi lưu trên bếp điện để thu tinh dầu. Tinh dầu sau khi thu, được xác định một số tính chất vật lý và thành phần hóa học.

#### **2.1.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khối lượng tinh dầu**

- Ảnh hưởng về độ tươi của mẫu đến khối lượng tinh dầu.
- Ảnh hưởng về thời gian đun đến khối lượng tinh dầu.



### 2.1.3. Xác định hàm lượng và tỷ trọng của tinh dầu

- Hàm lượng tinh dầu (H%) được xác định dựa theo công thức:

$$H\% = \frac{m_d}{m} \cdot 100$$

Trong đó:  $m_d$ ,  $m$  (g) lần lượt là khối lượng tinh dầu thu được và khối lượng mẫu tươi

- Tỷ trọng tinh dầu được tính theo công thức:

$$d_{25}^{25} = \frac{m_1}{m_2}$$

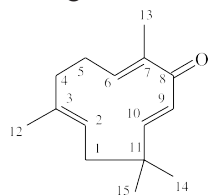
Trong đó:  $m_1$ ,  $m_2$  (g) lần lượt là khối lượng tinh dầu và nước cất cùng thể tích được đo ở 25°C.

## 2.2. Xác định thành phần hóa học có trong tinh dầu

Tinh dầu Gừng gió (*Zingiber zerumbet* (L.) Smith) ở Phù Cát, Bình Định được xác định thành phần hóa học bằng sắc ký khí ghép khối phổ GC/MS trên cơ sở so sánh với thư viện dữ liệu phổ tại phòng Phân tích hóa học, Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### 2.3. Phân lập Zerumbone từ tinh dầu Gừng gió

Tinh dầu thu được, mỗi lần lấy khoảng 3g hòa tan trong 2 mL hexan, sau đó cho vào tủ lạnh thu được chất rắn. Lọc tách chất rắn, tiến hành kết tinh lại 3 - 4 lần bằng hệ dung môi methanol : hexan (V:V = 2:1) thu được 0,74g chất rắn sạch. Kiểm tra độ tinh khiết của chất rắn thu được bằng sắc ký bản mỏng với hệ dung môi hexan: ethyl acetate = 9,5 : 0,5,  $R_f = 0,51$ . Kết quả phổ cộng hưởng từ như sau:



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1,07; 1,20; 1,54; 1,79 (12H,  $4 \times s$ ,  $4\text{-CH}_3$ ); 1,90 (1H, d,  $J = 12,5$  Hz, Ha-1); 2,23 (2H, m, H-5); 2,35 (2H, m, H-4); 2,45 (1H, d,  $J = 12,5$  Hz, Hb-1); 5,24 (1H, dd,  $J = 15,0$ ; 5,0 Hz, H-2); 5,86 (1H, d,  $J = 16,5$  Hz, H-10); 5,97 (1H, d,  $J = 16,5$  Hz, H-9); 6,01 (1H, bd,  $J = 12,5$  Hz, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 11,91 (C-13); 15,34 (C-12); 24,32 (C-14); 24,53 (C-5); 29,56 (C-15); 37,99 (C-11); 39,58 (C-4); 42,54 (C-1); 125,13 (C-2); 127,30 (C-9); 136,4 (C-3); 138,09 (C-7); 148,93 (C-6); 160,85 (C-10); 204,46 (C-8).

## 3. Kết quả thảo luận

### 3.1. Hàm lượng và đặc tính vật lý của tinh dầu thân rễ Gừng gió

Mẫu thực vật được chúng tôi thu hái tại huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định. Sau khi định danh, mẫu được xử lý và tiến hành chưng cất lôi cuốn hơi nước để thu tinh dầu. Khối lượng, hàm lượng và tỷ trọng của tinh dầu được ghi ở bảng 1 dưới đây:

**Bảng 1.** Hàm lượng và đặc tính vật lý của tinh dầu Gừng gió

Khối lượng mẫu tươi (g)	Khối lượng tinh dầu (g)	Hàm lượng tinh dầu (%)	Tỷ trọng ( $d_{25}^{25}$ )	Nhận biết bằng cảm quan
839	8,01	0,95	0,849	Lông, màu vàng nhạt, mùi thơm nồng và hăng

Hàm lượng tinh dầu thân rễ gừng gió chiếm 0,95% trọng lượng mẫu tươi. So sánh hàm lượng tinh dầu thân rễ gừng gió ở Bình Định (0,95%) cho thấy lớn hơn so với hàm lượng tinh dầu thân rễ gừng gió ở Thanh Hóa (0,7%) [12].

Tỷ trọng tinh dầu thân rễ gừng gió nhỏ hơn 1, chứng tỏ tinh dầu này nhẹ hơn nước (phù hợp với kết quả thực nghiệm).

Trong quá trình chưng cất tinh dầu, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến lượng tinh dầu, kết quả được trình bày ở bảng 2 và bảng 3.

**Bảng 2.** Ảnh hưởng về độ tươi của mẫu đến lượng tinh dầu gừng gió

STT	1	2	3	4	5
Độ tươi của mẫu sau khi thu hoạch	1 ngày	2 ngày	3 ngày	4 ngày	5 ngày
Khối lượng tinh dầu (g)	1,46	1,55	<b>1,89</b>	1,38	1,29

Quá trình chưng cất thu tinh dầu được tiến hành ở thời gian là 9 giờ, khối lượng mẫu tươi 200g.

Độ tươi của mẫu là thời gian sau khi thu hoạch đến khi tiến hành chưng cất. Kết quả ở bảng 2 cho thấy, mẫu tươi thu hoạch xong cần chưng cất thu tinh dầu và không nên để lâu sẽ làm giảm lượng tinh dầu. Mẫu thu hoạch đến ngày thứ 3 sẽ cho lượng tinh dầu nhiều nhất.

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của thời gian đun đến khối lượng tinh dầu gừng gió

STT	1	2	3	4	5	6
Thời gian đun (giờ)	5	6	7	8	9	10
Khối lượng tinh dầu (g)	0,86	1,12	1,55	<b>1,89</b>	1,89	1,89

Quá trình chưng cất thu tinh dầu được tiến hành với khối lượng mẫu tươi 200g, mẫu lấy sau 3 ngày.

Từ bảng 3 nhận thấy thời gian tiến hành chưng cất cũng ảnh hưởng đến lượng tinh dầu thu được. Thời gian tốt nhất để thu tinh dầu là 8 giờ.

Như vậy, các kết quả khảo sát đã chỉ ra rằng, khối lượng tinh dầu thu được cao nhất ở điều kiện thời gian đun là 8 giờ và mẫu thu hoạch xử lý làm sau 3 ngày. Kết quả này rất hữu ích cho việc nghiên cứu thu tinh dầu gừng gió và định hướng tốt để tách zerumbone có trong tinh dầu.

### 3.2. Thành phần hóa học của tinh dầu thân rễ gừng gió ở Bình Định

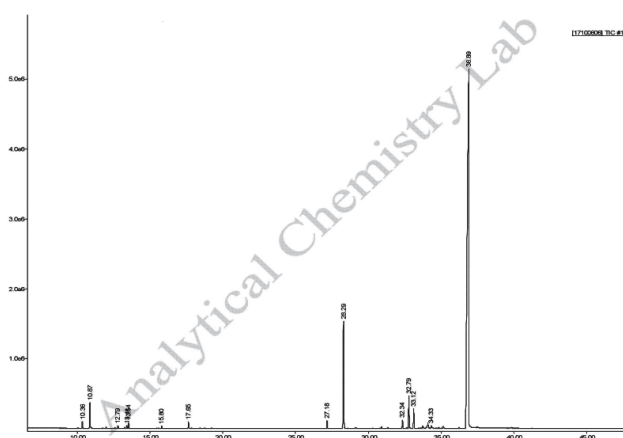
Thành phần hóa học của tinh dầu thân rễ gừng gió (*Zingiber zerumbet*) ở Bình Định được xác định bằng phân tích sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS). Kết quả được trình bày trong bảng 4.

**Bảng 4.** Thành phần hóa học của tinh dầu thân rễ gừng gió (*Zingiber zerumbet*) ở Bình Định

TT	RT (phút)	Hợp chất	Tỷ lệ (%)
1	10.36	Pinene<a->	0.51
2	10.87	Camphene	<b>1.97</b>
3	12.79	Carene <D-3->	0.18
4	13.42	Limonene	0.22
5	13.54	Cineole 1,8	0.44

6	15.80	Linalool	0.16
7	17.65	Camphor	0.54
8	27.18	Caryophyllene <E-> (=Caryophyllene <b->)	0.60
9	28.29	Humulene <a->	<b>9.06</b>
10	32.34	Caryophyllene oxide	0.70
11	32.79	Humulene epoxide I	<b>2.77</b>
12	33.12	Humulene Epoxide II	<b>1.64</b>
13	34.33	Eudesmol <a->	0.35
14	36.89	<b>Zerumbone</b>	<b>79.60</b>
		<b>Tổng</b>	<b>98,74</b>

Dựa trên kết quả GC/MS của tinh dầu thân rễ gừng gió cho thấy có 14 chất đã được định danh chiếm 98,74% tổng lượng tinh dầu. Trong đó, cấu tử chính có trong tinh dầu là zerumbone 79,60%,  $\alpha$ -Humulene 9,06%, Humulene epoxide I 2,77%, Camphene 1,97% và Humulene epoxide II 1,64%. Hầu hết các chất trong tinh dầu nghiên cứu đã được định danh, các chất chưa biết chỉ chiếm dưới 2%. Thành phần hóa học chủ yếu của tinh dầu là terpenoid, trong đó monoterpenoid chiếm khoảng 4%, sesquiterpenoid chiếm khoảng 96%, so với mẫu tinh dầu ở Hà Tĩnh lượng monoterpenoid lại chiếm khá cao 76,1% [10]. Trong thành phần mẫu tinh dầu nghiên cứu, zerumbone là thành phần chính chiếm 79,6% và cao nhất trong số các tài liệu nghiên cứu. So sánh với một số mẫu đã nghiên cứu ở Việt Nam, lượng zerumbone ở Thừa Thiên Huế 72,3%, Thanh Hóa 40,6% còn ở Nghệ An chỉ chiếm 1,2% [10, 11, 12]. Như vậy, lượng zerumbone đã biến đổi rất nhiều theo điều kiện tự nhiên và đối với tinh dầu gừng gió ở Bình Định số lượng chất lại rất ít trong khi đó zerumbone lại chiếm lượng rất cao, đây là điều kiện thuận lợi cho việc chiết tách zerumbone, đồng thời góp phần cho việc nghiên cứu thành phần hóa học và định hướng cho người dân trồng, khai thác.



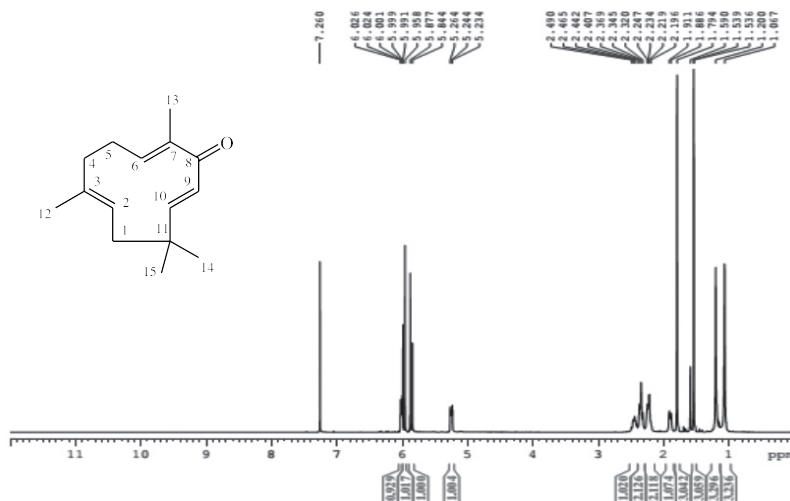
Hình 1. Sắc ký đồ GC của tinh dầu thân rễ gừng gió ở Bình Định

### 3.3. Phân lập và xác định cấu trúc zerumbone trong tinh dầu Gừng gió ở Bình Định

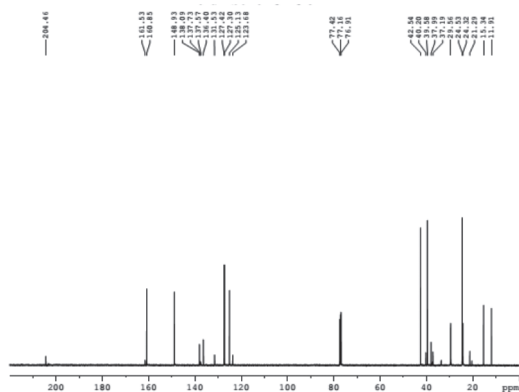
Qua khảo sát thành phần hóa học trong tinh dầu Gừng gió Bình Định bằng GC/MS chúng tôi thấy zerumbone chiếm hàm lượng rất cao 79,60%, là cấu tử chính có trong tinh dầu. Do lượng chất chính chiếm chủ yếu và số lượng chất cũng rất ít trong tinh dầu nghiên cứu, đây là điều kiện thuận lợi cho việc sử dụng phương pháp kết tinh để phân lập chất chính. Do đó chúng tôi chọn phương pháp tách và làm sạch zerumbone là phương pháp kết tinh. Phương pháp này rất thuận lợi khi sử dụng để tách zerumbone từ tinh dầu với lượng lớn, do thực hiện đơn giản và ít tốn kém.

Cấu trúc chất rắn phân lập được xác định là zerumbone thông qua các phương pháp phổ và so sánh với tài liệu đã được công bố [13]. Cụ thể, trên phổ proton  $^1\text{H-NMR}$  (hình 2) cho thấy tín hiệu của 12 proton của 4 nhóm methyl, trong đó 2 tín hiệu singlet ở  $\delta_H = 1,07$  và  $1,20$  ppm của 2 nhóm  $\text{CH}_3$  (H-14, 15) và hai tín hiệu singlet nằm ở vùng trường thấp hơn do liên kết với carbon lai hóa  $\text{sp}^2$  ở  $\delta_H = 1,54$  và  $1,79$  ppm của 2 nhóm  $\text{CH}_3$  (H-12, 13). Bốn proton nhóm  $=\text{CH}$  ở vị trí 2, 6, 9, 10 gắn trực tiếp với carbon mang nối đôi nên xuất hiện tín hiệu ở vùng trường rất thấp, vùng từ 5 - 6 ppm. Cụ thể, 1 tín hiệu doublet of doublet ở  $\delta_H = 5,25$  ppm (H-2) với  $J = 15$  và  $5,0$  Hz, 2 tín hiệu doublet ở  $\delta_H = 5,86$  và  $5,97$  ppm ứng với proton (H-10 và H-9) ở vị trí *trans* so với nhau ( $J = 16,5$  Hz) và 1 tín hiệu broad doublet ở  $\delta_H = 6,01$  ppm là proton H- 6 với  $J = 12,5$  Hz).

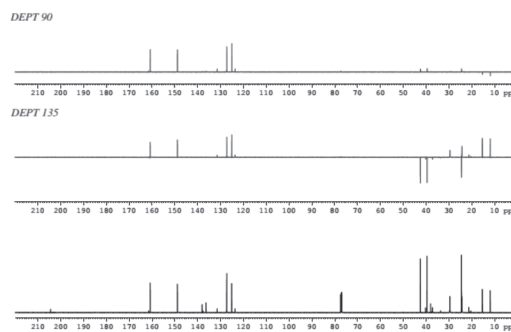
Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  (hình 3) xuất hiện 15 tín hiệu của 15 nguyên tử carbon phù hợp với số carbon và cấu trúc phân tử, gồm 4 tín hiệu carbon của nhóm methyl ở  $\delta_C$  11,91 (C-13); 15,34 (C-12); 24,32 (C-14) và 29,56 (C-15). Ở vùng trường thấp hơn là 3 tín hiệu của carbon  $\text{CH}_2$  ở  $\delta_C$  24,53 (C-5), 39,58 (C-4) và 42,54 (C-1) và 4 tín hiệu carbon mang nối đôi ở  $\delta_C$  125,13 (C-2), 127,30 (C-9), 148,93 (C-6), 160,85 (C-10) Ở vùng trường thấp hơn là 3 tín hiệu của 3 carbon bậc 4, trong đó 1 carbon liên kết với 4 liên kết sigma nên xuất hiện ở vùng trường cao với  $\delta_C$  37,99 (C-11), còn 2 carbon methine olefine ở trường thấp  $\delta_C$  136,4 (C-3), 138,09 (C-7). Tín hiệu của nhóm keton  $3-\text{C}=\text{O}$  ở vùng trường thấp nhất  $\delta_C$  204,46. Kết hợp phổ DEPT (hình 4) xác định được các nhóm  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  trong cấu tạo chất rắn thu được. Từ kết quả phổ và các phân tích nêu trên cho thấy chất rắn thu được phù hợp với công thức cấu tạo của zerumbone.



Hình 2. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của zerumbone phân lập



Hình 3. Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của zerumbone phân lập



Hình 4. Phổ DEPT của zerumbone phân lập

#### 4. Kết luận

- Đã tách được tinh dầu với hàm lượng đạt 0,95% từ thân rễ gừng gió ở Bình Định và đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến lượng tinh dầu thu được là độ tươi của mẫu, thời gian đun khi chưng cất. Kết quả thu được tinh dầu cho hiệu suất tốt nhất theo điều kiện khảo sát là sau 3 ngày thu hoạch và thời gian chưng cất là 8 giờ cho 200g thân rễ.

- Xác định được thành phần hóa học của tinh dầu, trong đó zerumbone là chất chính chiếm hàm lượng cao 79,60%, cao hơn so với một số tinh thành khác ở Việt Nam.

- Đã tách được zerumbone bằng phương pháp kết tinh và xác định cấu trúc của zerumbone thông qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR và so sánh dữ liệu đã công bố.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. J. Yob, S. M. Jofry, M. M. R. Affndi, L. K. Teh, M. Z. Salleh, and Z. A. Zakaria, *Zingiber zerumbet (L.) Smith: a review of its ethnomedicinal, chemical, and pharmacological uses*, Evidence-based Complementary and Alternative Medicine, Article ID 543216, 12 pages, (2011).
2. Thing-Fong Tzeng, Shorong-Shii Liou, Chia Ju Chang, and I-Min Liu, *The Ethanol Extract of Zingiber zerumbet Attenuates Streptozotocin-Induced Diabetic Nephropathy in Rats*, Hindawi Publishing Corporation Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, Article ID 340645, 12 pages, (2013).
3. Golam Kader, Farjana Nikkon, Mohammad Abdur Rashid, Tanzima Yeasmin, *Antimicrobial activities of the rhizome extract of Zingiber zerumbet Linn*, Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 1 (5), pp. 409-412, (2011).
4. Anish Nag, Maumita Bandyopadhyay, Anita Mukherjee, *Antioxidant Activities and Cytotoxicity of Zingiber zerumbet (L.) Smith Rhizome*, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2 (3), pp. 102-108, (2013).
5. C. B. Singh, Kh. Nongalleima, S. Brojendrosingh, Swapana Ningombam, *Biological and chemical properties of Zingiber zerumbet Smith: a review*, Phytochemistry Reviews, 11, pp. 113-125, (2012).
6. A. Hoffman, L. M. Spetner, and M. Burke, *Redox-regulated mechanism may account for zerumbone's ability to suppress cancer-cell proliferation (multiple letters)*, Carcinogenesis, 23 (11), pp. 1961-1962, (2002).

7. A. Murakami, D. Takahashi, T. Kinoshita et al., *Zerumbone, a Southeast Asian ginger sesquiterpene, markedly suppresses free radical generation, proinflammatory protein production, and cancer cell proliferation accompanied by apoptosis: the  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyl group is a prerequisite*, *Carcinogenesis*, 23 (5), pp. 795-802, (2002).
8. B. Sabulal, M. Dan, A. R. M. Thaha. A. J. Johnson, R. Kurup, P. Balakrishnapillai and C. K. Lim, *High content of zerumbone in volatile oils of Zingiber zerumbet from southern India and Malaysia*, *Flavour and Fragrance Journal*, 24 (6), 301-308, (2009).
9. M. N. I. Bhuiyan, J. U. Chowdhury and J. Begum, *Chemical Investigation of the Leaf and Rhizome Essential Oils of Zingiber zerumbet (L.) Smith from Bangla-desh*, *Bangladesh Journal of Pharmacology*, 4 (1), 9-12, (2009).
10. D. N. Dai, T. D. Thang, L.T. M Chau and I. A. Ogunwande, *Chemical constituents of the root essential oils of Zingiber rubens Roxb. and Zingiber zerumbet (L.) Smith*, *American Journal of Plant Sciences*, 4 (1) (2013).
11. N. X. Dũng, T. D. Chính, D. D. Rañg and P. A. Leclercq, *The Constituents of the Rhizome Oil of Zingiber zerumbet (L.) Sm. from Vietnam*, *Journal of Essential Oil Research*, 5 (5), 553-555, (1993).
12. Trịnh Thị Hương, Nguyễn Thị Thanh Hương, Lê Thị Hương, *Các hợp chất dễ bay hơi từ loài Gừng giở (Zingiber zerumbet (L.) Smith) ở Vườn Quốc gia Bến En, Thanh Hóa*, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Tập 33, Số 1S* (2017).
13. Ndo. J. Chem, *Identification of the isolated compounds from Zingiber amaricans BL. Rhizome*, Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Gadjah Mada University, Yogyakarta, Indonesia 55281, 7 (1), (2007).

## NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC CỦA DÃY CLUSTER $Si_2M_2$ (M=Sc-Zn) BẰNG PHƯƠNG PHÁP LÝ THUYẾT

PHAN THỊ THU AN, PHẠM NGỌC THẠCH, LÊ THỊ CẨM NHUNG,  
HỒ QUỐC ĐẠI, VŨ THỊ NGÂN\*

Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

Độ bền và liên kết hóa học của hệ cluster  $Si_2M_2$  (M=Sc-Zn) đã được nghiên cứu ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Kết quả cho thấy các đồng phân bền nhất của cluster  $Si_2M_2$  với M=Sc-Cu có dạng tứ diện, đối xứng  $C_{2v}$ , trong khi đó  $Si_2Zn_2$  có đồng phân bền nhất dạng thoi phẳng với hai nguyên tử M kề nhau, đối xứng  $C_s$ . Trong dãy cluster khảo sát,  $Si_2Ti_2$  và  $Si_2V_2$  bền nhất và  $Si_2Zn_2$  kém bền nhất, do độ bền của các liên kết Si-M và M-M quyết định. Kết quả NBO cho thấy các electron 4s chuyển từ các nguyên tử M sang khung silic mạnh hơn từ khung silic sang AO-3d của M làm cho nguyên tử kim loại mang điện tích dương. Liên kết hóa học Si-M được tạo thành từ sự xen phủ các AO-3s và 3p của Si với AO-3d của M. Liên kết M-M mạnh nhất với M=V và yếu nhất với M=Cr, Mn, Cu, Zn. Kết quả nghiên cứu này cung cấp thông tin cơ bản cho việc nghiên cứu các cluster silic pha tạp nhiều nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

**Từ khóa:** Lý thuyết phiếm hàm mật độ, cluster silic pha tạp 2 nguyên tử, độ bền cluster, liên kết hóa học.

### ABSTRACT

#### A theoretical study of stability and chemical bonding of cluster $Si_2M_2$ (M = Sc-Zn)

Stability and chemical bonding of the  $Si_2M_2$  cluster series (M=Sc-Zn) were investigated at the B3P86/6-311+G(d) level of theory. The results show that the most stable isomers of the  $Si_2M_2$  clusters with M=Sc-Cu are tetrahedron in  $C_{2v}$  point group while  $Si_2Zn_2$  has the global minimum of planar rhombic shape in  $C_s$  point group. In the whole series, the  $Si_2M_2$  cluster is the most stable as M=Ti and V while it is the least stable as M=Zn because their stability is dependent on the strength of Si-M and M-M bonds. The NBO analysis shows that the 4s electrons have transferred from the M atoms to silicon frame within the clusters, resulting in the positive charges on the metal atoms. The chemical bonds are formed by the overlapping of the AO-3s and 3p of the Si atoms with the AO-3d of the M atoms. Regarding the M-M bond in the clusters, the bond between the two metal atoms is the strongest with M=V, whereas it is the weakest with M=Cr, Mn, Cu and Zn. This study provides fundamental information for other studies in silicon clusters doped with transition metal atoms.

**Keywords:** Density functional theory, doubly doped silicon cluster, cluster stability, chemical bonding.

### 1. Giới thiệu

Hiện nay, cluster silic đang được chú ý rất nhiều bởi vai trò quan trọng trong vật liệu bán dẫn và công nghệ điện tử. Bằng các phương pháp lý thuyết và thực nghiệm, các nhà khoa học đã

\*Email: vuthingan@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 01/8/2018; Ngày nhận đăng: 4/9/2018

thực hiện nhiều nghiên cứu về cluster silic nguyên chất như nghiên cứu cấu trúc của cluster  $Si_n$  ( $n=2-10$ ) [1],  $Si_n^-$  ( $n=12-20$ ) [2], nghiên cứu quang phổ các đồng phân bền của cluster  $Si_n$  và  $Si_n^-$  ( $n=20-45$ ) [3] và cho thấy chúng có nhiều tính chất mới lạ. Tuy nhiên, cluster silic nguyên chất ít bền về mặt nhiệt động, nên để tăng độ bền và tính đối xứng của cấu trúc, các nguyên tố khác được đưa thêm để hình thành cluster silic pha tạp [4]. Các nguyên tố kim loại chuyển tiếp với orbital hóa trị d trở thành chất pha tạp hấp dẫn nhờ tính đa dạng trong khả năng hình thành liên kết, tạo ra các kiểu cấu trúc cluster đa dạng với tiềm năng ứng dụng cao, thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới.

Cluster silic pha tạp một nguyên tử kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu khá nhiều như nghiên cứu về sự phát triển cấu trúc hình học và từ tính của  $Si_nFe$  [5], nghiên cứu về cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cluster  $Si_nTi$  ( $n=1-8$ ) dạng trung hòa và anion [6], nghiên cứu phổ quang electron của cluster anion  $VSi_3^-$  bằng phương pháp tính hóa học lượng tử đa cấu hình [7]. Sự thay đổi về nguyên tố pha tạp và số lượng nguyên tử pha tạp tạo ra các cấu trúc hình học với độ bền, độ hoạt động hóa học và tính chất khác nhau của cluster. Bên cạnh hướng nghiên cứu sự phụ thuộc của cấu trúc và tính chất cluster vào nguyên tố pha tạp, gần đây các nghiên cứu về cluster silic pha tạp 2 nguyên tử kim loại được quan tâm nhiều hơn, ví dụ nghiên cứu về cấu trúc và độ bền của  $Si_nM_2$  ( $n=1-8$ ,  $T=Cr, Mn$ ) [8],  $Si_nM_2$  ( $n=1-8$ ,  $T=Fe, Co, Ni$ ) [9],  $Si_nFe_2$  [10],  $Si_2Cu_2$  [11],  $Si_nBe_2$  [12],  $Si_{20}V_2$  [13],  $Zr_2Si_n$  ( $n=16-24$ ) [14],  $Si_nMo_2$  [15]. Kết quả thu được cho thấy cấu trúc hình học và độ bền của cluster silic pha tạp 2 nguyên tử kim loại biến đổi khá đa dạng, liên kết giữa 2 nguyên tử kim loại trong cluster cũng thay đổi theo nguyên tố pha tạp và kích thước cluster.

Có thể thấy rằng, liên kết Si-M và M-M là các mối liên kết quan trọng quyết định cấu trúc và độ bền của các cluster  $Si_nM_2$ . Gần đây trong một vài nghiên cứu đã đề cập tới vấn đề này, chẳng hạn, một công trình nghiên cứu đã cho rằng trong các cluster  $Rh_2Si_n$  ( $n=1-11$ ) liên kết Si-Si là liên kết cộng hóa trị còn liên kết Si-Rh chủ yếu là liên kết ion [16]. Một nghiên cứu khác về cluster  $Ag_2Si_n$  ( $n=1-13$ ) [17] cho rằng liên kết Ag-Si trong các cluster này rất yếu và chủ yếu là liên kết ion. Nhóm nghiên cứu của Zheng dùng phương pháp phổ quang electron kết hợp tính toán DFT để tìm ra cấu trúc của một số cluster  $Sc_2Si_n^-$  và  $V_2Si_n^-$  kích thước nhỏ ( $n=2-6$ ) [18, 19], từ đó khảo sát liên kết hóa học và nhận thấy rằng các nguyên tử V có xu hướng tạo liên kết mạnh với nhau nhưng các nguyên tử Sc thì không.

Mặc dù vậy, vẫn chưa có công trình nào tập trung nghiên cứu bản chất liên kết hóa học, đặc biệt là liên kết M-M trong các cluster  $Si_nM_2$ . Để tìm hiểu vấn đề này, chúng tôi chọn hệ nghiên cứu có kích thước nhỏ  $Si_2M_2$  với M là các nguyên tố dãy 3d, đi từ Sc tới Zn. Trước hết chúng tôi xác định các đồng phân bền của chúng, sau đó sẽ khảo sát độ bền và liên kết hóa học của chúng.

## 2. Phương pháp tính

Những nghiên cứu lý thuyết đã được công bố đối với các cluster chứa nguyên tố nhóm IVA (Si, Ge) và kim loại chuyển tiếp [20, 21] cho thấy mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) cho kết quả đáng tin cậy về đồng phân bền và sự phân bố electron trong cluster. Phiếm hàm mật độ hỗn hợp B3P86 là sự kết hợp của phiếm hàm trao đổi ba thông số của Becke (kí hiệu là B3) có bao gồm 20% năng lượng trao đổi chính xác Hartree-Fock và phiếm hàm tương quan của Perdew được đề xuất năm 1986 (kí hiệu là P86) dựa trên sự gần đúng gradient tổng quát GGA. Bộ hàm cơ sở




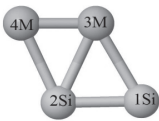
6-311+G(d) là một bộ cơ sở hóa trị tách ba kiểu Pople có kết hợp thêm 1 bộ hàm phân cực d và một bộ hàm khuếch tán. Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 (phiên bản E.01) [22].

Để xác định điện tích nguyên tử, cấu hình electron của nguyên tử trong phân tử và tính bậc liên kết trong các cluster nghiên cứu, chúng tôi thực hiện phân tích orbital liên kết tự nhiên (Natural Bond Orbital Analysis, NBO) với phần mềm NBO 5G [23]. Các tính toán này đều được thực hiện ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Từ các kết quả đó và dựa trên hình dạng các MO, chúng tôi phân tích bản chất liên kết hóa học của hệ cluster  $Si_2M_2$  (M=Sc-Zn).

### 3. Kết quả và thảo luận

Thực hiện quá trình tìm kiếm và tối ưu hóa hình học cho các dạng hình học khác nhau của cluster  $Si_2M_2$  (M=Sc-Zn), chúng tôi tìm được 2 dạng cấu trúc bền nhất gồm dạng tứ diện (ký hiệu M-2a), đối xứng  $C_{2v}$ , và dạng thoi phẳng với hai nguyên tử M kề nhau (ký hiệu M-2b), đối xứng  $C_s$ . Đồng phân M-2a có thể được xây dựng bằng cách kết hợp 2 dimer  $Si_2$  và  $M_2$  theo hướng tiến gần vuông góc với nhau. Đồng phân phẳng M-2b có thể được xây dựng bằng cách kết hợp 2 dimer theo hướng tiến gần song song với nhau. Đối với mỗi cluster, mỗi dạng cấu trúc (M-2a hoặc M-2b) ở một trạng thái spin nhất định được gọi là đồng phân. Các đồng phân bền ở 2 dạng cấu trúc này được liệt kê trong Bảng 1.

**Bảng 1.** Trạng thái electron và năng lượng tương đối (eV) của các đồng phân bền của cluster  $Si_2M_2$

M		M-2a		M-2b		
						
Sc	$^3A_2$ ; <b>0,00</b>	$^1A_1$ ; 0,06	$^5A_1$ ; 0,14	$^3A''$ ; 0,51	$^5A''$ ; 0,71	$^1A'$ ; 0,84
Ti	$^5B_1$ ; <b>0,00</b>	$^3A_2$ ; 0,53	$^1A_1$ ; 0,93	$^3A'$ ; 0,82	$^5A'$ ; 1,08	$^1A'$ ; 1,41
V	$^3B_1$ ; <b>0,00</b>	$^1A_1$ ; 0,28	$^7A_1$ ; 0,44	$^3A''$ ; 0,48	$^1A'$ ; 0,51	$^9A''$ ; 0,81
Cr	$^{11}B_1$ ; <b>0,00</b>	$^9A_2$ ; 0,54	$^3A''$ ; 0,75	$^7A''$ ; 2,00	$^5A'$ ; 2,34	$^1A'$ ; 3,26
Mn	$^9A_1$ ; <b>0,00</b>	$^7B'$ ; 0,60	$^{11}A$ ; 0,69	$^7A'$ ; 1,45	$^{11}A'$ ; 1,66	$^5A'$ ; 2,54
Fe	$^7B_2$ ; <b>0,00</b>	$^5B_2$ ; 0,40	$^9B_2$ ; 1,17	$^7A'$ ; 0,81	$^9A''$ ; 0,96	$^3A'$ ; 1,13
Co	$^3B_2$ ; <b>0,00</b>	$^5A_2$ ; 0,04	$^7A_1$ ; 1,23	$^7A'$ ; 0,73	$^3A'$ ; 0,79	$^9A''$ ; 2,14
Ni	$^3B_1$ ; <b>0,00</b>	$^1A_1$ ; 0,96	$^5A_1$ ; 1,62	$^5A''$ ; 1,33		
Cu	$^1A_1$ ; <b>0,00</b>	$^3B_2$ ; 1,22	$^5B_2$ ; 3,49	$^3A''$ ; 1,35	$^1A'$ ; 1,64	$^5A$ ; 2,89
Zn	$^3B_2$ ; 0,71	$^1A_1$ ; 1,03	$^5B_2$ ; 1,42	$^1A'$ ; <b>0,00</b>	$^3A'$ ; 0,17	$^5A'$ ; 1,42

Từ Bảng 1 cho thấy, cluster  $\text{Si}_2\text{Sc}_2$  có 6 đồng phân, trong đó đồng phân bền nhất là M-2a-triplet  ${}^3\text{A}_2$  và là cực tiểu toàn phần. Đồng phân M-2a ở trạng thái singlet  ${}^1\text{A}_1$  có độ bền xấp xỉ M-2a-triplet với năng lượng tương đối so với M-2a-triplet là 0,06 eV. Như vậy, trạng thái singlet  ${}^1\text{A}_1$  và triplet  ${}^3\text{A}_2$  ở dạng tứ diện cạnh tranh nhau cho trạng thái bền nhất của cluster  $\text{Si}_2\text{Sc}_2$ .

Cluster  $\text{Si}_2\text{Ti}_2$  bền nhất với đồng phân M-2a ở trạng thái quintet  ${}^5\text{B}_1$ , các đồng phân khác kém bền hơn nhiều so với M-2a-quintet. Đồng phân tứ diện cũng được tìm thấy là đồng phân bền nhất của các cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  với M từ V tới Cu. Tương tự với  $\text{Si}_2\text{Sc}_2$ , cluster  $\text{Si}_2\text{Co}_2$  có 2 trạng thái spin (triplet  ${}^3\text{B}_2$  và quintet  ${}^5\text{A}_2$ ) cạnh tranh nhau cho cực tiểu toàn phần của cluster. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi về đồng phân bền nhất của cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  (M=Mn, Fe, Co, Ni) đều phù hợp với kết quả đã công bố trước đây [8, 10, 9]. Theo nghiên cứu của Shao và cộng sự (2012) [11], cấu trúc bền nhất của cluster  $\text{Si}_2\text{Cu}_2$  cũng có dạng tứ diện nhưng ở trạng thái triplet  ${}^3\text{A}_2$  với đối xứng  $\text{C}_{2v}$ . Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy đồng phân tứ diện Cu-2a-singlet là cực tiểu toàn phần trên bề mặt thế năng của  $\text{Si}_2\text{Cu}_2$ , còn đồng phân Cu-2a-triplet kém bền hơn Cu-2a-singlet khá nhiều (1,22 eV).

Khác biệt với các cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  trong dãy,  $\text{Si}_2\text{Zn}_2$  ưu tiên cấu trúc dạng thoi phẳng M-2b. Thật vậy, Zn-2b-singlet là đồng phân bền nhất của cluster này. Cluster này cũng tồn tại đồng phân với cấu trúc tứ diện tương tự như trên nhưng kém bền hơn đồng phân Zn-2b-singlet một năng lượng ít nhất là 0,71 eV.

Như vậy, đồng phân bền nhất của cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  tập trung vào dạng cấu trúc tứ diện M-2a với đối xứng  $\text{C}_{2v}$ . Riêng cluster  $\text{Si}_2\text{Zn}_2$  có đồng phân bền nhất là dạng thoi phẳng M-2b với đối xứng  $\text{C}_s$ . Hầu hết các đồng phân bền đều ở trạng thái spin cao, spin cao nhất tìm thấy với cluster  $\text{Si}_2\text{Cr}_2$  (11-tet),  $\text{Si}_2\text{Mn}_2$  (nonet) và  $\text{Si}_2\text{Fe}_2$  (septet). Riêng cluster  $\text{Si}_2\text{Cu}_2$  và  $\text{Si}_2\text{Zn}_2$  bền ở trạng thái spin thấp (singlet).

### 3.1. Độ bền của các cluster $\text{Si}_2\text{M}_2$ (M=Sc-Zn)

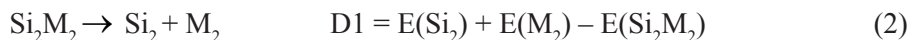
Để đánh giá độ bền cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của dãy cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  (M=Sc-Zn), chúng tôi khảo sát một số đại lượng năng lượng gồm năng lượng liên kết trung bình (BE), năng lượng phân ly (D) và năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO ( $\Delta\text{EHOMO-LUMO} = \text{ELUMO} - \text{EHOMO}$ ) cho đồng phân có năng lượng thấp nhất ở mỗi dạng cấu trúc (xem Bảng 1). Ví dụ hai đồng phân được chọn của  $\text{Si}_2\text{Sc}_2$  là Sc-2a-triplet và Sc-2b-triplet; của  $\text{Si}_2\text{Ti}_2$  là Ti-2a-quintet và Ti-2b-triplet,...

#### *Năng lượng liên kết trung bình và năng lượng phân ly*

Năng lượng liên kết trung bình (BE) của một đồng phân của  $\text{Si}_2\text{M}_2$  (M=Sc-Zn) được tính theo công thức (1). Trong đó,  $E(\text{Si}_2\text{M}_2)$  là năng lượng tổng của cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  đã được hiệu chỉnh bởi năng lượng điểm không ZPE.  $E(\text{M})$ ,  $E(\text{Si})$  là năng lượng của nguyên tử Si, M ở trạng thái cơ bản.

$$\text{BE} = [2E(\text{M}) + 2E(\text{Si}) - E(\text{Si}_2\text{M}_2)]/4 \quad (1)$$

Để so sánh độ bền các liên kết trong cluster, chúng tôi tính năng lượng phân ly cho quá trình tách  $\text{Si}_2\text{M}_2$  thành  $\text{Si}_2$  và  $\text{M}_2$  (D1) và tách  $\text{Si}_2\text{M}_2$  thành  $2\text{SiM}$  (D2). Cụ thể, năng lượng phân ly cho hai quá trình này được tính theo công thức (2) và (3). Trong đó  $E(\text{X})$  với  $\text{X}=\text{Si}_2$ ,  $\text{M}_2$  và  $\text{SiM}$  là năng lượng điểm đơn của các tiểu phân đó ứng với hình học trong đồng phân  $\text{Si}_2\text{M}_2$ ,  $E(\text{Si}_2\text{M}_2)$  là năng lượng của đồng phân ở hình học tối ưu của nó.

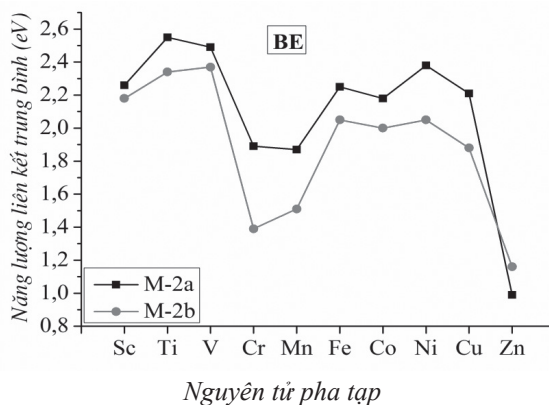


Năng lượng liên kết trung bình BE có bản chất là năng lượng nguyên tử hóa, tức là năng lượng cần cung cấp để tách tất cả các liên kết thành nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Năng lượng phân ly D1 có bản chất là năng lượng cần thiết để cắt đứt các liên kết Si-M trong phân tử, còn năng lượng phân ly D2 là năng lượng cần thiết để cắt đồng thời các liên kết Si-Si, Si-M và M-M. Từ các số liệu thu được, chúng tôi vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị năng lượng liên kết trung bình và năng lượng phân ly theo nguyên tử pha tạp như trong Hình 1 và Hình 2 (chú ý sự khác nhau trong thang đo năng lượng). Các đồ thị đó cho thấy sự biến thiên của BE, D1 và D2 theo nguyên tử pha tạp có một số điểm tương tự nhau. Trong đó cả 3 đại lượng năng lượng đó của đồng phân M-2a cao hơn đồng phân M-2b đối với các cluster trừ  $\text{Si}_2\text{Zn}_2$ .

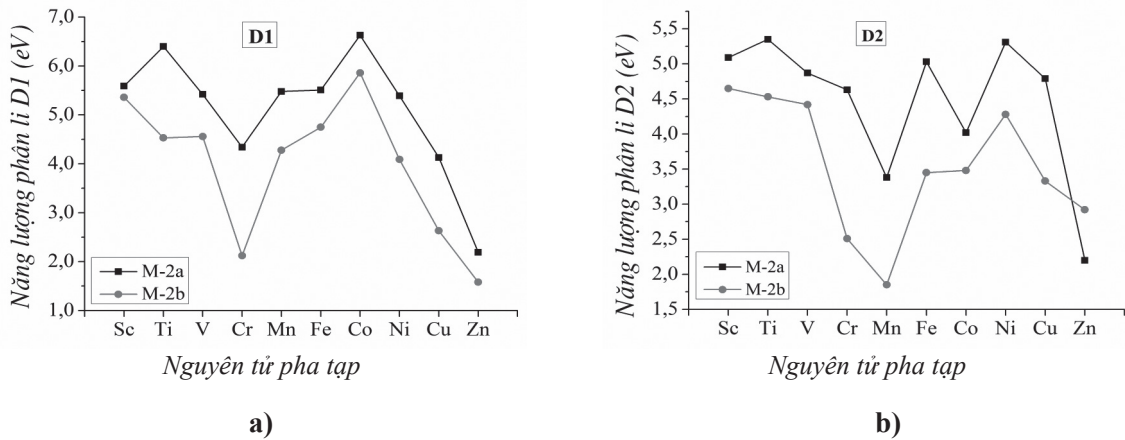
Để thấy rằng, đối với cả hai dạng đồng phân, giá trị BE cao nhất khi M=Ti, V. Điều này chứng tỏ độ bền cao của các liên kết trong 2 cluster này và do đó cấu trúc của chúng ổn định hơn. Mặt khác, năng lượng phân ly D1(Ti-2a)=6,40 eV khá cao, chỉ thấp hơn D1(Co-2a)=6,63 eV. Do vậy, chúng ta có thể thấy rằng liên kết Si-Ti khá bền nhưng vẫn kém bền hơn liên kết Si-Co. Bên cạnh đó, năng lượng phân ly D2(Ti-2a)=5,35 eV lớn nhất trong dãy và lớn hơn nhiều D2(Co-2a)=4,02 eV, cho thấy liên kết Ti-Ti bền hơn nhiều liên kết Co-Co (nếu giả thiết liên kết Si-Si của Ti-2a và Co-2a có độ bền tương tự nhau). Như vậy, cluster  $\text{Si}_2\text{Ti}_2$  có độ bền cao nhất là nhờ các liên kết Si-Ti và Ti-Ti đều bền, còn  $\text{Si}_2\text{Co}_2$  mặc dù có liên kết Si-Co bền nhất nhưng liên kết Co-Co kém bền hơn nên cluster này kém bền hơn  $\text{Si}_2\text{Ti}_2$ .

Giá trị BE, D1 và D2 thấp nhất khi M=Zn, cho thấy cluster này kém bền nhất. Đối với đồng phân Cr-2a của  $\text{Si}_2\text{Cr}_2$ , mặc dù liên kết Cr-Cr tương đối bền nhưng Si-Cr kém bền nên độ bền của cluster này khá thấp, chỉ cao hơn  $\text{Si}_2\text{Zn}_2$ .

Như vậy, năng lượng liên kết trung bình BE là sự tổng hòa của độ bền liên kết Si-M và liên kết M-M của cluster. Cluster  $\text{Si}_2\text{Ti}_2$  bền nhất vì cả hai liên kết đều bền,  $\text{Si}_2\text{Zn}_2$  kém bền nhất vì cả hai đều kém bền,  $\text{Si}_2\text{Co}_2$  có độ bền trung bình vì liên kết Si-Co rất mạnh nhưng Co-Co lại yếu,  $\text{Si}_2\text{Cr}_2$  có độ bền thấp vì liên kết Si-Cr yếu kết hợp với Cr-Cr có độ bền trung bình.



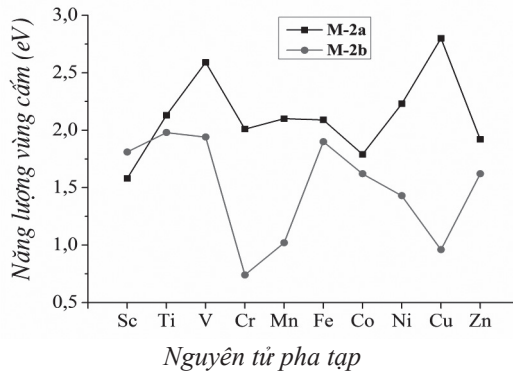
**Hình 1.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng liên kết trung bình (eV) trong các đồng phân của cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  ( $M=\text{Sc-Zn}$ ) vào nguyên tử pha tạp



**Hình 2.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng phân ly D1 (a) và năng lượng phân ly D2 (b) trong các đồng phân của cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Zn$ ) vào nguyên tử pha tạp

### Năng lượng vùng cấm

Đối với hệ phân tử, năng lượng vùng cấm có ý nghĩa quan trọng, quyết định đến độ bền cấu trúc điện tử của phân tử cũng như khả năng phản ứng của nó. Các phân tử có năng lượng vùng cấm nhỏ thường có khả năng phản ứng cao hơn, ngược lại phân tử có năng lượng vùng cấm lớn thì khó tham gia phản ứng hơn. Do vậy năng lượng vùng cấm, khoảng cách giữa hai mức năng lượng HOMO và LUMO, được dùng như một đại lượng đánh giá độ bền cấu trúc điện tử của phân tử. Từ các giá trị năng lượng vùng cấm của cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Zn$ ) chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng vùng cấm của cluster  $Si_2M_2$  vào nguyên tử pha tạp M như Hình 3.



**Hình 3.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO (eV) trong các đồng phân của cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Zn$ ) vào nguyên tử pha tạp M

Hình 3 cho thấy đường biểu diễn năng lượng vùng cấm của các cluster M-2a nằm phía trên so với đường biểu diễn năng lượng vùng cấm của các cluster M-2b (trừ  $Si_2Sc_2$ ). Điều này chứng tỏ các cluster M-2a dạng tứ diện có độ bền cấu trúc điện tử cao hơn so với các cluster M-2b dạng hình thoi phẳng. Như vậy, đồng phân tứ diện vừa có cấu trúc hình học bền vừa có cấu trúc điện tử bền hơn so với đồng phân phẳng.

Từ đồ thị chúng tôi nhận thấy, đối với đồng phân M-2a, năng lượng vùng cấm cao nhất khi M là Cu (2,80 eV) rồi đến V (2,59 eV) sau đó Ni (2,23 eV), Ti (2,13 eV). Đối với đồng phân

M-2b, năng lượng vùng cấm cao tại cluster  $\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (1,98 eV) và  $\text{Si}_2\text{V}_2$  (1,94 eV), cho thấy 2 cluster này bền hơn so với các cluster khác cùng kiểu cấu trúc M-2b.

### 3.2. Phân tích NBO

#### *Bậc liên kết*

Để khảo sát các yếu tố quyết định độ bền của các cluster, chúng tôi tính bậc liên kết trung bình của các liên kết Si-M ( $N_{\text{Si-M}}$ ) và bậc liên kết M-M ( $N_{\text{M-M}}$ ) bằng phương pháp phân tích orbital liên kết tự nhiên NBO ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Bậc liên kết trung bình  $N_{\text{Si-M}}$  và  $N_{\text{M-M}}$  của các cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  được tổng hợp trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Bậc liên kết Si-M trung bình ( $N_{\text{Si-M}}$ ) và bậc liên kết M-M ( $N_{\text{M-M}}$ ) trong các đồng phân của cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  ( $M=\text{Sc-Zn}$ )

	M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$N_{\text{Si-M}}$	M-2a	1,06	0,92	0,86	0,46	0,73	0,65	0,69	0,62	0,53	0,57
	M-2b	0,63	0,71	0,69	0,65	0,58	0,56	0,47	0,47	0,41	0,46
$N_{\text{M-M}}$	M-2a	0,92	1,30	2,77	0,05	0,14	0,60	0,26	0,32	0,08	0,07
	M-2b	1,22	2,31	3,17	0,27	0,41	0,70	0,33	0,27	0,16	0,12

Từ Bảng 2 ta có thể thấy bậc liên kết  $N_{\text{Si-M}}$  và  $N_{\text{M-M}}$  trong các cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  tương đối thấp. Bậc liên kết trung bình Si-M của đồng phân M-2a cao hơn M-2b (trừ  $\text{Si}_2\text{Cr}_2$ ). Điều này một lần nữa cho thấy vai trò quan trọng của độ bền liên kết Si-M trong cluster và lý giải cho độ bền cao hơn của đồng phân M-2a so với M-2b. Tuy nhiên bậc liên kết M-M của M-2b cao hơn so với M-2a (trừ  $\text{Si}_2\text{Ni}_2$ ). Điều đó chứng tỏ ở dạng cấu trúc tứ diện thì bậc liên kết Si-M đóng vai trò quyết định hơn trong việc làm bền cấu trúc. Trong cả hai cấu trúc thì bậc liên kết của Si với Ti, V và bậc liên kết của Ti-Ti, V-V lớn hơn so với các cluster khác trong dãy ( $M=\text{Sc}$  vẫn kém bền hơn do tổng bậc liên kết  $N_{\text{Si-Sc}}$  và  $N_{\text{Sc-Sc}}$  nhỏ hơn so với Ti, V). Điều đó cho thấy các cluster  $\text{Si}_2\text{Ti}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{V}_2$  bền hơn các cluster của những nguyên tố khác và lý giải cho giá trị BE cao nhất của chúng.

Đáng chú ý, bậc liên kết V-V lớn hơn rất nhiều so với các nguyên tử M khác. Điều đó chứng tỏ khi pha tạp 2 nguyên tử kim loại dãy 3d vào cluster silic, thì các nguyên tử V tạo liên kết với nhau mạnh nhất. Ngược lại, bậc liên kết M-M đối với  $M=\text{Cr, Mn, Cu}$  và  $\text{Zn}$  ở nhóm thấp nhất, cho thấy những kim loại có phân lớp 3d bán bão hòa hoặc bão hòa thì tương tác với nhau rất yếu, vì thế chúng có từ tính cao.

#### *Cấu hình electron của nguyên tử trong phân tử*

Kết quả phân tích NBO cho thấy, trong tất cả các đồng phân bền của cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  ( $M=\text{Sc-Zn}$ ), các nguyên tử M đều mang điện tích dương, còn các nguyên tử Si đều mang điện tích âm. Điều này chứng minh cho quá trình chuyển electron trong tất cả các cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  đều theo một hướng từ M sang nguyên tử Si. Kết quả chuyển điện tích (EDT) từ  $\text{M}_2$  sang  $\text{Si}_2$  được thể hiện trong Bảng 3. Ở đây, M mang điện tích dương là do sự khác nhau về độ âm điện của Si và nguyên tử M, vì thế điện tích chuyển từ các nguyên tử M có độ âm điện thấp hơn sang nguyên tử Si có độ âm điện cao hơn làm cho các nguyên tử M mang điện dương. Như vậy, có thể kết luận rằng liên kết Si-M trong các cluster  $\text{Si}_2\text{M}_2$  có sự phân cực.

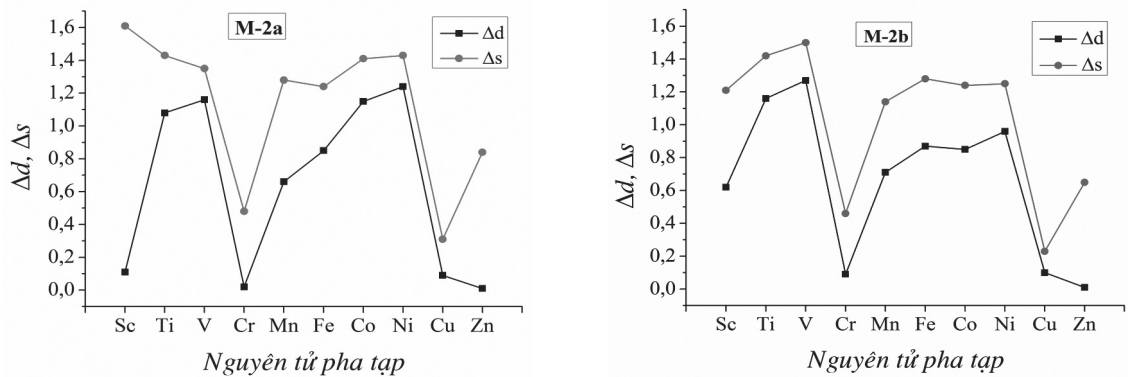
**Bảng 3.** Cấu hình electron tự nhiên (Natural Electron Configuration, NEC) của các nguyên tử kim loại và mật độ electron chuyển từ  $M_2$  sang  $Si_2$  (EDT) trong  $M-2a$  và  $M-2b$  của cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Zn$ )

M	M – 2a		M – 2b		
	EDT	NEC (M3, M4)	EDT	NEC (M3)	NEC (M4)
Sc	1,10	$3d^{1,11}4s^{0,39}4p^{0,03}$	1,04	$3d^{1,72}4s^{0,63}4p^{0,06}$	$3d^{1,52}4s^{0,96}4p^{0,07}$
Ti	0,61	$3d^{3,08}4s^{0,57}4p^{0,05}$	0,52	$3d^{3,27}4s^{0,55}4p^{0,04}$	$3d^{3,04}4s^{0,61}4p^{0,03}$
V	0,30	$3d^{4,16}4s^{0,65}4p^{0,03}$	0,44	$3d^{4,33}4s^{0,54}4p^{0,06}$	$3d^{4,21}4s^{0,46}4p^{0,03}$
Cr	0,93	$3d^{4,98}4s^{0,52}4p^{0,03}$	0,64	$3d^{5,17}4s^{0,58}4p^{0,04}$	$3d^{5,00}4s^{0,50}4p^{0,05}$
Mn	1,06	$3d^{5,66}4s^{0,72}4p^{0,07}$	0,66	$3d^{5,80}4s^{0,76}4p^{0,07}$	$3d^{5,61}4s^{0,96}4p^{0,08}$
Fe	0,59	$3d^{6,85}4s^{0,76}4p^{0,07}$	0,65	$3d^{6,92}4s^{0,63}4p^{0,08}$	$3d^{6,81}4s^{0,81}4p^{0,05}$
Co	0,39	$3d^{8,15}4s^{0,59}4p^{0,06}$	0,61	$3d^{7,88}4s^{0,62}4p^{0,09}$	$3d^{7,82}4s^{0,91}4p^{0,05}$
Ni	0,25	$3d^{9,24}4s^{0,57}4p^{0,05}$	0,46	$3d^{9,09}4s^{0,60}4p^{0,08}$	$3d^{8,83}4s^{0,90}4p^{0,04}$
Cu	0,71	$3d^{9,91}4s^{0,69}4p^{0,04}$	0,54	$3d^{9,89}4s^{0,65}4p^{0,07}$	$3d^{9,91}4s^{0,89}4p^{0,03}$
Zn	1,39	$3d^{9,99}4s^{1,16}4p^{0,14}$	1,03	$3d^{9,99}4s^{1,03}4p^{0,19}$	$3d^{9,99}4s^{1,67}4p^{0,07}$

Số liệu Bảng 3 cho thấy đối với cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Ni$ ) số electron phân bố trên AO-3d của cả hai nguyên tử M đều cao hơn trong nguyên tử cô lập chứng tỏ các AO-3d của M tham gia xen phủ mạnh với các AO-3s, 3p của silic. Ngược lại số electron trên AO-4s giảm cho thấy có thể điện tích dương xuất hiện trên các nguyên tử M là do các electron 4s của M chuyển sang khung Si. Mặt khác phân tích hình ảnh MO của phân tử chúng tôi nhận thấy không có sự tham gia của AO-4s của kim loại M, chứng tỏ đã có sự chuyển mật độ electron từ AO-4s(M) sang khung silic.

Đáng chú ý, khi  $M=Cu, Zn$ , mật độ electron trên phân lớp 3d trong cluster thay đổi không đáng kể so với nguyên tử Cu, Zn ở trạng thái cơ bản. Điều này có thể giải thích là do phân lớp 3d của hai nguyên tử này đã bão hòa với 10 electron nên khá bền vững và do vậy ít tham gia xen phủ để hình thành liên kết với các nguyên tử Si trong cluster so với các nguyên tử khác trong dãy.

Để đánh giá mức độ tham gia hình thành liên kết của các obitan, góp phần làm sáng tỏ bản chất liên kết, chúng tôi tiến hành khảo sát sự biến thiên mật độ electron trên các obitan 3d và 4s của nguyên tử M, kí hiệu là  $\Delta d$  và  $\Delta s$ , và được tính bằng  $|e_0 - e_n|$ . Trong đó:  $e_0, e_n$  lần lượt là mật độ electron trên các obitan (3d hoặc 4s) của nguyên tử M cô lập ở trạng thái cơ bản và trong các cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Zn$ ). Từ kết quả tính toán được chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa các giá trị  $\Delta s$  và  $\Delta d$  theo nguyên tử M như trong Hình 4.



**Hình 4.** Đồ thị biểu diễn độ biến thiên trung bình  $\Delta d$ ,  $\Delta s$  của nguyên tử  $M$  trong cluster M-2a (a) và M-2b (b) với  $M=Sc-Zn$

Đồ thị Hình 4 cho thấy các giá trị  $\Delta s$  đều cao hơn  $\Delta d$ . Cùng với nhận xét ở trên về cấu hình electron thấy rằng mật độ electron 4s chuyển từ M sang khung Si nhiều hơn mật độ electron 3d mà M nhận được từ khung Si, và do vậy xuất hiện điện tích dương trên các nguyên tử kim loại. Điều này có thể giải thích bởi phân lớp 4s nằm ngoài phân lớp 3d và electron trên AO-s linh động hơn trên AO-d.

Có thể thấy có mối liên hệ nhất định giữa  $\Delta s$ ,  $\Delta d$  với độ bền của cluster như đã phân tích ở trên. Thật vậy, chúng tôi thấy rằng  $\Delta s$  và  $\Delta d$  của cả 2 đồng phân đều có giá trị cao tại  $M=Ti$  và  $V$ . Bên cạnh đó, cluster  $Si_2Sc_2$  có  $\Delta s$  cao nhất nhưng  $\Delta d$  nhỏ (đồng phân M-2a) hoặc cả 2 giá trị đều nhỏ (đồng phân M-2b). Trái lại, với  $M=Cr$  và  $Cu$ , cả hai giá trị  $\Delta s$ ,  $\Delta d$  đều thấp;  $M=Mn$  có  $\Delta s$  cao nhưng  $\Delta d$  thấp;  $M=Zn$  có  $\Delta s$  thấp và  $\Delta d$  rất thấp, liên hệ với độ bền thấp của những cluster pha tạp các kim loại này. Tóm lại, độ bền cao của cluster pha tạp Ti và V được giải thích bởi biến thiên mật độ electron s và d đều cao và ngược lại với độ bền thấp của các cluster pha tạp Cr, Mn, Cu và Zn.

#### 4. Kết luận

Tóm lại, đồng phân bền nhất của hầu hết các cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Zn$ ) là cấu trúc tứ diện  $C_{2v}$ , riêng  $Si_2Zn_2$  có đồng phân bền nhất là cấu trúc thoi phẳng  $C_s$ . Các đồng phân bền nhất đều ưu tiên trạng thái spin cao (trừ  $M=Cu, Zn$ ), cao nhất là đối với  $M=Cr, Mn, Fe$ . Bên cạnh đó, độ bền của dãy  $Si_2M_2$  phụ thuộc trực tiếp vào loại nguyên tử pha tạp. Cụ thể, cluster pha tạp 2 nguyên tử Ti hoặc V tương đối bền hơn so với sự pha tạp các kim loại khác trong dãy, các cluster pha tạp Cr và Zn kém bền nhất. Nguyên nhân được xác định là do độ bền của hai loại liên kết Si-M và M-M mạnh nhất với  $M=Ti, V$  và yếu nhất với  $M=Cr, Zn$ . Chúng tôi cũng đã xây dựng được bức tranh khái quát về khả năng liên kết giữa 2 nguyên tử kim loại trong dãy cluster này là: liên kết giữa 2 nguyên tử V trong các cluster pha tạp là mạnh nhất, giữa 2 nguyên tử  $M=Cr, Mn, Cu, Zn$  là yếu nhất. Khẳng định được liên kết hóa học trong các cluster  $Si_2M_2$  ( $M=Sc-Zn$ ) được tạo thành từ sự xen phủ các AO-3s và AO-3p của các nguyên tử Si với các AO-3d của hai nguyên tử kim loại M. Điện tích dương trên nguyên tử kim loại M xuất hiện do mật độ electron từ AO-4s của các nguyên tử kim loại dịch chuyển sang khung silic mạnh hơn mật độ electron mà AO-3d của chúng nhận được từ sự xen phủ với AO của Si.

## LỜI CẢM ƠN

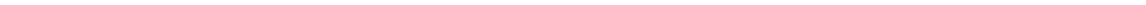
Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn sự ủng hộ liên tục của Trường Đại học Quy Nhơn và Dự án TEAM do Quỹ VLIR (Vương quốc Bỉ) tài trợ.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. C. Yang, W. G. Xu, W. S. xiao, *The small silicon clusters  $Si_n$  ( $n=2-10$ ) and their anions: structures, thermo chemistry, and electron affinities*, J. Mol. Struct: Theochem, 719, 89-102, (2005).
2. X. L. Zhu, X. C. Zeng, Y. A. Lei, *Structures and stability of medium silicon clusters. II. Ab initio molecular orbital calculations of  $Si_{12}^-$  -  $Si_{20}^-$* , J. Chem. Phys., 120 (19), 8985-8995, (2004).
3. J. Bai, L.F. Cui, J. Wang, S. Yoo, X. Li, J. Jellinek, *Structural Evolution of Anionic Silicon Clusters  $Si_n^-$  ( $n=20-45$ )*, J. Phys. Chem. A, 110, 908-912, (2006)
4. J. Li, C. Yao, Y. Mu, J. Wan, M. Han, *Structures and magnetic properties of  $Si_n Ni$  ( $n= 1-17$ ) clusters*, Chem, 916, 139-146, (2009).
5. L. et al, Ma, *Growth behavior and magnetic properties of  $Si_n Fe$  clusters*, Phys, Rev. B, 73, 125439-125446, (2006).
6. J. Lu, J. Yang, Z. Xing, H. Ning, *Study on structures and electronic properties of neutral and anionic  $TiSi_n^{0,-1}$  ( $n=1-8$ ) clusters using G4 theory*, J. Theor. Comput. Chem, 5, 1450038, (2014).
7. V. T. Tran, Q. T. Tran, *Quantum Chemical Study of the low-lying electronic states of  $VSi_3^{-0}$  cluster and interpretation of the anion photoelectron spectrum*, J. Phys. Chem. A, 6b, 05653, (2016).
8. R. Robles and S. N. Khanna, A. W. Castleman, Jr, *Stability and magnetic properties of  $T_2Si_n$  ( $T=Cr, Mn, n=1-8$ ) clusters*, Chin. J. Phys. b77, 235441, (2008).
9. R. Robles and S. N. Khanna, *Stable  $T_2Si_n$ ,  $T=Fe, Co, Ni, n=1-8$  cluster motifs*, J. Chem. Phys, 130, 164313, (2009).
10. D. Bista, A. C. Reber, V. Chauhan, S. N. Khanna, *Electronic and magnetic properties of  $Fe_2Si_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ )<sup>+1/0/-1</sup> cluster*, Chem. Phys. Lett., 706, 113-119, (2018).
11. P. Shao, X. Y. Kuang, L. P. Ding, M. M. Zhong, Z. Wang, *Density-functional theory study of structures, stabilities, and electronic properties of the  $Cu_2$ -doped silicon cluster: comparison with pure silicon cluster*, J. Phys. Chem. B, 407, 4379-4386, (2012).
12. S. Zhang, J. H. Wu, J. W. Cui, C. Lu, P. P. Zhou, Z. W. Lu, G. Q. Li, *Geometries, Stabilities and electronic properties of beryllium-silicon  $Be_2Si_n$  clusters*, J. Mol. Model, 20, 2242, (2014).
13. H. G. Xu, X.Y. Kong, X. J. Deng, Z. G. Zhang, W. J. Zheng, *Smallest fullerene-like silicon cage stabilized by a  $V_2$  unit*, J. Chem. Phys. 140, 024308, (2014).
14. J. Wang and J. H. Liu, *Investigation of size-selective  $Zr_2Si_n$  ( $n=6-24$ ) caged clusters*, Chem. Phys, 254, 249-256, (1996).
15. J.G. Han, R. N. Zhao, and Y. Duan, *Geometries, stabilities, and growth patterns of the bimeta  $Mo_2$ -doped  $Si_n$  ( $n=9-16$ ) clusters: a density functional investigation*, J. Phys. Chem. A, 111, 2148-2155, (2007)
16. S. Zhang, C. G. Luo, H. Y. Li, C. Lu, Z. W. Lu, *First-principle study of silicon cluster doped with rhodium:  $Rh_2Si_n$  ( $n=1-11$ ) clusters*, Phys. Chem., 160, 227-236, (2015).
17. C. Yang, S. H. Jia, M. F. Ma, S. Zhang, C. Lu, G. Q. Li, *A density functional study of small sized silver-doped siliconclusters:  $Ag_2Si_n$  ( $n=1-13$ )*, Phys. J. D. 69, 244, (2015).



18. H. G. Xu, Z. G. Zhang, Y. Feng, W. Zheng, *Photoelectron spectroscopy and density study of Sc<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> cluster*, Chem. Phys. Lett., 498, 22-26, (2010).
19. H. G. Xu, Z. G. Zhang, Y. Feng, J. Yuan, Y. C. Zhao, W. Zheng, *Vanadium-doped small silicon clusters: Photoelectron spectroscopy and density-functional calculations*, Chem. Phys. Lett, 487, 204–208, (2010).
20. V. T. Ngan, Gruene, P. Claes, E. Janssens, A. Fielicke, M. T. Nguyen, P. Lievens, *Disparate effects of Cu and V on structures of exohedral transition metal-doped silicon clusters: A combined far-infrared spectroscopic and computational study*, J. Am. Chem. Soc, 132, 15589-15602, (2010).
21. N. D. Phi, N. T. Trung, E. Janssens, Vu. T. Ngan, *Electron counting rules for transition metal-doped Si<sub>12</sub> clusters*, Chem. Phys. Lett. 643, 103-108, (2016).
22. M. J. Frisch et al, *Gaussian 03 (Revision E.01)*, Gaussian, Inc., Wall, (2008).
23. NBO 5.G. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute*, University of Wisconsin, Madison, WI, (2004).



## KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ HOẠT TÍNH KHÁNG VI SINH CỦA TINH DẦU LÁ BẠCH ĐÀN TRẮNG (*EUCALYPTUS CAMADULENSIS* DEHNH.) Ở QUY NHƠN, BÌNH ĐỊNH

VÕ THỊ THANH TUYỀN\*, NGUYỄN LÊ BẢO HÒA

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

Bài báo này khảo sát thành phần hóa học và hoạt tính kháng vi sinh của tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định. Tinh dầu lá bạch đàn thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước chiếm hàm lượng 0,54%. Thành phần hóa học của tinh dầu được xác định bằng phương pháp GC-MS. Những chất chiếm hàm lượng cao trong tinh dầu là  $\alpha$ -phellandrene (26,15%), *o*-cymene (14,54%),  $\beta$ -pinene (11,45%),  $\gamma$ -eudesmol (6,34%) và  $\alpha$ -pinene (5,01%). Thành phần chính trong tinh dầu là  $\alpha$ -phellandrene (26,15%). Tinh dầu này có khả năng diệt được vi khuẩn *Staphylococcus aureus*.

**Từ khóa:**  $\alpha$ -phellandrene, *Eucalyptus camadulensis*, tinh dầu lá.

### ABSTRACT

#### **A survey of chemical composition and antimicrobial effect of the essential oil obtained from the leaves of *Eucalyptus camadulensis* Dehnh. plants grown in Quy Nhon, Binh Dinh**

This paper is to report a survey of the chemical composition and antimicrobial effect of the essential oil obtained from the leaves of *Eucalyptus camadulensis* Dehnh. plants grown in Quy Nhon, Binh Dinh. The water-distilled leaf essential oil accounted for 0,54%. The chemical composition of the essential oil was analyzed by GC-MS method. The dominant compounds were  $\alpha$ -phellandrene (26,15%), *o*-cymene (14,54%),  $\beta$ -pinene (11,45%),  $\gamma$ -eudesmol (6,34%) và  $\alpha$ -pinene (5,01%). The main component in the essential oil was  $\alpha$ -phellandrene (26,15%). This essential oil is capable of killing *Staphylococcus aureus* bacteria.

**Keywords:**  $\alpha$ -phellandrene, *Eucalyptus camadulensis*, leave essential oil.

### 1. Đặt vấn đề

Bạch đàn trắng có tên khoa học là *Eucalyptus camadulensis* Dehnh., thuộc họ *Myrtaceae*, chi *Eucalyptus*. Nó thuộc loại cây gỗ và được trồng khá phổ biến, đặc biệt ở các vùng ven biển. Tinh dầu bạch đàn trắng được dùng để bào chế xirô ho, dùng trị cảm, sát khuẩn đường hô hấp. Ngoài ra, tinh dầu bạch đàn được dùng để điều trị một số bệnh ngoài da [1-5]. Tuy có tiềm năng lớn song ở Việt Nam, cây bạch đàn trắng chưa được khai thác triệt để, hầu như chỉ dùng thân làm gỗ còn tinh dầu từ lá thì phần lớn chưa được khai thác.

Nhằm góp phần vào việc khai thác, sử dụng một cách hợp lý loại cây trồng này tại địa phương, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu thành phần hóa học và hoạt tính kháng vi sinh của tinh dầu lá bạch đàn trắng được trồng ở Quy Nhơn, Bình Định.

\*Email: [vothithanhtuyen@qnu.edu.vn](mailto:vothithanhtuyen@qnu.edu.vn)

Ngày nhận bài: 10/5/2018; Ngày nhận đăng: 03/7/2018

## **2. Thực nghiệm**

### **2.1. Nguyên liệu, xử lý nguyên liệu**

Lá bạch đàn trắng được hái ở Ghềnh Ráng, Quy Nhơn, Bình Định. Khi đó, cây bạch đàn được 36 tháng tuổi. Chọn các lá già không bị sâu, dập, rửa bằng nước nhiều lần, đem xay nhỏ.

### **2.2. Chiết xuất tinh dầu lá bạch đàn trắng và xác định các chỉ số hóa lý của tinh dầu**

- Thực hiện chiết xuất tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước nhờ bộ chưng cất tinh dầu Clevenger 1 L.

- Xác định tỷ trọng, chỉ số axit, chỉ số este của tinh dầu.

### **2.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng tinh dầu lá bạch đàn trắng**

Chúng tôi tiến hành khảo sát 4 yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng tinh dầu: thời điểm thu hái nguyên liệu, thời gian để héo nguyên liệu, lượng nước chưng cất và thời gian chưng cất. Từ việc khảo sát đó, xác định điều kiện tối ưu để chiết xuất tinh dầu lá bạch đàn trắng.

### **2.4. Xác định thành phần hóa học của tinh dầu lá bạch đàn trắng**

Thành phần hóa học của tinh dầu lá bạch đàn trắng được xác định bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS). Tinh dầu được phân tích trên máy sắc ký khí GC7890A và máy phổ khối 5975C của Phòng Phân tích hóa học, Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tinh dầu được chạy qua cột sắc ký HP5MS 5% phenyl, 95% methyl siloxan, dài 60 m, đường kính 0,25 nm, độ dày lớp hấp phụ 0,25  $\mu$ m; khí mang là He với tốc độ 1 mL/min; nhiệt độ 60 ÷ 240°C.

### **2.5. Thử hoạt tính kháng vi sinh của tinh dầu lá bạch đàn trắng**

Tinh dầu bạch đàn trắng được đem thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định trên đĩa thạch tại Phòng Hóa sinh ứng dụng, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## **3. Kết quả nghiên cứu**

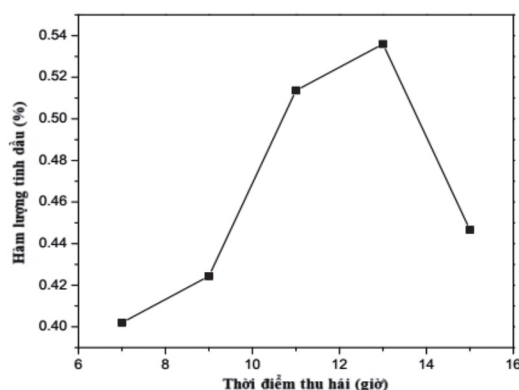
### **3.1. Các chỉ số hóa lý của tinh dầu lá bạch đàn trắng**

Tinh dầu lá bạch đàn trắng thu được có màu vàng sáng, nhẹ hơn nước, mùi thơm dịu, có tỷ trọng ở 25°C là 0,893, chỉ số axit là 4,187 và chỉ số este là 29,516.

### **3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng tinh dầu lá bạch đàn trắng**

Để xác định điều kiện tối ưu cho quá trình tách tinh dầu, chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố thực nghiệm như thời điểm thu hái nguyên liệu, thời gian để héo nguyên liệu, lượng nước chưng cất và thời gian chưng cất.

#### **3.2.1. Ảnh hưởng của thời điểm thu hái nguyên liệu**



**Hình 1.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng tinh dầu lá bạch đàn trắng theo thời điểm thu hái (thời điểm thu hái trong ngày từ 7 ÷ 15 giờ, khối lượng mẫu là 200 g lá bạch đàn trắng vừa mới hái với 500 mL nước, thời gian chưng cất 3 giờ)

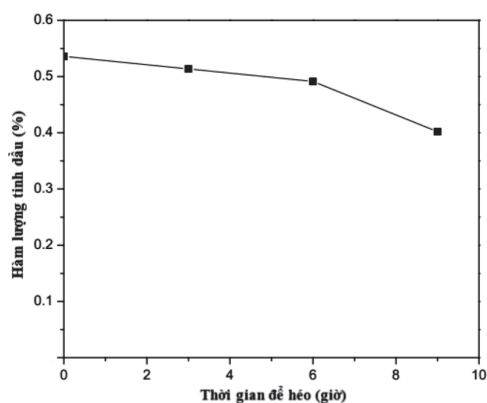
Lá bạch đàn trắng được thu hái ở các thời điểm khác nhau trong ngày, hàm lượng tinh dầu thu được của các mẫu này sau khi tiến hành chưng cất được thể hiện ở hình 1.

Từ hình 1 nhận thấy lá bạch đàn trắng được hái vào lúc 13 giờ cho hàm lượng tinh dầu cao nhất. Vì vào thời điểm này, các tia sáng có bước sóng ngắn (tia xanh, tia tím) tăng làm thúc đẩy quá trình tổng hợp các axit amin và protein, làm tăng sự chuyển hóa axit amin thành tinh dầu [6].

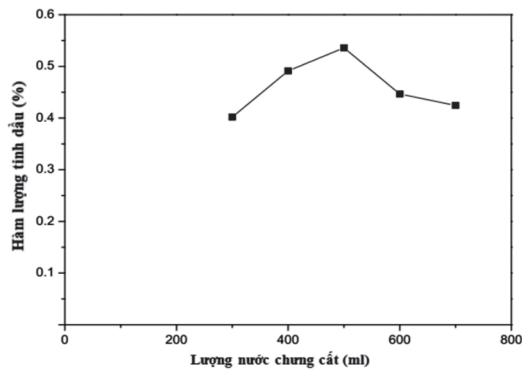
### 3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian để héo nguyên liệu

Kết quả ảnh hưởng của thời gian để héo lá bạch đàn trắng đến hàm lượng tinh dầu thu được thể hiện ở hình 2.

Hình 2 cho thấy hàm lượng tinh dầu giảm dần theo thời gian để héo nguyên liệu. Bởi lẽ, khi nguyên liệu bị héo thì lượng nước trong lá giảm, một số cấu tử trong tinh dầu bị phân hủy làm cho lượng tinh dầu giảm. Vì vậy, cần tiến hành chưng cất ngay lá bạch đàn trắng sau khi hái để thu được lượng tinh dầu cao nhất.



**Hình 2.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng tinh dầu lá bạch đàn trắng theo thời gian để héo nguyên liệu (thời gian để héo từ 0 ÷ 9 giờ, khối lượng mẫu là 200 g lá bạch đàn trắng được hái vào lúc 13 giờ với 500 mL nước, thời gian chưng cất 3 giờ)



*Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng tinh dầu lá bạch đàn trắng theo lượng nước chưng cất (lượng nước từ 300 ÷ 700 mL, khối lượng mẫu là 200 g lá bạch đàn trắng được hái vào lúc 13 giờ, thời gian chưng cất là 3 giờ)*

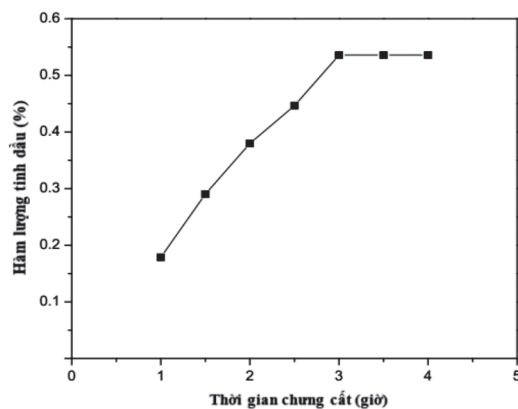
### 3.2.3. Ảnh hưởng của lượng nước dùng để chưng cất

Lượng nước dùng để chưng cất cũng có sự ảnh hưởng đến hàm lượng tinh dầu tách ra. Kết quả được thể hiện trên hình 3.

Từ hình 3 cho thấy khi tăng lượng nước chưng cất từ 300 ÷ 500 mL thì lượng tinh dầu tăng theo, nhưng khi tăng lượng nước chưng cất từ 500 ÷ 700 mL thì lượng tinh dầu giảm dần. Điều này cho thấy khi sử dụng lượng nước chưng cất nhỏ hơn 500 mL thì chưa đủ để trích ly hết tinh dầu. Khi lượng nước chưng cất lớn hơn 500 mL thì một số cấu tử dễ tan có trong tinh dầu bị hòa tan trong nước làm cho lượng tinh dầu giảm. Do đó lượng nước tối ưu để chưng cất 200 g lá bạch đàn trắng là 500 mL.

### 3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian chưng cất mẫu

Yếu tố này được khảo sát ở điều kiện lượng nước chưng cất là 500 mL, khối lượng mẫu là 200 g lá bạch đàn trắng được hái vào lúc 13 giờ, thời gian chưng cất từ 1 ÷ 4 giờ. Kết quả được thể hiện ở hình 4.



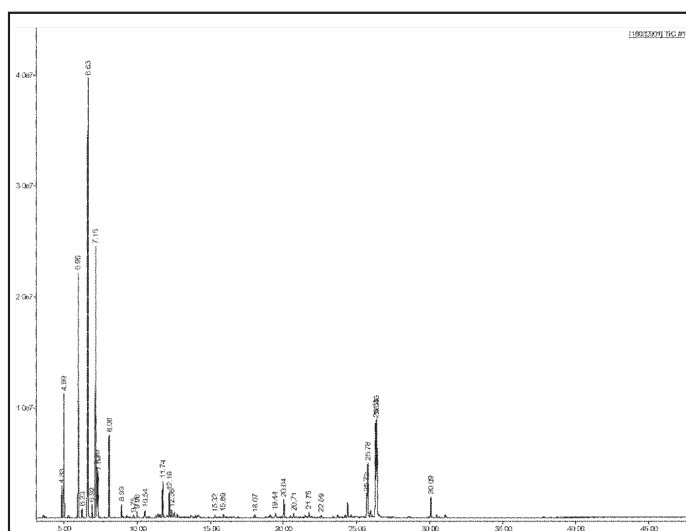
*Hình 4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng tinh dầu lá bạch đàn trắng theo thời gian chưng cất (thời gian chưng cất từ 1 ÷ 4 giờ, khối lượng mẫu là 200 g lá bạch đàn trắng được hái vào lúc 13 giờ, lượng nước 500 mL)*

Hình 4 cho thấy hàm lượng tinh dầu tăng từ khi mới bắt đầu chưng cất cho đến 4 giờ. Sau khi chưng cất được 3 giờ thì lượng tinh dầu không thay đổi. Điều này cho thấy, với thời gian chưng cất nhỏ hơn 3 giờ thì tinh dầu chưa được trích ly hết, còn sau 3 giờ thì tinh dầu đã được trích ly hết. Do đó để tiết kiệm năng lượng cũng như thời gian thì nên tiến hành chưng cất trong thời gian 3 giờ.

Các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, điều kiện tối ưu để chiết xuất tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định là hái lá bạch đàn trắng vào lúc 13 giờ, sau đó tiến hành chưng cất ngay với 500 mL nước, thời gian chưng cất là 3 giờ thì hàm lượng tinh dầu thu được là 0,54%. So sánh với hàm lượng tinh dầu bạch đàn trắng ở miền Bắc Việt Nam (0,14% ÷ 0,28%) [5] thì hàm lượng tinh dầu bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định cao hơn rất nhiều.

### 3.3. Thành phần hóa học của tinh dầu lá bạch đàn trắng

Sắc ký đồ của tinh dầu lá bạch đàn trắng được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Sắc ký đồ của tinh dầu bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định

Thành phần hóa học của tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định

STT	Thời gian lưu (phút)	Hợp chất	Hàm lượng (%)
1	4,83	$\alpha$ -thujene	1,30
2	4,99	$\alpha$ -pinene	5,01
3	5,95	$\beta$ -pinene	11,45
4	6,23	myrcene	0,42
5	6,64	$\alpha$ -phellandrene	26,15
6	6,92	$\alpha$ -terpinene	0,59

7	7,15	o-cymene	14,54
8	7,26	$\beta$ -phellandrene	3,17
9	7,33	1,8-cineole	2,01
10	8,08	$\gamma$ -terpinene	3,84
11	8,93	terpinolene	0,75
12	9,75	endo-fenchol	0,16
13	9,98	dehydrosabina keton	0,33
14	10,54	trans-p-menth-2-en-1-ol	0,42
15	11,74	terpinen-4-ol	2,05
16	12,19	$\alpha$ -terpineol	1,42
17	12,36	myrtenol	0,38
18	15,32	safrole	0,15
19	15,89	thymol	0,23
20	18,07	$\alpha$ -cubebene	0,16
21	19,44	(Z)-caryophyllene	0,24
22	20,04	(E)-caryophyllene	1,09
23	20,71	allo-aromadendrene	0,26
24	21,75	viridiflorene	0,33
25	22,59	$\delta$ -amorphene	0,16
26	25,72	guaiol	1,25
27	25,78	10-epi- $\gamma$ -eudesmol	3,73
28	26,41	chưa nhận danh	6,63
29	26,41	$\gamma$ -eudesmol	6,34
30	30,09	chưa nhận danh	1,28
<b>Tổng</b>			<b>95,84</b>

Kết quả phân tích GC-MS cho thấy, tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định có 30 chất, trong đó có 28 chất đã được định danh chiếm 87,29% tổng lượng tinh dầu. Các cấu tử chính trong tinh dầu là  $\alpha$ -phellandrene (26,15%), o-cymene (14,54%),  $\beta$ -pinene (11,45%),  $\gamma$ -eudesmol (6,34%) và  $\alpha$ -pinene (5,01%). So sánh với một số mẫu tinh dầu lá bạch đàn trắng đã nghiên cứu, lượng  $\alpha$ -phellandrene ở Tazani là 10%, Montenegro là 4% còn ở Malaysia chỉ chiếm 0,02% [7-9]. Như vậy tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định cho thấy có hàm lượng  $\alpha$ -phellandren cao nhất (26,15%) trong các mẫu đã khảo sát. Kết quả này rất có ý nghĩa về ứng dụng thực tiễn. Bởi lẽ,  $\alpha$ -phellandren là chất có khả năng chống lại các tế bào ung thư bạch cầu, tế bào ung thư vú và các tế bào khối u tuyến tiền liệt [10].



### 3.4. Hoạt tính kháng vi sinh của tinh dầu lá bạch đàn trắng

Bảng 2 trình bày kết quả thử hoạt tính của tinh dầu bạch đàn trắng.

**Bảng 2.** Kết quả thử hoạt tính kháng vi sinh của tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định

Nồng độ mẫu (mg/mL)	Đường kính vòng vô khuẩn (mm)		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella enterica</i>	<i>Candida albican</i>
0,4	20	0	0

Từ bảng 2 cho thấy ứng với nồng độ 0,4 mg/mL của tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định thì đường kính của vòng vô khuẩn đối với vi khuẩn *Staphylococcus aureus* là 20 mm. Như vậy, tinh dầu này có khả năng diệt được vi khuẩn *Staphylococcus aureus*. Đặc tính này có triển vọng mở ra tiềm năng ứng dụng của tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định trong công nghiệp dược phẩm.

## 4. Kết luận

Bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, chúng tôi đã chiết xuất được tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định và đã xác định được điều kiện tối ưu để chiết xuất tinh dầu. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng tinh dầu thu được cao nhất là 0,54% khi hái lá bạch đàn trắng vào lúc 13 giờ, sau đó tiến hành chưng cất ngay với 500 mL nước và thời gian chưng cất là 3 giờ.

Đã xác định được các chỉ số hóa lý của tinh dầu: tỷ trọng là 0,893, chỉ số axit là 4,187 và chỉ số este là 29,516.

Đã xác định được thành phần hóa học của tinh dầu. Các cấu tử chính trong tinh dầu là  $\alpha$ -phellandrene (26,15%), o-cymene (14,54%),  $\beta$ -pinene (11,45%),  $\gamma$ - eudesmol (6,34%) và  $\alpha$ -pinene (5,01%). Trong đó,  $\alpha$ -phellandrene là chất chiếm hàm lượng cao nhất trong tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định.

Kết quả thử hoạt tính kháng vi sinh cho thấy tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định có khả năng diệt được vi khuẩn *Staphylococcus aureus*.

Kết quả nghiên cứu đã góp phần mở ra tiềm năng khai thác tinh dầu lá bạch đàn trắng ở Quy Nhơn, Bình Định.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Tất Lợi, *Những cây thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học, (2004).
2. Amakura Y, Umino Y, Tsujia S, Itob H, Hatanob T, *Constituent and their antioxidative effect in and Eucalyptus leaf extract used as a natural food additive*, Food chemistry, 77, 47-56, (2002).
3. Kabioyiru YA, Ogbadoyi EO, Okogun JI, Gbodi TA, Makun HA, *Antitrypanosomal potential of Eucalyptus camaldulensis*, British Journal of Pharmacol and Toxi, 4, 25-32, (2013).
4. Batish DR, Singh HP, Kohli RK, Kaur S, *Eucalyptus essential oil as a natural pesticidi*, Forest Ecology and Management, 256, 2166-2174, (2008).

5. Lã Đình Mỗi, *Tài nguyên thực vật có tinh dầu ở Việt Nam*, Tập II, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội, (2002).
6. Đỗ Tất Lợi, *Tinh dầu Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học, (1985).
7. Martin Muthee Gakubi, Angeline W.Maina, John M.Wagacha, *Antifungal activity of essential oil of Eucalyptus camaldulensis Dehnh. against selected fusarium spp.*, International Journal of Microbiology, 2, 1-7, (2017).
8. Slavenko Grbovic, Dejan Orcic, Mairia Couladis, Emilija Jovin, Dusan Bugarin, Kristina Balog, Neda Mimica Dukic, *Variation of essential oil composition of Eucalyptus camadulensis (Myrtaceae) from the Montengero Coastline*, Original scientific, 41, 151-158, (2010).
9. Elnaiem Elaagib, Rosna Mat Taha và Sadegh Mohajer, *Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Eucalyptus camaldulensis Dehnh Essential Oil from Malaysia*, Malaysia Journal of Pharmacy, 1(10), 111-115, (2012).
10. Jen-Jyh Lin, Kung-Wen Lu, Yi-Ping-Ping Wu, *Alpha- phellandren, a natural active monoterpene, influence a murine WEHI-3 Leukemia model in vivo by enhancing macrophague phagocytosis and natural killer cell activity*, In vivo, 28, 583-588, (2015).

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ DẦU ĂN PHẾ THẢI TRÊN XÚC TÁC DỊ THỂ $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$

ĐỖ THỊ DIỄM THÚY\*, TRƯƠNG THANH TÂM

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

Đã có nhiều nghiên cứu về tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải, nhưng chủ yếu sử dụng xúc tác đồng thể như NaOH, KOH. Các xúc tác này cho hiệu suất tạo biodiesel rất cao nhưng khó lọc tách xúc tác, tinh chế sản phẩm khó khăn gây tốn kém và ô nhiễm môi trường. Vì vậy chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu thải trên xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ . Kết quả thu được rất tốt, hiệu suất cao và khắc phục được tất cả những nhược điểm vừa nêu trên của xúc tác đồng thể.

**Từ khóa:** Biodiesel, dầu thải,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ .

### ABSTRACT

#### Study on synthesis of biodiesel from waste oil using heterogeneous catalysts $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$

There have been many studies on synthesis of biodiesel from waste oil using homogeneous catalysts, e.g. NaOH or KOH. Despite of high performance of biodiesel production using this method, the difficult process in filtering catalysts and refining products is costly and harmful to the environment. In this work we used heterogeneous catalysts such as  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ ; the results show that using heterogeneous catalysts give high performance in the synthesis of biodiesel from waste oil as well as overcome the above disadvantages.

**Keywords:** Biodiesel, waste oil,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ .

### 1. Đặt vấn đề

Việc tổng hợp biodiesel từ dầu tinh chế ăn được có giá thành cao và còn ảnh hưởng đến an ninh lương thực. Việc lựa chọn nguồn nguyên liệu là dầu ăn phế thải sẽ giải quyết được vấn đề tận dụng chất thải giảm ô nhiễm môi trường, và tạo ra nguồn nhiên liệu sạch, có thể tái tạo được. Hơn nữa, giá thành của dầu thải rất rẻ nên tính kinh tế cao. Nhóm nghiên cứu của tôi đã nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên xúc tác dị thể  $\text{MgSiO}_3$  [1]. Xúc tác này có ưu điểm là có thể tái sử dụng nhiều lần, việc lọc tách xúc tác ra khỏi sản phẩm dễ dàng nhưng hiệu suất tạo biodiesel còn thấp chỉ khoảng 60%. Với mong muốn tận dụng được ưu điểm của xúc tác dị thể là dễ lọc tách và tái sử dụng nhiều lần, và ưu điểm hoạt tính xúc tác cao (hiệu suất tạo biodiesel cao) của các bazơ mạnh, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải với xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ . Xúc tác này đã được nghiên cứu để tổng hợp biodiesel với nguyên liệu là dầu hạt cao su [2]. Vậy điểm mới của bài báo này là dùng xúc tác  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$  cho phản ứng tổng hợp biodiesel sử dụng nguyên liệu dầu ăn phế thải.

### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Chế tạo xúc tác $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$

Cân một lượng chính xác 20% khối lượng hỗn hợp NaOH và  $\text{SiO}_2$  (tỉ lệ mol là 2:1) so với

\*Email: dothidiemthuy@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 02/4/2018; Ngày nhận đăng: 10/6/2018

khối lượng MgO cho vào bát thạch anh. Thêm vào hỗn hợp trên một lượng nước cất vừa đủ để hòa tan hết NaOH. Đặt bát thạch anh lên bếp đun và khuấy đều. Tiếp tục gia nhiệt nhẹ và khuấy đều cho đến khi nước bay hơi hết, ta đem xúc tác thu được sấy 200°C để bay hơi hoàn toàn nước và các tạp chất nhẹ. Sau đó nung xúc tác ở 1100°C trong 4 giờ. Xúc tác sau khi nung lấy ra để nguội và nghiền nhỏ để tăng độ tiếp xúc [2].

## 2.2. Phương pháp đánh giá chất lượng xúc tác $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$

- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM): thực hiện trên máy SEM\_JEOL\_JSM 5410 LV.
- Đo nhiễu xạ Rownghen (XRD): thực hiện trên máy Siemen D-5000 (Bruker- Đức).

## 2.3. Xử lý dầu thải và kiểm tra các chỉ tiêu kỹ thuật của dầu thải làm nguyên liệu

### 2.3.1. Xử lý dầu thải

Dầu thải và mỡ cá thu gom về chưa sử dụng để tổng hợp biodiesel ngay được, do có lẫn nhiều tạp chất như: nước, các tạp chất cơ học, cặn cacbon, lượng axit béo tự do cao,... Hàm lượng các tạp chất phụ thuộc vào nguồn gốc của mỡ cá, dầu thải và thời gian sử dụng của dầu trước đó. Để sử dụng được các nguồn nguyên liệu phế thải này cần phải tinh chế. Quá trình này gồm các bước: lắng, lọc, tách axit béo tự do, trung hòa bằng dung dịch NaOH 4%, rửa và sấy dầu [3].

### 2.3.2. Xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của dầu thải

Xác định các chỉ tiêu chất lượng của dầu thải sau khi xử lý gồm [3]:

- Xác định chỉ số axit (TCVN 6127 - 1996)
- Xác định chỉ số xà phòng (TCVN 6126 - 1996)
- Xác định chỉ số iốt (TCVN 6122 - 1996).
- Xác định hàm lượng nước (TCVN 2631 - 78)
- Xác định tỷ trọng của dầu thải (ASTM D 1298)
- Xác định độ nhớt (ASTM D 445)
- Xác định hàm lượng cặn rắn (ASTM – D2709)
- Xác định hàm lượng muối ăn trong dầu thải (TCVN 3973 - 84)

## 2.4. Tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải đã xử lý trên xúc tác dị thể $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$

Phản ứng tổng hợp biodiesel được thực hiện trong bình cầu 3 cổ, dung tích 250 ml có sinh hàn hồi lưu. Hệ thống được đặt trên máy khuấy từ có gia nhiệt. Cho xúc tác và dầu phế thải đã xử lý vào bình phản ứng, gia nhiệt lên 40°C rồi tiếp tục cho metanol vào. Nâng nhiệt độ lên 60°C và duy trì trong suốt thời gian phản ứng. Sau phản ứng thu sản phẩm bằng cách lọc tách xúc tác, metanol dư, glyxerin [4, 5, 6].

## 2.5. Xác định hiệu suất tạo biodiesel

Hiệu suất tạo biodiesel được tính theo công thức sau [5]:

$$H = (V_1/V_2).100\%$$

Trong đó: - H: hiệu suất tạo biodiesel, %.

- $V_1$ : thể tích dầu thải làm nguyên liệu, ml.
- $V_2$ : thể tích dầu biodiesel thu được, ml.

## 2.6. Xác định chỉ tiêu chất lượng của biodiesel tổng hợp được

Sau khi tổng hợp được biodiesel từ dầu thải trên xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ , chúng tôi tiến hành xác định các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu thu được theo tiêu chuẩn ASTM.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Các chỉ tiêu kỹ thuật của dầu thải trước khi xử lý

Dầu thải sau khi xử lý được kiểm tra các thông số kỹ thuật và thu được kết quả như bảng 1.

**Bảng 1.** Một số thông số của dầu ăn thải sau khi xử lý.

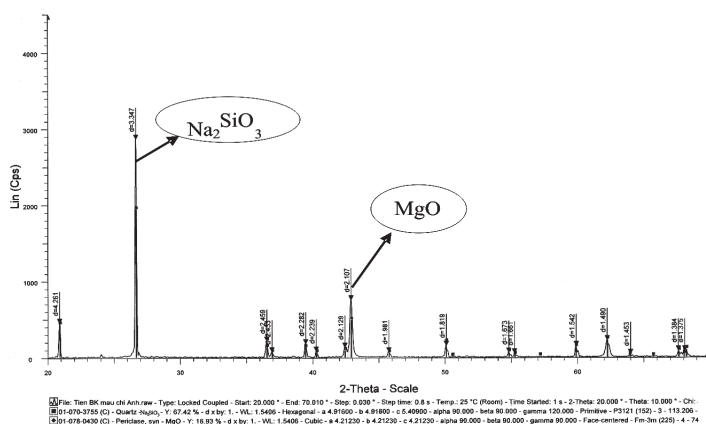
Tính chất	Giá trị
Độ nhớt, (40°C, cSt)	46
Tỷ trọng	0,89
Chỉ số axit, (mg KOH/ g dầu)	0,5
Chỉ số xà phòng, (mg KOH/ g dầu)	190
Chỉ số iốt, (g $\text{I}_2$ / g dầu)	121
Hàm lượng nước, (% TT)	0
Hàm lượng tạp chất cơ học, (% KL)	0
Hàm lượng muối ăn, (% KL)	0

Từ bảng số liệu cho thấy, dầu ăn phế thải sau khi xử lý đã có chất lượng tốt hơn đặc biệt là chỉ số axit đã giảm đi nhiều, đáp ứng được yêu cầu làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel.

### 3.2. Các đặc trưng của xúc tác $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ đã chế tạo

#### 3.2.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

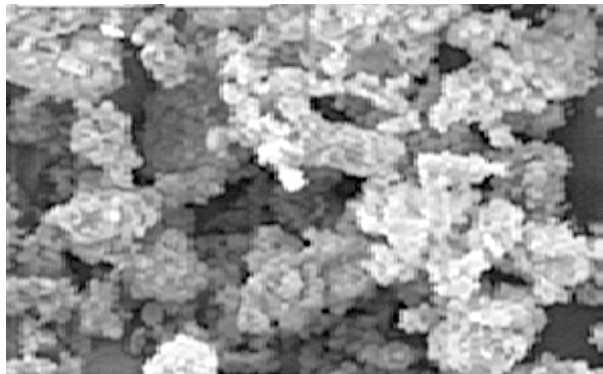
Kết quả chụp XRD của mẫu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$  chế tạo được thể hiện trên hình 1 cho thấy cấu trúc xúc tác có 2 pha tinh thể chính là MgO với các pic  $d = 2,107$ ;  $d = 1,490$ , và  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  với các pic đặc trưng là  $d = 3,347$ ;  $d = 4,261$ .



**Hình 1.** Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu xúc tác  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$

### 3.2.2. Ảnh SEM của xúc tác $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ đã chế tạo

Mẫu xúc tác chế tạo được đem chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM, kết quả thu được như hình 2.



*Hình 2. Ảnh SEM của xúc tác  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$  đã chế tạo*

Nhìn hình ảnh SEM ta thấy hoạt chất xúc tác  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bám đều xung quanh các tinh thể hình que MgO. Chính sự phân bố đều này làm tăng diện tích tiếp xúc và tăng hoạt tính xúc tác của  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

### 3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu thải trên xúc tác dị thể $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Tiến hành phản ứng với thời gian khác nhau, với cùng các điều kiện phản ứng: 100 ml dầu thải, lượng xúc tác: 3 g, nhiệt độ phản ứng:  $60^\circ\text{C}$ , tỷ lệ metanol/dầu: 0,4 v/v, tốc độ khuấy trộn: 600 vòng/phút, thu được kết quả như bảng 2.

*Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất biodiesel.*

Thời gian phản ứng, giờ	3	4	5	6	7
Hiệu suất tạo biodiesel từ dầu thải, %	57,1	78,5	<b>89,0</b>	89,3	89,4

Qua bảng số liệu thu được ta thấy khi thời gian phản ứng tăng từ 3h đến 5h thì hiệu suất phản ứng tăng nhanh. Tuy nhiên, khi thời gian phản ứng là 6h và 7h thì hiệu suất phản ứng chênh lệch nhau không nhiều. Vì thế ta chọn thời gian phản ứng tối ưu là 5h.

#### 3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Phản ứng tổng hợp biodiesel được thực hiện trong điều kiện: lượng dầu thải: 100 ml, lượng metanol: 40 ml, thời gian phản ứng: 5 giờ, nhiệt độ phản ứng:  $60^\circ\text{C}$ , tốc độ khuấy: 600 vòng/phút. Thay đổi hàm lượng xúc tác, kết quả thu được thể hiện trên bảng 3.

*Bảng 3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác tới hiệu suất biodiesel*

Hàm lượng xúc tác, g	1	2	3	4	5
Hiệu suất tạo biodiesel từ dầu thải, %	44,5	68,7	<b>89,1</b>	89,0	88,7

Dựa vào bảng số liệu ta thấy với hàm lượng xúc tác nhỏ thì hiệu suất tạo biodiesel thấp, và hiệu suất có chiều hướng tăng theo lượng xúc tác. Nhưng khi lượng xúc tác quá nhiều thì hiệu suất phản ứng tăng không đáng kể. Điều này có thể giải thích: với lượng xúc tác ít thì số tâm hoạt tính cũng ít nên hiệu suất thấp, do đó khi tăng dần lượng xúc tác thì hiệu suất tăng. Tuy nhiên khi lượng xúc tác quá nhiều (hơn 4 g) thì có lẽ số tâm hoạt tính quá nhiều đến mức tác nhân phản ứng không kịp sử dụng hết, hay độ hoạt động của xúc tác đã xấp xỉ đạt cực đại, nên hiệu suất hầu như không tăng nữa. Vậy lượng xúc tác tối ưu là 3 g.

### 3.3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ metanol/dầu (theo thể tích) đến hiệu suất biodiesel

Phản ứng được tiến hành với tỷ lệ thể tích giữa metanol/dầu khác nhau, cùng điều kiện phản ứng: 100 ml dầu thải, 3 g xúc tác, nhiệt độ phản ứng: 60°C, thời gian phản ứng: 5 giờ, tốc độ khuấy: 600 vòng/phút. Kết quả thể hiện trên bảng 4.

**Bảng 4.** Ảnh hưởng của hàm lượng metanol đến hiệu suất biodiesel

Tỷ lệ thể tích metanol/mỡ	0,3	0,4	<b>0,5</b>	0,6	0,7
Hiệu suất tạo biodiesel từ dầu thải, %	68,9	89,1	<b>92,0</b>	92,3	92,4

Qua đồ thị ta thấy tỷ lệ metanol/ dầu càng cao thì hiệu suất tạo biodiesel càng lớn, vì phản ứng tổng hợp biodiesel là phản ứng thuận nghịch nên cho metanol càng dư thì phản ứng sẽ hướng theo chiều tăng biodiesel. Tuy nhiên nếu cho dư quá nhiều metanol thì hiệu suất biodiesel tăng không đáng kể (nhưng mất nhiều chi phí thu hồi xử lý metanol dư), có lẽ vì phản ứng đã đạt đến trạng thái cân bằng. Tỷ lệ thể tích metanol/mỡ thích hợp nhất là 0,6.

### 3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ta tiến hành phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau, giữ các điều kiện phản ứng như sau: 100 ml dầu thải, 50 ml metanol, lượng xúc tác: 3 g, thời gian phản ứng: 5 giờ, nhiệt độ phản ứng thay đổi từ 40°C - 80°C, tốc độ khuấy trộn 600 vòng/phút. Kết quả thu được trên bảng 5.

**Bảng 5.** Ảnh hưởng nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Nhiệt độ phản ứng, °C	40	50	<b>60</b>	70	80
Hiệu suất tạo biodiesel từ dầu thải, %	46,9	68,5	<b>92,0</b>	85,8	73,0

Nhiệt độ phản ứng tăng thì hiệu suất tạo biodiesel tăng. Qua đồ thị ta thấy nhiệt độ phản ứng thích hợp là 60°C. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì hiệu suất không tăng do metanol sôi và bay hơi mạnh làm giảm lượng metanol trong phản ứng.

## 3.4. Xác định chỉ tiêu chất lượng của biodiesel tổng hợp được.

Để đánh giá chất lượng biodiesel từ dầu thải trên xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$  chúng tôi xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm theo tiêu chuẩn ASTM, kết quả được thể hiện ở bảng 6.

**Bảng 6.** Chỉ tiêu chất lượng biodiesel thu được từ dầu thải

Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp	Biodiesel chuẩn ASTM 6751-02	Biodiesel từ dầu thải
Tỷ trọng	ASTM D4052	0,82 - 0,9	0,86
Nhiệt trị, MJ/kg	ASTM D240	-	40,00
Độ nhớt, mm <sup>2</sup> /s ở 40°C	ASTM D445	1,9 - 6,0	5,5
Nhiệt độ chớp cháy, °C	ASTM D93	Min. 130	143
Điểm vẩn đục, °C	ASTM D2500	-3 đến 12	5
Điểm chảy, °C	ASTM D97	-15 đến 10	56
Chỉ số axit, mg KOH/g mỡ	ASTM D974	0,8	0,2

Số liệu từ bảng trên cho thấy biodiesel tổng hợp có các chỉ tiêu chất lượng đáp ứng được tiêu chuẩn quy định.

#### 4. Kết luận

- Đã tổng hợp được xúc tác Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/MgO và xác định được đặc trưng vật lý của nó.
- Xác định được một số chỉ tiêu kỹ thuật quan trọng của dầu thải đã xử lý dùng làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel, và thấy đã đạt yêu cầu làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel.
- Đã tổng hợp được biodiesel từ dầu thải trên xúc tác dị thể Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/MgO với hiệu suất cao nhất là 92,0% với các điều kiện tối ưu sau:

Thời gian phản ứng 5 giờ, hàm lượng xúc tác 3g/100ml dầu, nhiệt độ phản ứng 60°C, tỷ lệ thể tích metanol/ dầu 0,5 và tốc độ khuấy trộn 600 vòng/ phút.

- Xác định các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel thu được, thấy rằng biodiesel thu được đạt tiêu chuẩn theo ASTM.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trung Sơn, Đỗ Thị Diễm Thúy, Đinh Thị Ngọc, *Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên xúc tác dị thể MgSiO<sub>3</sub>*, Tạp chí Hóa Học, Tr 780-785, T48 (6), (2010).
2. Nguyễn Trung Sơn, *Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu hạt cao su trên xúc tác dị thể*, Luận án tiến sĩ, ĐHBK Hà Nội, (2012).
3. Đỗ Thị Diễm Thúy, Vũ Đỗ Hồng Dương, Nguyễn Khánh Diệu Hồng, *Nghiên cứu xử lý dầu ăn thải làm nguyên liệu để tổng hợp dung môi sinh học*, Tạp chí Hóa Học và Ứng Dụng, số 19/2009, 39-43.
4. Hideki Fukuda et all: *Biodiesel fuel production by tranesterification of oils* J. Biosc, Bioeng. (2001).
5. Gerhard Knothe, John Van Gerpen, Jergen Karl. *The biodiesel handbook*. AOCS Press, Champaign, (2005).
6. Soltani S, Rashid U, Yunus R, Taufiq Yap YH. *Synthesis of biodiesel through catalytic transesterification of various feedstocks using fast solvothermal technology: A critical reviews, science and engineering*, 57, p:1 -29, (2015).



## ĐẶC ĐIỂM HÌNH THÁI, GIẢI PHẪU THÍCH NGHI CỦA MỘT SỐ LOÀI THỰC VẬT NƯỚC MẶN SỐNG TẠI RỪNG NGẬP MẶN THUỘC ĐÀM THỊ NẠI, TỈNH BÌNH ĐỊNH

DƯƠNG TIẾN THẠCH<sup>1\*</sup>, NGUYỄN KHOA LÂN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Sinh - KTNN, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Khoa Sinh học, Trường Đại học Sư phạm Huế

### TÓM TẮT

*Thực vật rừng ngập mặn khu vực đầm Thị Nại, tỉnh Bình Định đã có những thích nghi độc đáo về hình thái và giải phẫu với các điều kiện môi trường bất lợi. Nghiên cứu được thực hiện nhằm tìm hiểu đặc điểm hình thái, giải phẫu thích nghi của 5 loài thực vật gồm thân gỗ và thân bụi thuộc lớp Ngọc lan (Magnoliopsida) bằng phương pháp hình thái so sánh, vi phẫu, nhuộm kép, đo mẫu trên kính hiển vi, chụp ảnh hiển vi lá, thân và rễ cây. Kết quả nghiên cứu cho thấy các loài thực vật này có tầng hạ bì phát triển, chiếm tới 30,07% độ dày lá nhằm thích nghi với ánh sáng mạnh và nhiệt độ cao; lá có tuyến tiết muối thừa, rễ và thân có số lượng mạch gỗ khá lớn (cao nhất là  $332,00 \pm 7,66$  mạch/mm<sup>2</sup> ở rễ và  $218,67 \pm 14,11$  mạch/mm<sup>2</sup> ở thân) để thích nghi với điều kiện hạn sinh lý; rễ chống dạng nôm, thân và rễ có nhiều sợi gỗ giúp cây thích nghi với tác động cơ học; rễ thở, mô khuyết trong rễ phát triển giúp cây thích nghi với điều kiện thiếu oxy.*

**Từ khóa:** Đầm Thị Nại, giải phẫu thích nghi, hình thái thích nghi, thực vật rừng ngập mặn.

### ABSTRACT

#### **Morphological and anatomical features related to adaptability of some mangrove plants in Thi Nai lagoon, Binh Dinh province**

*Mangrove plants, which live in Thi Nai lagoon, Binh Dinh province, have original morphological and anatomical adaptations with adverse environmental conditions. The present study was carried out on the morphological and anatomical features of 5 plant species of trees and shrub in Magnoliopsida. The morphological compare methods, microsurgery, double staining, microscope measurements and microscope photograph at leaf, stem and root were used. The results showed that the leaf hypodermis developed 30,07% of leaf thickness which helped the plant adapt to bright sunlight and high temperature; salt glands in leaves, the high numbers of root and stem xylem ( $332,00 \pm 7,66$  vessels/mm<sup>2</sup> in root and  $218,67 \pm 14,11$  vessels/mm<sup>2</sup> in stem) for adapting to salinity; the bend of the stilt roots, xylem fibers are much located in stem and root for adapting to mechanical impacts; the pneumatophores and aerenchyma air spaces in root developed for adapting to hypoxia.*

**Keywords:** Thi Nai lagoon, anatomical adaptations, morphological adaptations, mangrove plants.

### 1. Đặt vấn đề

Đầm Thị Nại thuộc địa phận của thành phố Quy Nhơn và huyện Tuy Phước, là đầm nước lợ chịu ảnh hưởng sâu sắc chế độ bán nhật triều của biển, đất vùng đầm chủ yếu là trầm tích biển, được phù sa sông Côn và Hà Thanh bồi đắp. Đầm có hệ sinh thái rừng ngập mặn vô cùng

\*Email: duongtienthach@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 01/7/2018; Ngày nhận đăng: 25/8/2018

phong phú với nhiệt độ trung bình năm cao (27,5°C), tổng số giờ nắng trong năm cao (2.857,7 giờ), lượng mưa cả năm là 1.351,4 mm, tổng lượng bốc hơi nước trong năm là 1276,4 mm và tốc độ gió trung bình năm (2,7 m/s) khá cao (theo số liệu từ Trạm thủy văn Quy Nhơn năm 2015). Tuy nhiên, do việc chặt phá quá mức rừng ngập mặn để nuôi trồng thủy hải sản đã làm cho diện tích rừng ngập mặn tại đầm đang ngày càng bị thu hẹp; trước 1975, có gần 1.000 ha rừng ngập mặn, hiện nay chỉ còn khoảng 50 ha cây ngập mặn, phân bố rải rác dọc bờ sông, lạch, ven bờ ao địa nuôi tôm. Vì vậy, việc nghiên cứu 5 loài thực vật ngập mặn phổ biến tại đầm nhằm tìm ra các đặc điểm thích nghi về hình thái và giải phẫu của thực vật khu vực này, làm cơ sở khoa học cho việc phục hồi và phát triển khu hệ thực vật là rất cần thiết.

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là 5 loài thực vật nước mặn sống chủ yếu tại đầm Thị Nại, Bình Định: Đước bộp (Đưng) (*Rhizophora mucronata* Poir. in Lamk.) - Họ Đước (Rhizophoraceae), Mắm trắng (*Avicennia alba* BL.) - Họ Mắm (Avicenniaceae), Sứ (*Aegiceras corniculatum* (L.) Blanco.) - Họ Đơn nem (Myrsinaceae), Cọc vàng (*Lumnitzera racemosa* Willd.) - Họ Bàng (Combretaceae) và Vẹt dù (*Bruguiera gymnorrhiza* (L.) Lamk.) - Họ Đước (Rhizophoraceae).

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Phương pháp nghiên cứu ngoài thực địa

Cơ quan sinh dưỡng (rễ, thân, lá) của 5 loài thực vật nghiên cứu được tiến hành quan sát, mô tả, đo đạc về: hình thái, chiều dài rễ, chiều cao thân, diện tích lá; đồng thời chụp ảnh các loài này trong điều kiện tự nhiên. Sau đó, các cơ quan sinh dưỡng được thu thập theo phương pháp điều tra thực vật [10] và cho vào bao nhựa mang về phòng thí nghiệm để bảo quản và nghiên cứu.

#### 2.2.2. Phương pháp nghiên cứu trong phòng thí nghiệm

- Phương pháp cắt mẫu và nhuộm kép: Mẫu sau khi thu về được rửa sạch bằng nước sau đó được cố định và bảo quản trong dung dịch FAC gồm cồn etylic 96<sup>0</sup>, axit axetic 40%, focmalin và nước cất [14]. Mẫu được cắt mỏng bằng dao lam, nhuộm kép và làm tiêu bản tạm thời. Phương pháp nhuộm kép nhằm phân biệt được tế bào có màng bằng cellulose (bắt màu đỏ của thuốc nhuộm cacmin) và tế bào có màng thấm lignin (bắt màu xanh của thuốc nhuộm xanh metylen) [7]. Từ đó xác định được sự có mặt và phân bố của các loại mô sẽ giúp thực vật thích nghi với các nhân tố sinh thái nhất định.

- Phương pháp hiển vi:

Mẫu vật được quan sát và chụp ảnh tiêu bản dưới kính hiển vi Kruss MBL 2000 – T của Đức. Từ sự bắt màu của thuốc nhuộm, chúng ta xác định được: nhóm tế bào có màng thấm lignin (hóa gỗ) rất vững chắc như: sợi và tế bào đá hay mô dày (màng bằng cellulose) giúp cơ thể thực vật thích nghi với tác động cơ học [8]; mạch gỗ và quản bào cũng có vách thứ cấp hóa gỗ (bắt màu xanh), sự phân bố nhiều của những yếu tố dẫn này giúp thực vật thích nghi với điều kiện hạn hán [14].

Đo kích thước các thành phần cấu tạo của rễ, thân và lá bằng thước đo được tích hợp trong phần mềm Microscope Manager. Việc so sánh tỷ lệ các thành phần này có liên quan đến sự thích nghi với môi trường sống của thực vật. Sự thích nghi với điều kiện ánh sáng mạnh và nhiệt độ cao của cây thể hiện ở mô giậu phát triển mạnh trong cấu tạo phiến lá, lá có lớp lông dày bao phủ, có lớp cuticun bảo vệ,... [14]. Số liệu đo đạc được xử lý theo phương pháp thống kê (sử dụng phần mềm Microsoft Excel 2007) để xác định:

$$\text{Giá trị trung bình: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (n = 6)$$

$$\text{Độ lệch chuẩn: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (n < 30)$$

- Phương pháp hình thái so sánh: Dựa vào đặc điểm hình thái, nhất là hình thái cơ quan sinh sản, vì loại cơ quan này ít biến đổi hơn so với cơ quan sinh dưỡng khi điều kiện môi trường thay đổi để phân loại thực vật [6].

- Phương pháp định danh khoa học: Giám định mẫu vật dựa theo tài liệu của Phạm Hoàng Hộ [19] và Nguyễn Tiến Bân [16].

### 3. Kết quả và bàn luận

#### 3.1. Đặc điểm hình thái thích nghi

##### 3.1.1. Rễ

###### 3.1.1.1. Rễ dinh dưỡng

Các đối tượng nghiên cứu không có rễ cọc hoặc rễ cọc bị thoái hóa dần khi ăn sâu vào bùn (trừ Cọc vàng), thay vào đó là hệ thống rễ phụ xuất phát từ gốc thân, có từ 8 - 10 rễ, phát triển mạnh theo hướng ăn ngang hơn là đâm sâu; từ các rễ phụ mọc ra các rễ đâm xuống đất để hút chất dinh dưỡng cho cây. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Nguyễn Khoa Lâm (1997). Rễ có đường kính từ 4,5 mm - 13 mm, cao nhất ở Mắm trắng (13,1 mm). Rễ dinh dưỡng lan rộng ra xung quanh, bám chặt vào lớp đất bùn phía dưới tạo thành đế chống vững chắc, neo giữ cây ngập mặn trong điều kiện nền đất yếu. Riêng Cọc vàng do mọc ở đất rắn gần bờ ít ngập triều nên có rễ cọc, phát triển đâm sâu hơn là ăn ngang.

###### 3.1.1.2. Rễ chống

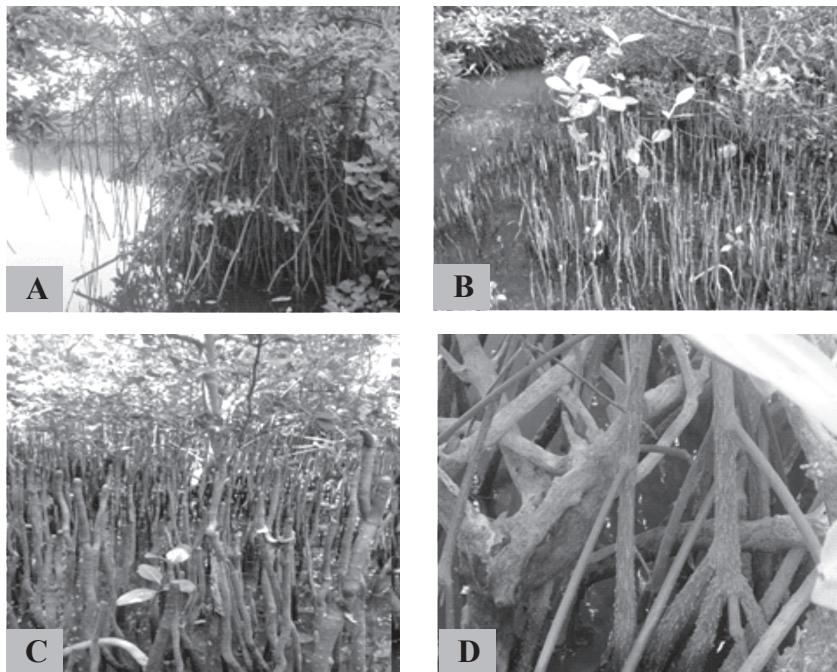
Rễ chống (ở Đưng và Vẹt dù) là những rễ phụ [13], được hình thành từ gốc thân hoặc các cành gần gốc sau đó phân nhánh và đâm xuống đất có dạng hình nôm (Hình 1 - A). Phần rễ chống phía trên mặt đất có đường kính từ 2 - 4 cm, cứng chắc tạo thành những đường cong parabol đâm xuống đất bùn. Sự uốn cong này giúp rễ chịu đựng tốt lực đè từ hệ thống cành, lá bên trên [5]. Méndez *et al.* (2015) khi nghiên cứu về *Rhizophora mangle* đã kết luận, phần rễ này như các trụ đỡ thân và cành giúp cây đứng vững trong nền đất bùn nhão và tác động thường xuyên của sóng biển [11]. Số lượng rễ chống tăng dần khi cây mọc xa bờ. Quan sát cho thấy, khi cây mọc trong bùn lầy ngập triều và càng xa bờ, số rễ chống nhiều hơn hẳn so với cây mọc ở bờ đất ít ngập

triều [15]. Đây là đặc điểm thích nghi của cây ngập mặn, số lượng rễ chống tăng tỷ lệ thuận với khả năng chịu lực, khả năng chống đỡ của rễ.

Phần rễ chống phía trên mặt đất có sự phân bố các lỗ vỏ (Hình 1 - D) góp phần cung cấp oxi cho phần rễ nằm dưới bùn [22], với số lượng trung bình từ 3 - 6 lỗ vỏ/cm<sup>2</sup> bề mặt rễ phù hợp với nghiên cứu của Nguyễn Khoa Lân (1997). Từ một rễ chống mọc từ gốc thân sẽ phân ra 3 - 5 rễ con cắm xuống đất. Các rễ con này có màu nâu sáng, hơi xốp, kích thước nhỏ hơn, yếu tố cơ học kém hơn so với phần rễ chống phía trên mặt đất. Tomlinson (1986) cho rằng, những rễ này thực hiện chức năng chính là dẫn truyền nước, muối khoáng và dự trữ khí [26].

### 3.1.1.3. Rễ thở

Từ những rễ dinh dưỡng của Mắm trắng nằm ngang trong đất, các rễ thở được hình thành và đâm lên khỏi mặt đất [21] (Hình 1 - B). Chiều cao trung bình của rễ thở là 15 - 20 cm, có đường kính từ 5 - 7 mm. Mắm trắng có hệ rễ thở phát triển mạnh xung quanh gốc, với bán kính khoảng 1 - 2 m tính từ gốc cây.



**Hình 1.** Hình thái các loại rễ của cây ngập mặn

A. Rễ chống (ở Đung), B. Rễ thở (ở Mắm trắng), C - D: Lỗ vỏ trên rễ thở và rễ chống

Rễ thở Mắm trắng xuất hiện nhiều lỗ vỏ (Hình 1 - C) giúp trao đổi khí giữa cây và môi trường khi nước triều xuống. Số lượng lỗ vỏ trung bình là 8 - 10 lỗ vỏ/cm<sup>2</sup>, phù hợp với kết quả nghiên cứu của Nguyễn Khoa Lân (1997), kích thước lỗ vỏ từ 0,7 - 1,3 mm. Rễ thở phân bố dày xung quanh gốc cây, neo giữ cây giúp cây bám chặt vào đất bùn nhão. Ngoài ra, sự phân bố tập trung thành dải các cá thể Mắm trắng với hệ thống rễ thở dày đặc tạo thành một hàng rào cản trở vững chắc và phân nhỏ lực tác động của môi trường lên từng cá thể. Đây cũng là đặc điểm thích nghi khi Mắm trắng là loài tiên phong [24]. Bên cạnh đó, rễ thở còn làm nhiệm vụ quang hợp tạo sản phẩm hữu cơ và oxi được vận chuyển xuống rễ dinh dưỡng bên dưới để thực hiện quá trình hô hấp [29].

### 3.1.2. Thân

Các loài được nghiên cứu có dạng thân gỗ (Đưng, Mắm trắng, Vẹt dù) và thân bụi (Cọc vàng, Sú) (Hình 2). Chiều cao cây tại khu vực nghiên cứu thấp hơn rất nhiều lần so với chính các đối tượng này trong nghiên cứu của Phạm Hoàng Hộ (1999), như: Đưng ở khu vực nghiên cứu chỉ cao 3 m - 10 m trong khi đó nghiên cứu của Phạm Hoàng Hộ (1999), cây có thể cao đến 20 m, theo thứ tự như thế, Mắm trắng là 3 - 5 m và 10 m, Vẹt dù là 1 - 4 m và 35 m. Do đặc điểm địa hình và chất đáy ven bờ biển không thuận lợi cho quá trình sống của các cây ngập mặn nên các đối tượng nghiên cứu không phát triển như các khu vực miền Bắc và miền Nam [28].

Bên cạnh đó, lớp vỏ thứ cấp thân còn có hệ thống lỗ vỏ dạng nốt sần sùi (ở Đưng và Sú) hay những đường nứt dọc (ở Cọc vàng và Vẹt dù) làm tăng khả năng thông khí cho cây [2].



**Hình 2.** Hình thái các đối tượng nghiên cứu  
A. Mắm trắng, B. Vẹt dù, C. Cọc vàng, D. Sú, E. Đưng

### 3.1.3. Lá

Các loài thực vật nghiên cứu có diện tích phiến lá từ 4,5 - 160 cm<sup>2</sup>, cao nhất từ 40 - 160 cm<sup>2</sup> ở Đưng. Lá cứng cáp, giòn và dày (dày nhất ở Cọc vàng: 1.302,58 μm) giúp hạn chế sự mất nước [17] và chống chịu tốt với gió, bão thường xuyên xảy ra. Ngoài ra, các đối tượng nghiên cứu đều có bề mặt lá bóng, nhờ do phủ lớp cuticun dày, có thể chiếm đến 4,54% độ dày phiến lá (ở Đưng). Bên cạnh đó, mặt dưới lá Mắm trắng còn phủ một lớp lông dày (94,67 ± 1,53 μm, chiếm 16,38% độ dày phiến lá) lên các tế bào lỗ khí. Những đặc điểm này giúp hạn chế sự mất nước của cây thông qua bề mặt biểu bì của lá và chống nóng cho cây [13].

### 3.2. Đặc điểm giải phẫu thích nghi

#### 3.2.1. Rễ

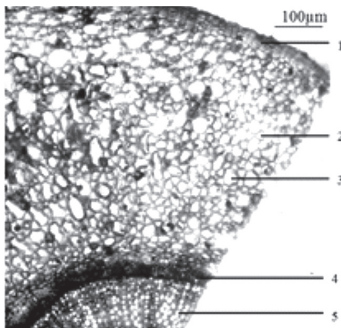
##### 3.2.1.1. Rễ dinh dưỡng

Rễ dinh dưỡng của các đối tượng nghiên cứu đều có tỷ lệ (Mô mềm vỏ + libe thứ cấp)/ Gỗ thứ cấp luôn lớn hơn 1 (Bảng 1), điều này ngược lại với những cấu tạo rễ thứ cấp thông thường. Sở dĩ mô mềm vỏ chiếm một tỷ lệ lớn trong rễ thứ cấp bởi sự sắp xếp của các tế bào mô mềm vỏ chứa nhiều khoảng gian bào lớn [20] để chứa và vận chuyển khí trong cây giúp cây ngập mặn thích nghi với điều kiện đầm lầy, thiếu oxi. Các tế bào này có dạng hình sao (ở Đung), hình tam giác (ở Sú - Hình 3) hay hình bầu dục chạy thành từng dải (ở Vẹt dù - Hình 4). Tế bào đá có thể phân bố rải rác trong các tế bào mô mềm vỏ (ở Cọc vàng, Sú), tinh thể oxalat canxi phân bố trong mô mềm ruột (ở Vẹt dù - Hình 6) [2] hay sợi gỗ phát triển mạnh trong gỗ thứ cấp (ở Cọc vàng - Hình 5); những yếu tố này giúp tăng cường tính cơ học cho rễ dinh dưỡng ở các đối tượng nghiên cứu.

**Bảng 1.** Kích thước các phần cấu tạo rễ dinh dưỡng thứ cấp của các loài thực vật nghiên cứu

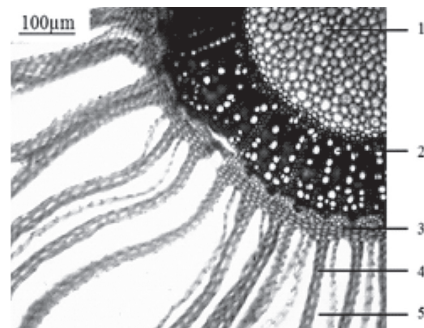
Tên loài	Bản		Mô mềm vỏ + Libe thứ cấp		Gỗ thứ cấp		Mô mềm ruột			
	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR	SLM/ mm <sup>2</sup> $\bar{X} \pm S$	ĐKM ( $\mu\text{m}$ ) $\bar{X} \pm S$	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR
<b>Đung</b>	150,08 $\pm 25,10$	5,06	1949,50 $\pm 26,58$	65,73	615,50 $\pm 31,46$	20,75	37,33 $\pm 5,33$	55,67 $\pm 2,33$	250,83 $\pm 15,06$	8,46
<b>Mắm trắng</b>	227,50 $\pm 2,50$	3,47	3866,67 $\pm 38,19$	59,05	579,17 $\pm 19,09$	8,84	58,67 $\pm 5,33$	32,67 $\pm 1,45$	1875,00 $\pm 12,50$	28,63
<b>Sú</b>	142,17 $\pm 16,31$	5,13	1705,00 $\pm 44,27$	61,49	925,83 $\pm 18,00$	33,39	332,00 $\pm 7,66$	36,88 $\pm 3,13$	K	
<b>Cọc vàng</b>	167,5 $\pm 17,54$	7,41	920,00 $\pm 15,49$	40,69	708,33 $\pm 17,51$	31,33	132,00 $\pm 7,66$	41,25 $\pm 3,89$	465,00 $\pm 16,73$	20,57
<b>Vẹt dù</b>	225,00 $\pm 1,44$	4,90	2841,67 $\pm 22,05$	61,85	615,00 $\pm 7,64$	13,39	128,00 $\pm 6,53$	50,63 $\pm 2,13$	912,50 $\pm 7,22$	19,86

BKR: Bán kính rễ, SLMG: Số lượng mạch, K: Không có



**Hình 3.** Cấu tạo rễ dinh dưỡng Sú

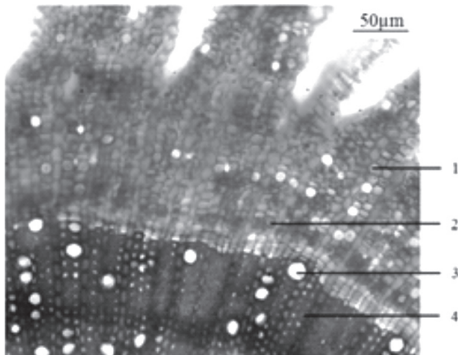
1. Chu bì, 2. Mô mềm vỏ, 3. Khoảng gian bào, 4. Libe thứ cấp, 5. Gỗ thứ cấp



**Hình 4.** Một phần cấu tạo rễ dinh dưỡng Vẹt dù

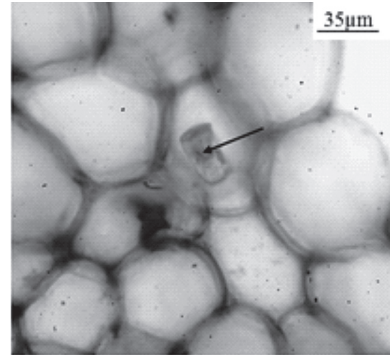
1. Mô mềm ruột, 2. Gỗ thứ cấp, 3. Libe thứ cấp, 4. Mô mềm vỏ, 5. Khoảng trống chứa khí

Số lượng mạch gỗ trong phần trụ từ 58 - 332 mạch/mm<sup>2</sup>, cao nhất ở Sú (332,00 ± 7,66 mạch/mm<sup>2</sup>); đường kính mạch từ 32 - 55 μm, nhỏ nhất ở Mắm trắng 32,67 ± 1,45 μm. Theo Thomas *et al.* (2003), thực vật Hạt kín có đường kính mạch trung bình từ 8 - 500 μm, phụ thuộc vào đặc điểm từng loài và điều kiện môi trường sống [25]. Như vậy, đường kính mạch các đối tượng nghiên cứu không lớn, thúc đẩy khả năng hấp thu và dẫn truyền nước nhanh chóng của rễ dinh dưỡng, hạn chế sự gây độc cho các mô, cơ quan trong cây bởi muối.



**Hình 5. Một phần cấu tạo rễ dinh dưỡng Cọc vàng**

1. Mô mềm libe, 2. Tế bào đá dạng cầu,
3. Mạch gỗ, 4. Sợi gỗ



**Hình 6. Tinh thể oxalat canxi ở mô mềm ruột rễ dinh dưỡng Vẹt dù (theo đường mũi tên)**

### 3.2.1.2. Rễ chống

Cấu tạo rễ chống ở Đung (Hình 7) gồm: vỏ thứ cấp chiếm 41,95%, trụ chiếm 26,85% và ruột chiếm 31,20% bán kính rễ (Bảng 2). Rễ có nhiều đặc điểm để thích nghi tốt với chức năng cơ học như: tế bào đá dạng cầu phân bố rất nhiều trong mô mềm vỏ và mô mềm ruột [2], libe cứng tạo thành đám trong libe thứ cấp, trụ cứng chắc do tập hợp nhiều sợi gỗ có thành thấm lignin rất dày. Mặc dù thực hiện chức năng nâng đỡ là chính tuy nhiên rễ chống còn tham gia chức năng chứa và thông khí cho cây thông qua hệ thống các khoảng gian bào phát triển mạnh trong mô mềm vỏ của rễ [12].

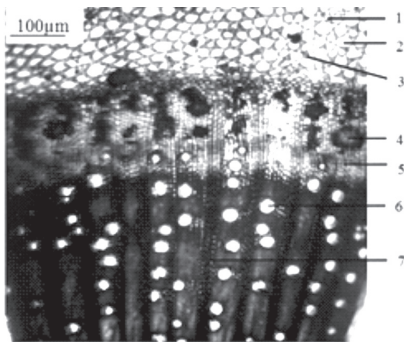
### 3.2.1.3. Rễ thở

Lớp bản của vỏ thứ cấp rễ khá dày (277,50 ± 1,44 μm) chiếm 8,60% bán kính rễ (Bảng 2) giúp bảo vệ các cấu trúc bên trong [9], tránh sự xâm nhập của vi khuẩn từ môi trường ngoài có nhiều xác bã hữu cơ đang phân giải (Hình 8). Tỷ lệ (Mô mềm vỏ + libe thứ cấp)/ Gỗ thứ cấp ở rễ thở tương tự rễ dinh dưỡng, với độ dày mô mềm vỏ là 1529,17 ± 15,02 μm chiếm 47,41% bán kính rễ. Mô mềm vỏ với sự sắp xếp các tế bào hình sao [2], chứa nhiều khoảng gian bào giúp chứa và trao đổi khí giữa cây với môi trường. Trong mô mềm ruột, một số tế bào có thành thấm lignin góp phần tăng tính cơ học cho rễ thở.

**Bảng 2.** Kích thước các phần cấu tạo thứ cấp rễ trên mặt đất (rễ chống, rễ thở) của các loài thực vật nghiên cứu

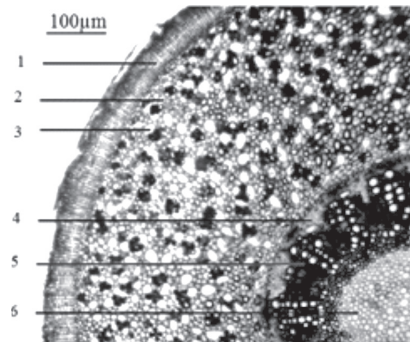
Loại rễ	Bần		Mô mềm vỏ + Libe thứ cấp		Gỗ thứ cấp		Mô mềm ruột	
	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% BKR
<b>Rễ chống (Đưng)</b>	262,50 $\pm 14,73$	3,02	3388,33 $\pm 28,75$	38,93	2337,00 $\pm 3,69$	26,85	2715,33 $\pm 20,02$	31,20
<b>Rễ thở (Mắm trắng)</b>	277,50 $\pm 1,44$	8,60	1529,17 $\pm 15,02$	47,41	904,17 $\pm 11,02$	28,03	514,58 $\pm 2,08$	15,95

BKR: Bán kính rễ



**Hình 7.** Cấu tạo một phần rễ chống Đưng

1. Mô mềm vỏ, 2. Khoảng gian bào, 3. Tế bào đá dạng cầu, 4. Mô cứng, 5. Libe thứ cấp, 6. Mạch gỗ, 7. Tia gỗ

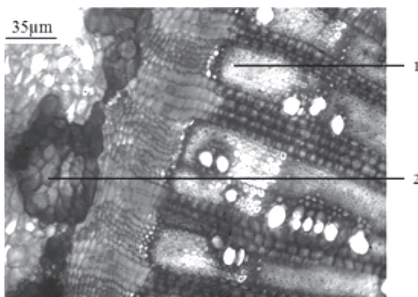


**Hình 8.** Cấu tạo rễ thở Mắm trắng

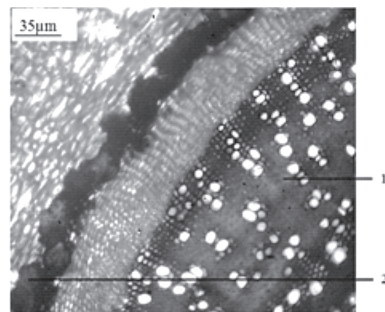
1. Chu bì, 2. Mô mềm vỏ, 3. Khoảng gian bào, 4. Libe thứ cấp, 5. Gỗ thứ cấp, 6. Mô mềm ruột

### 3.2.2. Thân

Trong phần trụ của tất cả các đối tượng nghiên cứu, sợi gỗ rất phát triển đặc biệt ở Mắm trắng, Sú và Vẹt dù (Hình 9, 10, 11) thực hiện chức năng nâng đỡ chính trong thân cây. Hơn nữa, ở Đưng, Sú, Vẹt dù có dải mô cứng lớn phân bố trong phần libe thứ cấp (Hình 9, 10); tế bào đá dạng cầu phân bố trong mô mềm vỏ và mô mềm ruột (ở Đưng) hay xen lẫn với libe thứ cấp (ở Cọc vàng); mô mềm ruột ở Mắm trắng, các tế bào thấm lignin mạnh nên thành rất dày. Những đặc điểm trên giúp thân cây cứng chắc để thích nghi với điều kiện sóng gió, bão thường xuyên của môi trường.

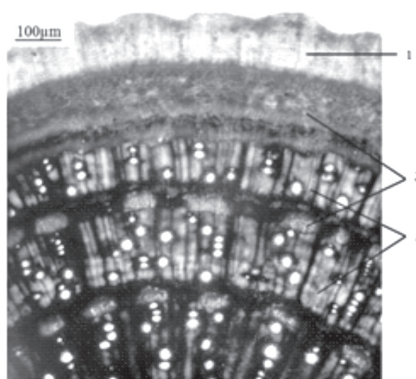


**Hình 9.** Một phần cấu tạo thân thứ cấp Vẹt dù  
1. Sợi gỗ, 2. Mô cứng

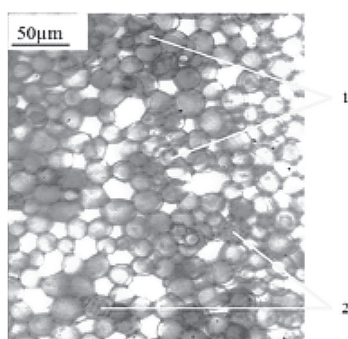


**Hình 10.** Một phần cấu tạo thân thứ cấp Sú  
1. Sợi gỗ, 2. Mô cứng

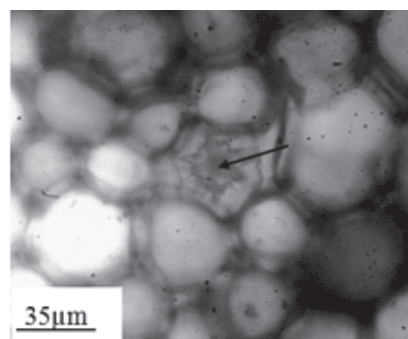




**Hình 11. Cấu tạo đặc biệt của thân thứ cấp Mắm trắng**  
1. Chu bì, 2. Libe thứ cấp, 3. Gỗ thứ cấp



**Hình 12. Mô mềm ruột ở thân Đung**  
1. Tế bào đá dạng cầu, 2. Tinh thể oxalat canxi



**Hình 13. Tinh thể oxalat canxi ở mô mềm ruột thân Cọc vàng (theo đường mũi tên)**

**Bảng 3. Số lượng mạch gỗ và đường kính lòng mạch ở thân của các loài thực vật nghiên cứu**

Tên loài	SLM/mm <sup>2</sup> (mạch) $\bar{X} \pm S$	ĐKM (µm) $\bar{X} \pm S$
Đung	96,00 ± 9,24	86,67 ± 3,63
Mắm trắng	128,67 ± 15,68	54,17 ± 2,20
Cọc vàng	117,33 ± 5,33	58,33 ± 2,20
Vẹt dù	112,00 ± 9,24	54,17 ± 2,20
Sú	218,67 ± 14,11	35,83 ± 3,00

SLM: Số lượng mạch, ĐKM: Đường kính mạch

Đặc biệt, thân thứ cấp Mắm trắng có cấu trúc khác thường, gồm nhiều tầng phát sinh trụ tạo ra nhiều vòng gỗ và libe thứ cấp sắp xếp xen kẽ nhau (Hình 11), đặc điểm này củng cố thêm tính cơ học cho cây khi là loài tiên phong của rừng ngập mặn. Ngoài ra, mô mềm ruột của thân Đung (Hình 12) và Cọc vàng (Hình 13) còn có sự xuất hiện các tinh thể oxalat canxi dạng cầu gai vừa chống độc cho cây, vừa làm tăng tính cứng rắn cho thân. Mạch gỗ có số lượng khá lớn từ 96 - 218 mạch/mm<sup>2</sup> (Bảng 3), cao nhất ở Sú (218,67 ± 14,11 mạch/mm<sup>2</sup>), số liệu này khác biệt không lớn

so với nghiên cứu của Nguyễn Khoa Lân (1997) khi nghiên cứu về rừng ngập mặn ở miền Nam như: Cọc vàng ở khu vực nghiên cứu có số lượng mạch là 117 mạch/mm<sup>2</sup> trong khi đó nghiên cứu của Nguyễn Khoa Lân (1997) là 137 mạch/mm<sup>2</sup>, theo thứ tự như thế, Đưng là 96 mạch/mm<sup>2</sup> và 113 mạch/mm<sup>2</sup>, Mắm trắng là 128 mạch/mm<sup>2</sup> và 152 mạch/mm<sup>2</sup>. Các đối tượng nghiên cứu có đường kính mạch từ 35 - 86  $\mu\text{m}$ , nhỏ nhất ở Sú ( $35,83 \pm 3,00 \mu\text{m}$ ). Như vậy, số lượng mạch khá nhiều và đường kính lòng mạch không lớn [25] sẽ tạo áp lực dòng chảy nhanh lên cành và lá [1], hạn chế gây độc cho cây bởi muối. Để thực hiện chức năng thông khí cùng với rễ và lá, mô mềm vỏ ở thân Vẹt dù, Sú còn có sự phân bố nhiều tế bào thuộc mô khuyết.

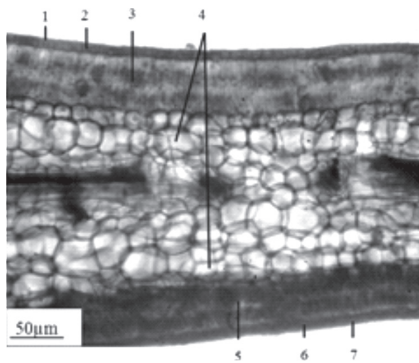
### 3.2.3. Lá

Lá các đối tượng nghiên cứu đều có tầng hạ bì hoặc mô nước (ở Cọc vàng) phát triển (Hình 14). Tầng hạ bì có thể chiếm từ 4,37 - 30,07% độ dày phiến lá hay lớp mô nước chiếm đến 68,58% độ dày lá Cọc vàng (Bảng 4). Các cấu trúc này sáng màu do chứa mô dự trữ nước [22] giúp cây thích nghi với điều kiện hạn sinh lý [17]. Ngoài ra, khi nồng độ muối cao, nước được dự trữ ở đây sẽ pha loãng muối để tránh gây hại cho cấu trúc lá ở độ mặn cao [23]. Mô xốp đều chiếm tỷ lệ cao so với mô giậu (trừ Cọc vàng không có mô xốp), từ 37,02 - 57,94% độ dày lá, điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả của Samadder and Jayakumar (2015) khi nghiên cứu trên Đưng và Vẹt dù. Tỷ lệ mô này cao đồng nghĩa với có nhiều khoảng trống chứa khí cho cây. Ngoài ra, mặt dưới phiến lá Đưng có nhiều chấm đen được gọi là những khoang khí đặc biệt với vai trò tiếp nhận không khí. Khi nghiên cứu về chi *Rhizophora*, Evans *et al.*, (2005, 2008) đã nhận xét, không khí đi vào các khoang khí đặc biệt sau đó được dự trữ ở mô xốp rồi vận chuyển xuống thân và rễ cũng qua hệ thống mô xốp ở các cơ quan này [3], [4].

**Bảng 4.** Kích thước các phần cấu tạo phiến lá của các loài thực vật nghiên cứu

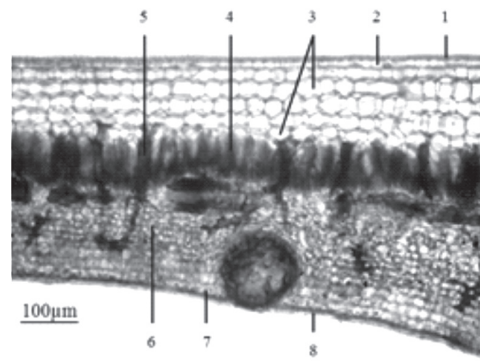
Tên loài	Cuticun		Biểu bì				Hạ bì		Mô giậu		Mô xốp					
	Cuticun trên		Cuticun dưới		Biểu bì trên		Biểu bì dưới		$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	%	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	%	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	%		
	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% ĐDL	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% ĐDL	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% ĐDL	$\bar{X} \pm S$ ( $\mu\text{m}$ )	% ĐDL								
<b>Đưng</b>	22,67 $\pm 2,52$	2,97	12 $\pm 2,00$	1,57	24,67 $\pm 1,53$	3,23	19,33 $\pm 1,53$	2,53	229,33 $\pm 4,04$	30,07	148,33 $\pm 5,69$	19,45	306,33 $\pm 13,87$	40,17		
<b>Mắm trắng</b>	5,07 $\pm 0,35$	0,88	3,75 $\pm 1,09$	0,65	14,92 $\pm 0,38$	2,58	21,67 $\pm 1,53$	3,75	125,00 $\pm 5,00$	21,62	99,00 $\pm 3,61$	17,13	214,00 $\pm 3,61$	37,02 %	94,67 $\pm 1,53$	16,38 %
<b>Sú</b>	8,67 $\pm 1,53$	2,13	4,67 $\pm 1,53$	1,15	18,67 $\pm 1,53$	4,58	10,67 $\pm 2,08$	2,62	86,00 $\pm 5,29$	21,11	80,33 $\pm 2,08$	19,72	198,33 $\pm 10,41$	48,69		
<b>Vẹt dù</b>	19,33 $\pm 2,08$	2,51	7,23 $\pm 0,23$	0,94	27,67 $\pm 1,53$	3,59	15,67 $\pm 0,38$	2,03	33,67 $\pm 1,53$	4,37	220,33 $\pm 4,51$	28,61	446,25 $\pm 3,07$	57,94		
<b>Cọc vàng</b>	7,08 $\pm 0,52$	0,54	6,25 $\pm 0,75$	0,48	22,42 $\pm 1,26$	1,72	21,50 $\pm 0,50$	1,65	<b>Mô nước</b>		<b>Mô giậu trên</b>		<b>Mô giậu dưới</b>			
									893,33 $\pm 25,17$	68,58	178,67 $\pm 3,06$	13,72	173,33 $\pm 4,16$	13,31		

ĐDL: Độ dày lá



**Hành 14. Cấu tạo phiến lá Cúc vàng**

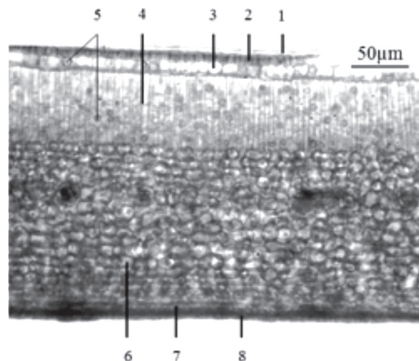
1. Lớp cuticun trên, 2. Biểu bì trên,
3. Mô giậu trên, 4. Mô nước, 5. Mô giậu dưới,
6. Biểu bì dưới, 7. Lớp cuticun dưới



**Hành 15. Cấu tạo phiến lá Đưng**

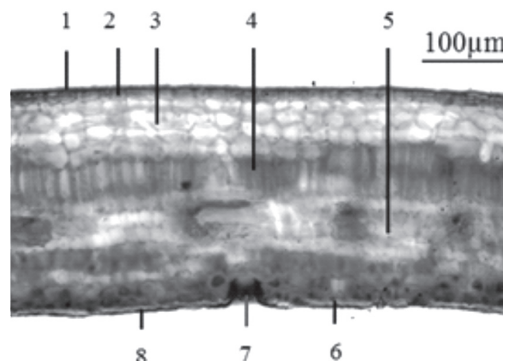
1. Lớp cuticun trên, 2. Biểu bì trên, 3. Hạ bì,
4. Mô giậu, 5. Tế bào đá dạng phân nhánh,
6. Mô xốp, 7. Biểu bì dưới, 8. Lớp cuticun dưới

Dưới tác động cơ học của môi trường, lá cây cũng có cơ chế thích nghi: mô cứng tập trung thành đám, dài bao quanh gân chính, nằm xen kẽ trong mô mềm thịt lá có rất nhiều tế bào đá dạng phân nhánh dài (ở Đưng - Hành 15) hay các tinh thể oxalat canxi dạng cầu gai (ở Vẹt dù - Hành 16) [22]. Đặc biệt, để thích nghi với nước mặn, bề mặt của phiến lá (ở Sú và Mắm trắng) còn có tuyến tiết muối thừa [18] giúp loại thải bớt lượng muối tích lũy trong cơ thể để giảm gây độc cho cây (Hành 17).



**Hành 16. Cấu tạo phiến lá Vẹt dù**

1. Lớp cuticun trên, 2. Biểu bì trên, 3. Hạ bì,
4. Mô giậu, 5. Tinh thể oxalat canxi, 6. Mô xốp,
7. Biểu bì dưới, 8. Lớp cuticun dưới



**Hành 17. Cấu tạo phiến lá Sú**

1. Lớp cuticun trên, 2. Biểu bì trên, 3. Hạ bì,
4. Mô giậu, 5. Mô xốp, 6. Biểu bì dưới,
7. Tuyến tiết muối thừa, 8. Lớp cuticun dưới

#### 4. Kết luận

*Cây RNM thuộc nhóm sinh thái ưa sáng, chịu nóng.*

Các đối tượng nghiên cứu có bề mặt lá bóng, nhẵn do phủ lớp cuticun dày chiếm đến 4,54% độ dày phiến lá (ở Đưng); mặt dưới phiến lá Mắm trắng phủ một lớp lông dày ( $94,67 \pm 1,53 \mu\text{m}$ , chiếm 16,38% độ dày phiến lá).

*Cây RNM thuộc nhóm chịu hạn sinh lý.*

Bề mặt của phiến lá (ở Sú và Mắm trắng) có tuyến tiết muối thừa. Lá có tầng hạ bì hoặc

mô nước (ở Cọc vàng) phát triển, tầng hạ bì chiếm từ 4,37 - 30,07% độ dày phiến lá hay lớp mô nước chiếm đến 68,58% độ dày phiến lá Cọc vàng. Phần trụ của rễ có số lượng mạch gỗ khá nhiều (nhiều nhất ở Sứ:  $332,00 \pm 7,66$  mạch/mm<sup>2</sup>) và đường kính mạch hẹp (nhỏ nhất ở Mắm trắng:  $32,67 \pm 1,45$   $\mu$ m).

*Cây ngập mặn thích nghi với môi trường đất ngập nước định kỳ, thiếu oxi.*

Cấu tạo rễ dinh dưỡng và rễ thở có mô mềm vỏ chiếm tỷ lệ cao (47,41% bán kính rễ ở rễ thở) với nhiều khoảng gian bào lớn để chứa và lưu thông khí trong cây. Hệ thống lỗ vỏ phát triển mạnh trên rễ chống, rễ thở và thân cây.

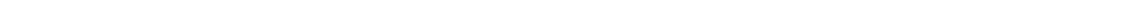
*Các đặc điểm thích nghi với yếu tố cơ học bất lợi (sóng, gió, thủy triều, bão) và nền đất có tính chất cơ học yếu của cây ngập mặn tại đầm.*

Rễ chống (ở Đưng) cứng chắc, uốn cong, phân nhánh rồi đâm xuống đất bùn. Rễ thở phát triển mạnh xung quanh gốc (ở Mắm trắng), với bán kính khoảng 1 - 2 m, neo giữ cây vào đất bùn nhão. Thân thứ cấp có sợi gỗ rất phát triển, nhiều dải mô cứng lớn phân bố trong libe thứ cấp của thân và gân chính của lá. Tế bào đá dạng cầu, dạng phân nhánh dài và các tinh thể oxalat canxi dạng cầu gai phân bố trong mô mềm vỏ và mô mềm ruột của thân hay nằm xen kẽ trong mô mềm thịt lá. Đặc biệt, thân thứ cấp Mắm trắng có cấu trúc khác thường, gồm nhiều tầng phát sinh trụ tạo ra nhiều vòng gỗ và libe thứ cấp sắp xếp xen kẽ nhau.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Baas, P., Werker, E., Fahn, A., *Some ecological trends in vessel characters*. IAWA Bulletin, 4, 141 - 159, (1983).
2. Chapman V.J., *Mangrove Vegetation*, J. Cramer, Vaduz, (1976).
3. Evans, L. S., Deleon, M.F., Anderikasai, *Anatomy and morphology of Rhizophora stylosa in relation to internal airflow and Attim's architecture*. J. Torrey Bot. Soc. 135, 114-125. (2008).
4. Evans, L.S., Okawa, Y., Searcy, A.G., *Anatomy and morphology of red mangrove (Rhizophora mangle) plants in relation to internal airflow*. J. Torrey Bot. Soc. 132, 537-550, (2005).
5. Fisher JB., *A survey of buttresses and aerial roots of tropical trees for presence of reaction wood*. Biotropica, 14, 56-61. (1982).
6. Hoàng Thị Sân, Hoàng Thị Bé, *Phân loại học thực vật*, Xuất bản lần thứ hai, Nxb Giáo dục, Hà Nội, 276 trang, (2001).
7. Hoàng Thị Sân, Nguyễn Tề Chính, *Thực hành hình thái giải phẫu thực vật*, Nxb Giáo dục, Hà Nội, (1982).
8. Hoàng Thị Sân, Phan Nguyên Hồng, Nguyễn Tề Chính, *Hình thái và giải phẫu thực vật*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 191 trang, (1980).
9. Hovenden, M. J., Allaway, W. G., Horizontal structures on Pneumatophores of Avicennia marina (Forsk.) Vierh. - A new site of oxygen conductance, Annals of Botany, 73, 377 - 383, (1994).
10. Klein, R., M., Klein, D., T., *Phương pháp nghiên cứu thực vật - tập 1* (Người dịch: Nguyễn Tiến Bản, Nguyễn Như Khanh), Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 347 trang, (1979).
11. Méndez, A. R., Moctezuma, C., Ordonez, V. R., Angeles, G., Martínez, A.J., López, J. P., *Root biomechanics in Rhizophora mangle: anatomy, morphology and ecology of mangrove's flying buttresses*, Annals of Botany, 115, 833-840, (2015).

12. Nanuza, L., De Menezes, *Rhizophores in Rhizophora mangle L: an alternative interpretation of so-called "aerial roots"*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 78(2), 213-226, (2006).
13. Nguyễn Bá, *Hình thái học thực vật*, Xuất bản lần thứ ba, Nxb Giáo dục, Hà Nội, 351 trang, (2005).
14. Nguyễn Khoa Lân, *Giải phẫu hình thái thích nghi thực vật*, Nxb Giáo dục, Thừa Thiên - Huế, (1997).
15. Nguyễn Khoa Lân, *Sự đa dạng về hình thái và cấu tạo giải phẫu của thực vật rừng ngập mặn ở miền Nam Việt Nam*, Hội nghị Sinh học biển toàn quốc lần thứ 1, Khoa học và kỹ thuật, 89 - 96, (1997).
16. Nguyễn Tiến Bân (Chủ biên), *Danh lục các loài thực vật Việt Nam*, Nxb Nông nghiệp, Hà Nội, (2003 - 2005).
17. Noor, T., Batool, N., Mazhar, R., Ilyas, N., *Effects of Siltation, Temperature and Salinity on Mangrove Plants*, European academic research, II, 14172 - 14179, (2015).
18. Parida, A.K., Jha, B., *Salt tolerance mechanisms in mangroves: a review*, Trees, 24, 199-217, (2010).
19. Phạm Hoàng Hộ, *Cây cỏ Việt Nam*, quyển I, II, III, Nxb Trẻ, Tp. Hồ Chí Minh, (1999).
20. Pi, N., Tam, N.F.Y., Wu, Y., Wong, M.H., *Root anatomy and spatial pattern of radial oxygen loss of eight true mangrove species*, Aquatic Botany, 90, 222 - 230, (2009).
21. Purnobasuki, H., *Characteristics of Root Caps in Four Root Types of Avicennia marina (Forsk.) Vierh.*, American Journal of Plant Sciences, 4, 853-858, (2013).
22. Samadder, A., Jayakumar, S., *Leaf Anatomy of Some Members of Rhizophoraceae (Mangroves) In Port Blair, Andaman and Nicobar Islands*, Journal of the Andaman Science Association, 20(2), 178 - 185. (2015).
23. Sobrado M A., *Leaf characteristics and gas exchange of the mangrove Laguncularia racemosaas affected by salinity*, Photosynthetica, 43(2), 217 - 221, (2005).
24. Thatoi, H., Samantaray, D., Das, S. K., *The genus Avicennia, a pioneer group of dominant mangrove plant species with potential medicinal values: a review*, Frontiers in Life Science, (2016).
25. Thomas, B., Murphy, D.J., Murray, B. G., *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*. First Edition, Elsevier Academic Press, 2000 pages, (2003). <https://www.elsevier.com/books/encyclopedia-of-applied-plant-sciences/thomas/978-0-08-091790-0>, (12/5/2018).
26. Tomlinson, P.B., *The botany of mangroves*. Cambridge University Press, Cambridge, (1986).
27. Trần Công Khánh, *Thực tập hình thái và giải phẫu thực vật*, Nxb Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội, Hà Nội, 171 trang, (1981).
28. Ủy ban nhân dân tỉnh Bình Định, Sở Khoa học và Công nghệ, *Xây dựng kế hoạch hành động đa dạng sinh học Bình Định đến 2010*, Hà Nội, (2005).
29. Yabuki, K., Kitaya, Y., Sugi, J., *Studies on the Function of Mangrove Pneumatophores*, 生物環境調節, 28(3), 95-98, (1990).
30. Ye, Y., Tam, N.F.Y., Lu, C. Y., Wong, Y. S., *Effects of salinity on germination, seedling growth and physiology of three salt-secreting mangrove species*, Aquat Bot, 83, 193 - 205, (2005).



## THỬ KHẢ NĂNG ĐỐI KHÁNG CỦA NẤM *Trichoderma* VỚI NẤM BỆNH *Sclerotium Rolfsii* HẠI LẠC TRONG ĐIỀU KIỆN *IN VITRO*

NGUYỄN BÁ NGHỊ<sup>1</sup>, NGUYỄN THỊ DIỆP<sup>2</sup>, NGÔ HỒNG ĐỨC<sup>3</sup>,  
ĐỖ THU HÀ<sup>4</sup>, NGUYỄN THỊ MỘNG ĐIỆP<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Sinh học khóa 37, Khoa Sinh-KTNN, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup> Nông học khóa 37, Khoa Sinh-KTNN, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>3</sup> Khoa Sinh-KTNN, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>4</sup> Khoa Dược, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng

### TÓM TẮT

Nấm *Sclerotium rolfsii* là nấm có nguồn gốc từ đất và có phổ ký chủ rộng. Việc phòng trừ nấm *S. rolfsii* gặp nhiều khó khăn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thử tính đối kháng của nấm đối kháng *Trichoderma* trong phòng trừ sinh học nấm *S. rolfsii*. Khảo nghiệm khả năng ức chế và đối kháng với *S. rolfsii*, có 3 chủng đối kháng cao và 1 chủng đối kháng yếu. Thời gian hình thành hạch nấm khi có mặt của nấm *Trichoderma* kéo dài hơn từ 5-6 ngày so với đối chứng (4 ngày). Bốn chủng nấm *Trichoderma* có khả năng ức chế giảm số lượng hạch nấm hình thành 0,00 – 4,51 hạch nấm/cm<sup>2</sup> tản nấm so với đối chứng (9,11 hạch nấm/cm<sup>2</sup> tản nấm). Trong đó đáng chú ý chủng Tri 2 có khả năng ức chế hoàn toàn sự hình thành hạch nấm *S. rolfsii*, làm cho hạch nấm không hình thành được.

**Từ khóa:** Đối kháng, hạch nấm, bệnh nấm, *Trichoderma*, *Sclerotium rolfsii*.

### ABSTRACT

#### A test of the antagonistic activity of *trichoderma* isolates against peanut pathogenic fungus *sclerotium rolfsii* in the *in vitro* condition

*Sclerotium rolfsii* is a soilborne fungus that attacks a wide range of host. There have been a lot of difficulties controlling the plant pathogenic disease caused by *S. rolfsii*. In this study, we tested the antagonistic potential of *Trichoderma* fungus in the control of *S. rolfsii*. The antagonism of 4 *Trichoderma* isolates with *S. rolfsii* was investigated by the dual culture assay in which 3 isolates were strong antagonists and 1 isolate was weak. The presence of *Trichoderma* in the dual culture assay also prolonged the length of time needed to produce sclerotia from 5 to 6 days in comparison with the control (4 days). Four *Trichoderma* isolates significantly inhibited the formation of sclerotia from 0,00 to 4,51 sclerotia/cm<sup>2</sup> of mycelia, while the control produced 9,11 sclerotia/cm<sup>2</sup> of mycelia. Noticeably, the isolate Tri 2 completely inhibited the formation of sclerotia; no sclerotia were formed.

**Keywords:** Antagonistics, sclerotia, fungal pathogens, *Trichoderma*, *Sclerotium rolfsii*.

#### 1. Đặt vấn đề

Nấm *Sclerotium rolfsii* (*S. rolfsii*) là một trong những nấm có nguồn gốc từ đất, gây hại vùng rễ cây trồng cạn, chủ yếu gây bệnh thối rễ mốc trắng. Nguồn bệnh của nấm tồn tại chủ yếu

Email: [nguyenthimongdiep@qnu.edu.vn](mailto:nguyenthimongdiep@qnu.edu.vn)

Ngày nhận bài: 05/5/2018; Ngày nhận đăng: 10/7/2018

trong đất, trong tàn dư thực vật dạng sợi nấm, hạch nấm. Hạch nấm có sức sống cao, tồn tại từ năm này qua năm khác và là nguồn bệnh cho các cây trồng vụ sau, năm sau. Nấm *S. rolfsii* gây hại trên nhiều cây trồng khác nhau, nhưng phổ biến nhất là gây hại trên lạc và cây trồng họ cà [1]. Trên thế giới *S. rolfsii* gây hại phổ biến ở các vùng trồng lạc. Thiệt hại về năng suất do bệnh gây ra ước tính khoảng 25 - 80%. Ở vùng Georgia của Mỹ, tổn thất do bệnh gây ra ước tính 43 triệu USD/năm [2]. *S. rolfsii* là loài nấm có phổ ký chủ rộng, có khả năng xâm nhiễm trên 500 loài cây kí chủ thuộc 1 lá mầm và hai lá mầm, đặc biệt là các cây thuộc họ đậu đỗ, bầu bí, cà và một số loại rau trồng luân canh với cây họ đậu.

Nấm *Trichoderma spp.* hiện diện gần như trong tất cả các loại đất và trong một số môi trường sống khác. Chúng là loại nấm được nuôi cấy thông dụng nhất. Chúng hiện diện với mật độ cao và phát triển mạnh ở vùng rễ của cây, một số giống có khả năng phát triển ngay trên rễ. Rất nhiều giống *Trichoderma* có khả năng kiểm soát tất cả các loài nấm gây bệnh khác. Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy, nấm *Trichoderma* giết nhiều loại nấm gây thối rễ chủ yếu như: *Pythium*, *Rhizoctonia* và *Fusarium*. *Trichoderma* tiết ra một enzym làm tan vách tế bào của các loài nấm khác. Sau đó nó có thể tấn công vào bên trong loài nấm gây hại đó và tiêu thụ chúng [3]. Những phát hiện mới hiện nay cho thấy rằng một số giống có khả năng hoạt hóa cơ chế tự bảo vệ của thực vật, từ đó những giống này cũng có khả năng kiểm soát những bệnh do các tác nhân khác ngoài nấm.

Hiện nay, việc phòng trừ nấm *S. rolfsii* chủ yếu dựa vào biện pháp hóa học. Tuy nhiên biện pháp này không bền vững và ảnh hưởng đến môi trường. Để phòng trừ nấm *S. rolfsii* chúng tôi tiến hành phân lập nấm đối kháng *Trichoderma* và đánh giá hiệu lực ức chế của chúng đến tản nấm và sự hình thành hạch nấm của *S. rolfsii* trong điều kiện *in vitro* để chọn ra chủng *Trichoderma* có tiềm năng phòng trừ nấm *S. rolfsii*.

## 2. Vật liệu và phương pháp

### 2.1. Vật liệu

Mẫu nấm bệnh hại trên lạc và các mẫu đất trồng lạc tại xã Cát Hiệp, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định.

Phân lập nấm *Trichoderma* từ mẫu đất tại các khu vực trồng lạc tại xã Cát Hiệp, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định và mẫu đất tại vườn thực nghiệm sinh học, Trường Đại học Quy Nhơn.

Môi trường nuôi cấy nấm: Môi trường PDA, PGA, CMA, CA, WA, Czapek [4].

Một số hóa chất và vật tư thiết yếu phục vụ cho nghiên cứu thực hiện đề tài: Agar, đường glucose, hộp petri, ống nghiệm, dao cắt mẫu, panh, đèn cồn, ống đong, giấy lọc, lam kính, lamên, chậu, vại, que cấy, tủ sấy, nồi hấp, tủ lạnh, tủ âm, buồng cấy nấm, kính hiển vi.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### *Thu thập và xử lý mẫu bệnh*

- Chọn ruộng trồng lạc bị bệnh héo rễ gốc mốc trắng, thu thập những mẫu cây bệnh có triệu chứng điển hình. Tất cả các mẫu thu thập đều ghi rõ tên cây trồng, ngày điều tra và địa điểm thu thập mẫu. Mẫu bệnh héo rễ gốc mốc trắng có triệu chứng điển hình hoặc hạch nấm *S. rolfsii*, mẫu bệnh tiến hành rửa sạch bằng nước cất vô trùng và dùng giấy thấm vô trùng để thấm khô mẫu bệnh. Tiến hành nuôi cấy nấm *S. rolfsii* trên môi trường nhân tạo, cấy truyền để nhận được các isolate (mẫu phân lập) nấm *S. rolfsii* thuần.



- Lấy mẫu đất sâu xuống cách mặt đất 15 - 20 cm (khoảng 5 kg/điểm) cho vào bao nilong sạch (100m<sup>2</sup> lấy 7 điểm (35kg)), đem trộn đều, lấy ra khoảng 5 kg cho vào bao nilong đem về phòng thí nghiệm để tiến hành phân lập. Sau đó lấy ngẫu nhiên ra 1g đất phân lập bằng phương pháp pha loãng trên môi trường chọn lọc PDA. Tiến hành cấy truyền và làm thuần bằng phương pháp cấy đơn bào tử [5].

#### **Quan sát đặc điểm hình thái**

- Nghiên cứu đặc điểm hình thái của nấm *S. rolfsii*: tản nấm, sợi nấm và khả năng hình thành hạch nấm, ảnh hưởng của nhiệt độ, môi trường nuôi cấy đến sự phát triển của nấm *S. rolfsii*.

- Nhận dạng hình thái của nấm *Trichoderma* theo phương pháp của Elad (1981) [6].

#### **Phương pháp đánh giá khả năng đối kháng của nấm *Trichoderma* với nấm gây bệnh trên cây lạc**

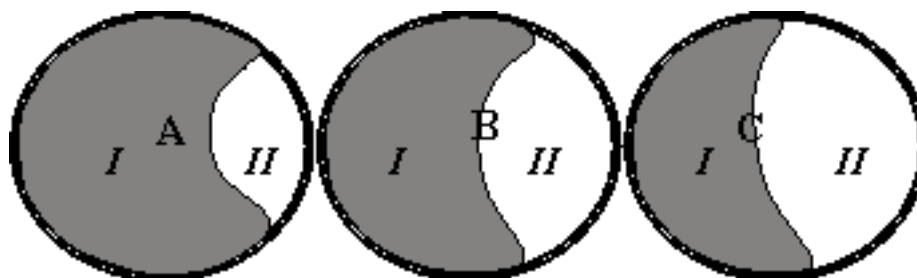
Đánh giá khả năng đối kháng của các chủng nấm *Trichoderma* phân lập được đối với nấm *S. rolfsii* trong điều kiện in vitro. Sử dụng môi trường PGA trên đĩa petry. Cấy nấm đối kháng *Trichoderma* và nấm *S. rolfsii* đối xứng trên cùng một đĩa môi trường PGA. Công thức đối chứng chỉ cấy nấm *S. rolfsii*, không cấy nấm *Trichoderma*.

Theo dõi thời gian hình thành hạch nấm *S. rolfsii* trên đĩa petry cấy đối xứng với nấm *Trichoderma*. Đếm số hạch nấm tạo thành ở đĩa có cả nấm *Trichoderma* và *S. rolfsii* và ở đĩa đối chứng.

Tính số hạch nấm hình thành/cm<sup>2</sup> tản nấm *S. rolfsii*.

\* Cơ sở đánh giá tính kháng của nấm *Trichoderma*: Sau 7 ngày nuôi cấy:

- Phần nấm *Trichoderma* phát triển bao phủ qua phần nấm gây hại.
- Phần nấm gây hại bị bào mòn dần ở mép khuẩn lạc.
- Phần nấm *Trichoderma* phát triển và khống chế làm cho phần nấm gây hại không phát triển được.



**Đánh giá khả năng đối kháng của *Trichoderma* với nấm bệnh  
I: Nấm *Trichoderma* ; II: Nấm bệnh**

A: *Trichoderma* kháng mạnh với nấm bệnh, phần diện tích của khuẩn lạc *Trichoderma* chiếm > 80% mặt thạch (ký hiệu: +++).

B: *Trichoderma* kháng trung bình với nấm bệnh, phần diện tích của khuẩn lạc *Trichoderma* chiếm khoảng 60 - 80% mặt thạch (ký hiệu: ++).

C: *Trichoderma* kháng yếu với nấm bệnh, phần diện tích của khuẩn lạc *Trichoderma* chiếm khoảng 50 - 60% mặt thạch (ký hiệu: +).

\* Lưu ý: Trường hợp nấm *Trichoderma* bị nấm bệnh lấn át ký hiệu là (-).

#### **Phương pháp xử lý số liệu**

Số liệu thực nghiệm được tính giá trị trung bình và phân tích ANOVA (Duncan'test,  $p < 0,05$ ) bằng chương trình SAS 6.01.

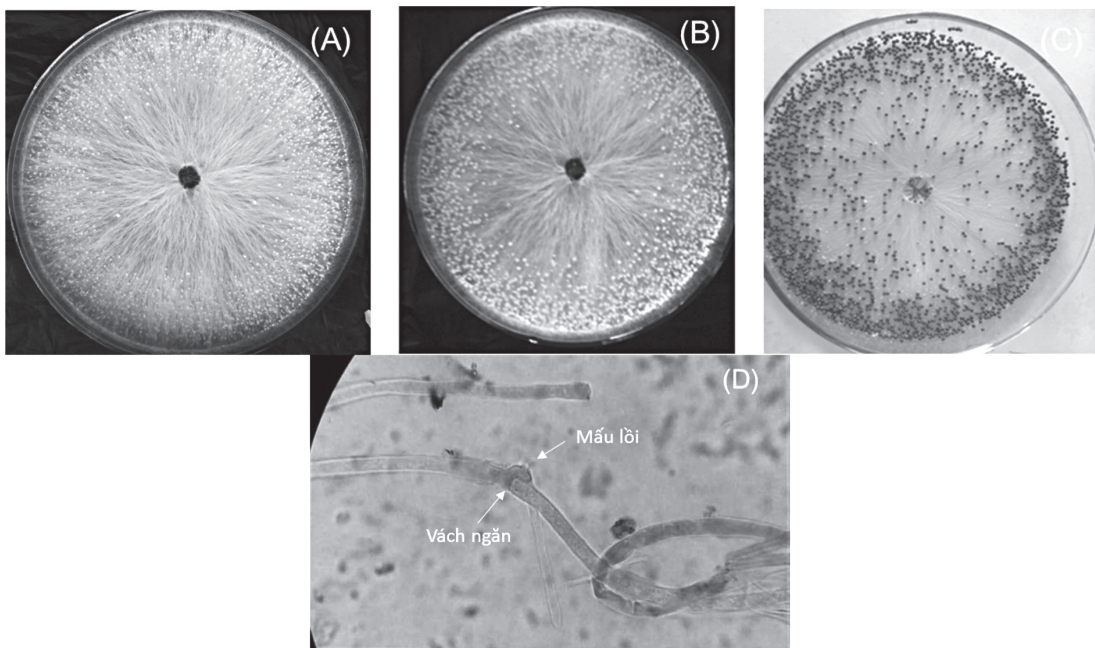
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đặc điểm hình thái của nấm *S. rolfsii*

Sau khi tiến hành phân lập các chủng vi nấm gây bệnh thối rễ mốc trắng từ mẫu lấy từ đất, rễ, thân, lá tại xã Cát Hiệp, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định trên môi trường PDA đặc trưng cho nấm mốc gây bệnh để lựa chọn khuẩn lạc nấm đặc trưng của *S. rolfsii*, sau đó nấm *S. rolfsii* phân lập được tiến hành nuôi trên đĩa thạch ở các môi trường khác nhau đặc trưng cho nấm *S. rolfsii* là PGA, CMA và CA để quan sát hình dạng, màu sắc khuẩn lạc, sợi nấm, hạch nấm. Áp dụng khóa phân loại nấm mốc của Đặng Vũ Hồng Miên (1999) [7] và cẩm nang chẩn đoán bệnh cây của Phan Thúy Hiền (dịch 2009) [5], kết quả được trình bày ở bảng 1 và hình 1.

**Bảng 1.** Đặc điểm hình thái của nấm *S. rolfsii* phân lập từ đất, rễ và thân cây lạc bị bệnh héo rễ gốc mốc trắng

STT	Chỉ tiêu	Đặc điểm
1	Khuẩn lạc	- Khuẩn lạc màu trắng, đậm tia, phát triển tốt trên môi trường PGA, CMA, CA. - Khuẩn lạc phát triển không làm biến đổi môi trường nuôi cấy. - Ở nhiệt độ thấp, tản nấm phát triển chậm, thời gian hình thành hạch non và già chậm hơn, còn ở nhiệt độ thích hợp (25 - 30°C) khuẩn lạc phát triển nhanh và hình thành hạch non sớm (3 ngày).
2	Sợi nấm	- Sợi nấm đa bào không màu, phân nhánh nhiều. - Ở phần vách ngăn của sợi nấm có mấu lồi ôm lấy 2 ngăn của sợi nấm.
3	Hạch nấm	- Sau 3 - 4 ngày hình thành hạch non nhỏ màu trắng, về sau chuyển dần sang màu vàng, nâu đen khi hạt già (5 - 6 ngày). - Hạch nấm có dạng hình tròn, nhỏ như hạt cải.



**Hình 1.** Tản nấm *S. rolfsii* hình thành hạch non sau 3 ngày (A), chuyển sang màu vàng sau 4 - 5 ngày (B), chuyển màu đen sau 6 ngày (C) nuôi cấy ; Sợi nấm *S. rolfsii* có vách ngăn và mấu lồi (D).


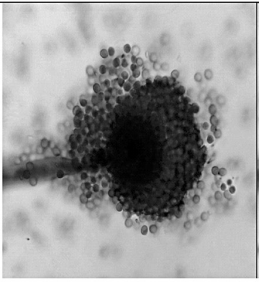
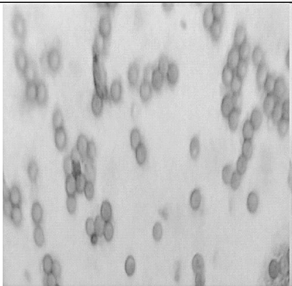
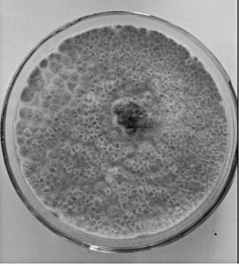
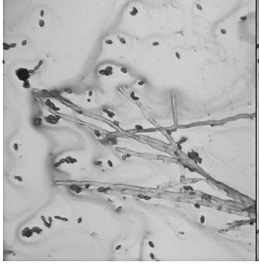

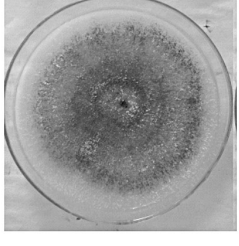

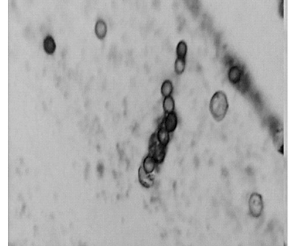
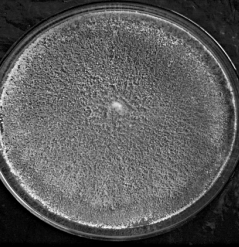


### 3.2. Phân lập nấm *Trichoderma* từ các mẫu đất

Phân lập các chủng nấm trên môi trường Czapek, lựa chọn những khuẩn lạc đặc trưng nghi ngờ là nấm *Trichoderma* tiếp tục cấy truyền trên môi trường thạch đĩa cho đến khi không còn tạp nhiễm nữa. Sau đó cấy truyền sang môi trường PGA để nhân sinh khối và quan sát sự phát triển của các chủng nấm đã phân lập được.

Dựa vào các đặc điểm hình thái quan sát bằng mắt thường và dưới kính hiển vi, nhận dạng hình thái của nấm *Trichoderma* theo phương pháp của Elad (1981) [6]. Kết quả sau khi phân lập các mẫu đất thu thập từ vùng trồng lạc ở huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định và vườn thực nghiệm sinh học Trường Đại học Quy Nhơn thì đã phân lập được 4 chủng *Trichoderma* kí hiệu từ *Tri 1* đến *Tri 4*.

**Bảng 2.** Kết quả phân lập các chủng nấm *Trichoderma*

Chủng nấm	Địa điểm thu thập	Đường kính khuẩn lạc mm (sau 72 giờ nuôi cấy, 30°C)	Đặc điểm khuẩn lạc	Bào tử
<i>Tri 1</i>	Đất trồng lạc ở huyện Phù Cát	67 mm	Mọc rời rạc, có dạng bột mịn, tạo nhiều bào tử, màu lục đậm	Hình cầu, màu lục, trơn
<i>Tri 2</i>	Vườn thực nghiệm sinh học	45 mm	Mọc rời rạc, tốc độ phát triển chậm, màu lục nhạt	Dạng elip, màu lục, trơn
<i>Tri 3</i>	Vườn thực nghiệm sinh học	72 mm	Mọc thành tủa tròn, sinh trưởng rất nhanh, màu lục đậm	Hình tròn, màu lục, trơn
<i>Tri 4</i>	Vườn thực nghiệm sinh học	70 mm	Mọc tủa tròn, sinh trưởng rất nhanh, màu lục nhạt	Hình tròn, màu lục, trơn

Chủng nấm	Khuẩn lạc nuôi cấy	Hình dạng cành bào tử	Hình dạng bào tử
Tri 1			
Tri 2			
Tri 3			
Tri 4			

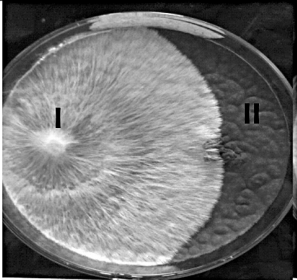
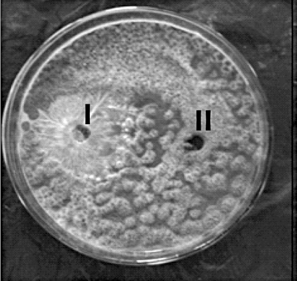
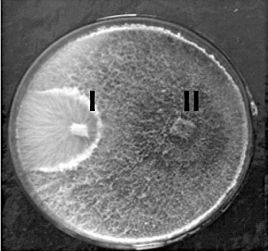
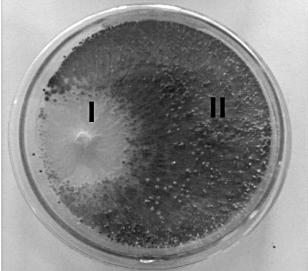
**Hình 2.** Hình thái khuẩn lạc và bào tử của các chủng nấm *Trichoderma*

Qua kết quả bảng 3 chúng tôi có một số nhận xét như sau: Những chủng nấm *Trichoderma* đã phân lập được có một số đặc điểm chung là đều hình thành hệ sợi, sợi phân nhánh, có vách ngăn, bào tử hình thành nhiều có màu xanh lục, tốc độ phát triển trên môi trường nuôi cấy nhanh. Khuẩn lạc của chủng *Tri 1* và *Tri 2* mọc rời rạc, có dạng bột mịn, còn khuẩn lạc của chủng *Tri 3* và *Tri 4* phát triển theo kiểu tỏa tròn.

### 3.3. Đánh giá khả năng đối kháng của nấm *Trichoderma* phân lập được đối với nấm *S. rolfii*

Dùng 4 chủng nấm *Trichoderma* đã phân lập được để thử khả năng đối kháng đối với loại nấm bệnh là *S. rolfii*. Thí nghiệm thử tính đối kháng được thực hiện trên môi trường PGA. Tiến hành quan sát và ghi nhận kết quả trong vòng 7 ngày nuôi cấy trong điều kiện nhiệt độ 30°C. Kết quả thu được trình bày ở bảng 3 và bảng 4.

**Bảng 3.** Khả năng đối kháng của nấm *Trichoderma* đối với nấm bệnh *Sclerotium rolfsii*

TT	Chủng nấm <i>Trichoderma</i>	Khả năng đối kháng của <i>Trichoderma</i>	Hình đối kháng giữa <i>Trichoderma</i> và <i>S.rolfsii</i>
1	<i>Tri 1</i>	+	
2	<i>Tri 2</i>	+++	
3	<i>Tri 3</i>	+++	
4	<i>Tri 4</i>	+++	

Ký hiệu: kháng mạnh (+++), kháng trung bình (++), kháng yếu (+),  
I: nấm bệnh, II: nấm *Trichoderma*

**Bảng 4.** Tác dụng ức chế của nấm *Trichoderma* đến tản nấm và hình thành hạch nấm *S. Rolfsii*

TT	Chủng nấm	Ảnh hưởng của nấm <i>Trichoderma</i> đến sự phát triển của nấm <i>Sclerotinum rolfsii</i>		
		Tốc độ phát triển (ngày)	Tốc độ hình thành hạch (ngày)	Số lượng hạch tạo thành/cm <sup>2</sup> tản nấm
1	Đối chứng	3	4	9,11 <sup>a</sup>
2	<i>Tri 1</i>	4,3	6	4,51 <sup>b</sup>
3	<i>Tri 2</i>	4,7	không tạo hạch	0
4	<i>Tri 3</i>	4	6	0,20 <sup>c</sup>
5	<i>Tri 4</i>	4,6	5	0,35 <sup>c</sup>

Trong một cột, các chữ cái khác nhau chỉ sự sai khác có ý nghĩa với  $p < 0,05$

Hạch nấm là giai đoạn bắt buộc trong chu kì phát triển của nấm *S. rolfsii*, do nhiều sợi nấm đang kết lại với nhau tạo ra hạch nấm. Hạch nấm có sức sống cao và mầm bệnh của nấm *S. rolfsii* được bảo tồn trong hạch nấm. Vì vậy, việc nghiên cứu khả năng ức chế thời gian hình thành hạch nấm cũng như số lượng hạch nấm đóng vai trò quan trọng khi ứng dụng trong thực tiễn sản xuất.

Ở công thức đối chứng thì thời gian hình thành hạch nấm rất sớm, chỉ sau 3 ngày. Còn ở các công thức khác có mặt của nấm *Trichoderma* thì thời gian hình thành hạch nấm kéo dài hơn 4 – 4,7 ngày. Bốn chủng nấm *Trichoderma* ức chế sự hình thành hạch nấm đạt từ 0,00 - 4,51 hạch nấm/cm<sup>2</sup> tản nấm, giảm đáng kể có ý nghĩa so với đối chứng (9,11 hạch nấm/cm<sup>2</sup> tản nấm). Đặc biệt chủng *Tri 2* ức chế hoàn toàn khả năng hình thành hạch nấm (Bảng 5).

Như vậy, khả năng ức chế hình thành hạch nấm tức là có thể hạn chế được sự tích lũy nguồn bệnh và lây lan của nguồn bệnh ngoài đồng ruộng. Khi có mặt của nấm *Trichoderma*, thì nấm *Trichoderma* phát triển nhanh hơn nấm bệnh *S. rolfsii*, chiếm vị trí, cạnh tranh thức ăn, tiết chất kháng sinh ức chế sự phát triển của nấm bệnh, từ đó ức chế sự hình thành của hạch nấm. Đặc biệt, chủng *Tri 2* cần được nghiên cứu tiếp tục để có cơ sở phát triển và sử dụng chủng nấm *Trichoderma* này trong sản xuất chế phẩm sinh học ứng dụng trong thực tiễn sản xuất.

#### 4. Kết luận

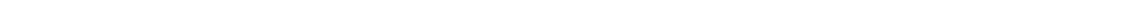
- Các isolate nấm *S.rolfsii* phát triển thuận lợi trên môi trường PGA, CMA, CA và trong ngưỡng nhiệt độ rộng, thích hợp nhất là 25 - 30°C. Sợi nấm đa bào không màu, phân nhánh, ở phần vách ngăn của sợi nấm có mấu lồi ôm lấy 2 ngăn của sợi nấm. Hình thành hạch non nhỏ màu trắng sau 3 - 4 ngày, về sau chuyển dần sang màu vàng và nâu đen khi hạt già (5 - 6 ngày).

- Đã phân lập được 4 chủng nấm *Trichoderma* để khảo nghiệm khả năng ức chế và đối kháng với nấm bệnh *S. rolfsii*, trong đó có 3 chủng có hiệu quả ức chế cao và 1 chủng có khả năng ức chế yếu. Thời gian hình thành hạch nấm khi có mặt của nấm *Trichoderma* kéo dài hơn từ 5 - 6 ngày so với đối chứng (4 ngày)

- Bốn chủng nấm *Trichoderma* (*Tri 1*, *Tri 2*, *Tri 3*, *Tri 4*) có khả năng ức chế giảm số lượng hạch nấm hình thành 0,00 - 4,51 hạch nấm/cm<sup>2</sup> tản nấm so với đối chứng (9,11 hạch nấm/cm<sup>2</sup> tản nấm). Trong đó đáng chú ý chủng *Tri 2* có khả năng ức chế 100% sự hình thành hạch nấm *S.rolfsii*.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kolte S.J., *Annual oilseed crops in soilborne diseases of tropical crops*. RJ Hillocks and JM Waller (eds) Soilborne Diseases of Tropical Crops, CAB International, 253-276, (1997).
2. KoKalis-Burelle N., *Compendium of Peanut Diseases (Disease Compendium Series)* Amer Phytopathological Society, (1997).
3. Nguyễn Văn Đĩnh và cs, *Giáo trình biện pháp sinh học bảo vệ thực vật*, Nxb. Nông nghiệp Hà Nội, 128-143, (2007).
4. Nguyễn Lâm Dũng, Phạm Thị Trân Châu, Nguyễn Thanh Hiền, Lê Đình Lương, Đoàn Văn Mượu, Phạm Văn Ty, *Một số phương pháp nghiên cứu vi sinh vật học*, tập III, Nxb Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội, (1978).
5. Lester W.B., Timothy E.K., Len T., Phan Thúy Hiền, *Cẩm nang chẩn đoán bệnh cây ở Việt Nam*, Trung tâm nghiên cứu Nông nghiệp quốc tế Australia, (2009).
6. Elad Y, Chet I, Henis Y., *A selective medium for improving qualitative isolation of Trichoderma spp. from soil*, *Phytoparasitica* 9: (1981), 59-67.
7. Đặng Vũ Hồng Miên, *Bảng phân loại các loài nấm mốc thường gặp*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, (2009).





## CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẠT NANO TiN/TiO<sub>2</sub> CÓ CẤU TRÚC LÕI/VỎ NHẪM TĂNG CƯỜNG SỰ HẤP PHỤ BỀ MẶT CÁC PHÂN TỬ AXÍT 4-MERCAPTOBENZOIC

NGUYỄN HOÀI HUỆ<sup>1</sup>, LÊ THỊ THANH HƯƠNG<sup>1</sup>,  
NGUYỄN THỊ HUYỀN<sup>1</sup>, LÊ THỊ NGỌC LOAN<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Cao học Vật lý chất rắn, Khóa 19 Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Khoa Vật lý, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

*Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo cấu trúc lõi-vỏ TiN/TiO<sub>2</sub> nhằm tăng cường sự hấp phụ của phân tử axit 4-MBA trên bề mặt của vật liệu. Bằng cách oxy hóa vật liệu hạt nano TiN trong môi trường không khí ở các nhiệt độ từ 300 đến 400°C, cấu trúc lõi-vỏ TiN/TiO<sub>2</sub> được hình thành với chiều dày lớp vỏ TiO<sub>2</sub> có thể thay đổi được. Kết quả cho thấy các phân tử 4-MBA hấp phụ tăng với sự tăng của bề dày lớp vỏ TiO<sub>2</sub>. Đặc biệt, các phân tử 4-MBA hấp phụ tốt hơn trên bề mặt của vật liệu cấu trúc lõi-vỏ so với vật liệu nguồn TiN và vật liệu hạt nano TiO<sub>2</sub> P25 thương mại. Sự khác biệt này có thể do lớp tiếp xúc kim loại/ bán dẫn TiN/TiO<sub>2</sub> gây nên sự thay đổi điện tích bề mặt của vật liệu, qua đó ảnh hưởng đến tương tác với các phân tử 4-MBA.*

**Từ khóa:** Cấu trúc lõi - vỏ TiN/TiO<sub>2</sub>, hấp phụ bề mặt, 4-MBA.

### ABSTRACT

#### **A synthesis of TiN/TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructure for enhanced surface adsorption of 4-mercaptobenzoic acid molecules**

*This work presents an approach to fabricate core-shell TiN/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the enhancement of the adsorption of 4-mercaptobenzoic acid molecules on the particle surface. The core-shell nanostructured was fabricated by oxidizing TiN nanoparticles in air at temperatures in the range of 300-400°C. By varying the oxidation temperature, the thickness of the TiO<sub>2</sub> shell layer can be tailored. The results show that the adsorption of 4-MBA molecules increases with increasing the thickness of the shell layer. Especially, the adsorption is higher on the core-shell particles than the initial TiN and the commercial TiO<sub>2</sub> P25 nanoparticles. This could be due to the influence of the metal/semiconductor (TiN/TiO<sub>2</sub>) contact that causes the surface charge distribution, which consequently affects the adsorption of the 4-MBA molecules.*

**Keywords:** TiN/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles, surface adsorption, 4-MBA.

### 1. Giới thiệu

Biến tính bề mặt vật liệu nano là một trong những phương pháp phổ biến nhằm thay đổi và điều khiển, qua đó cải thiện tính chất của vật liệu cho phù hợp với các ứng dụng cụ thể [1-3]. Đặc biệt, việc sử dụng các phân tử hữu cơ trong biến tính bề mặt ngày nay được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như xúc tác, cảm biến và phân tích [1, 2, 4]. Sự có mặt của các phân tử hữu

\*Email: lethingocloan@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 24/4/2018; Ngày nhận đăng: 10/6/2018

cơ có tác dụng làm thúc đẩy quá trình dịch chuyển của điện tích tại lớp tiếp xúc, qua đó thay đổi điện tích trên bề mặt vật liệu, hệ quả là làm thay đổi các quá trình phản ứng oxy hóa/ khử xảy ra trên bề mặt [5]. Ngoài ra, sự hấp phụ của các phân tử hữu cơ trên bề mặt còn có tác dụng làm tăng độ nhạy của các phép đo [1]. Đây là một trong những phương pháp thường được sử dụng trong các phép đo nhằm phát hiện các chất có nồng độ rất bé, đặc biệt là trong phương pháp dùng phổ Raman tăng cường sử dụng hiệu ứng plasmon (gọi tắt là SERS) [2, 6, 7].

Do có tính chất plasmon nổi trội, các vật liệu kim loại quý như vàng (Au) và bạc (Ag) thường được sử dụng lĩnh vực SERS [8]. Nhược điểm lớn nhất của các vật liệu này là giá thành cao, làm hạn chế khả năng ứng dụng vào thực tế. Do vậy, các nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc tìm kiếm các vật liệu có tính chất plasmon mới có giá thành thấp hơn. Titan nitrua (TiN) hiện nay được xem là một trong những vật liệu có tính chất plasmon tốt có khả năng thay thế các vật liệu kim loại quý trong lĩnh vực [9, 10]. Gần đây, nhóm Aizawa đã nghiên cứu biến tính bề mặt vật liệu TiN bằng phương pháp cấy ion nhôm, clo và cacbon nhằm giảm khả năng bị oxy hóa của TiN và tăng khả năng chống bào mòn [11]. Bề mặt hạt nano TiN cũng được nghiên cứu gắn các phân tử hữu cơ nhằm ứng dụng trong cảm biến sinh học [12]. Các nghiên cứu trên vật liệu TiN kết hợp với việc biến tính bề mặt nhằm tăng cường tính chất plasmon của vật liệu đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu hiện nay [13].

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu sự hấp phụ của các phân tử axit 4-mercaptobenzoic (4-MBA) lên các hạt nano TiN/TiO<sub>2</sub> có cấu trúc lõi-vỏ. Cấu trúc này được chế tạo bằng cách oxy hóa bột nano TiN trong môi trường không khí. Bằng cách thay đổi nhiệt độ của quá trình oxy hóa, bề dày lớp vỏ TiO<sub>2</sub> có thể được điều khiển, qua đó làm thay đổi sự hấp phụ của các phân tử 4-MBA. Kết quả cho thấy, sự hấp phụ của các phân tử 4-MBA tăng dần theo chiều dày của lớp vỏ TiO<sub>2</sub>. Đặc biệt, sự hấp phụ trên vật liệu có cấu trúc lõi-vỏ xảy ra tốt hơn so với vật liệu TiO<sub>2</sub> tinh khiết. Điều này cho thấy sự ảnh hưởng của lớp tiếp xúc TiN/TiO<sub>2</sub>.

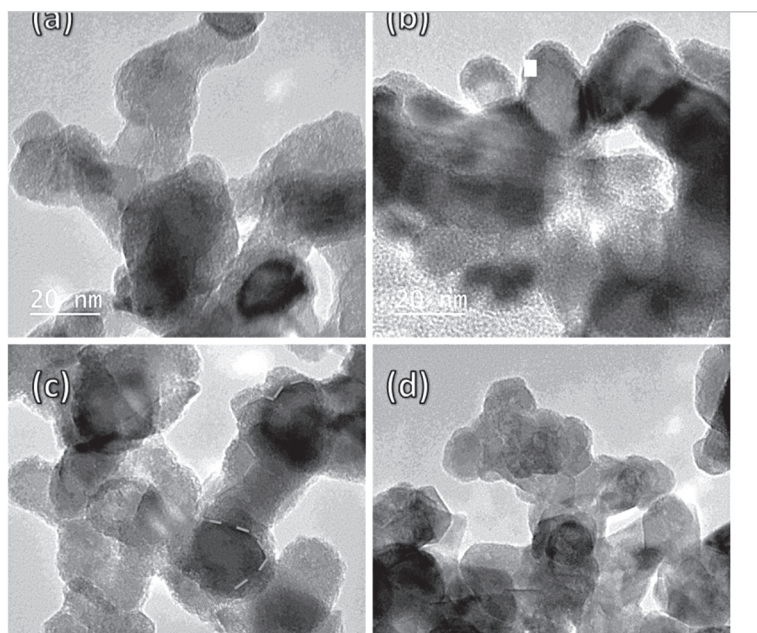
## 2. Thực nghiệm

*Chế tạo vật liệu TiN/TiO<sub>2</sub> có cấu trúc lõi-vỏ.* Cấu trúc lõi-vỏ TiN/TiO<sub>2</sub> được chế tạo bằng phương pháp oxy hóa nhiệt vật liệu TiN. Trong mỗi thí nghiệm, 40 mg bột TiN được nung từ nhiệt độ phòng với tốc độ gia nhiệt 50 độ/ phút lên nhiệt độ oxy hóa (300°C, 350°C và 400°C) và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 2 giờ. Sau quá trình oxy hóa, vật liệu được làm nguội trong môi trường không khí đến nhiệt độ phòng. Cấu trúc lõi-vỏ của vật liệu sau khi oxy hóa được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) sử dụng máy hiển vi điện tử JEOL JEM1400. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng máy PANalytical X-pert Pro với bước sóng tia X kích thích 0,154 nm.

*Gắn các phân tử 4-MBA lên trên vật liệu TiN/TiO<sub>2</sub>.* Sau khi được oxy hóa, vật liệu TiN/TiO<sub>2</sub> được phân tán vào trong 20 ml dung dịch ethanol có chứa 2 mol 4-MBA và được khuấy đều sử dụng máy khuấy từ trong thời gian 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được quay li tâm với tốc độ 3000 vòng/phút trong thời gian 20 phút để tách các hạt nano. Phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR) của vật liệu được đo sử dụng máy IRAffinity-1S Shimadzu.

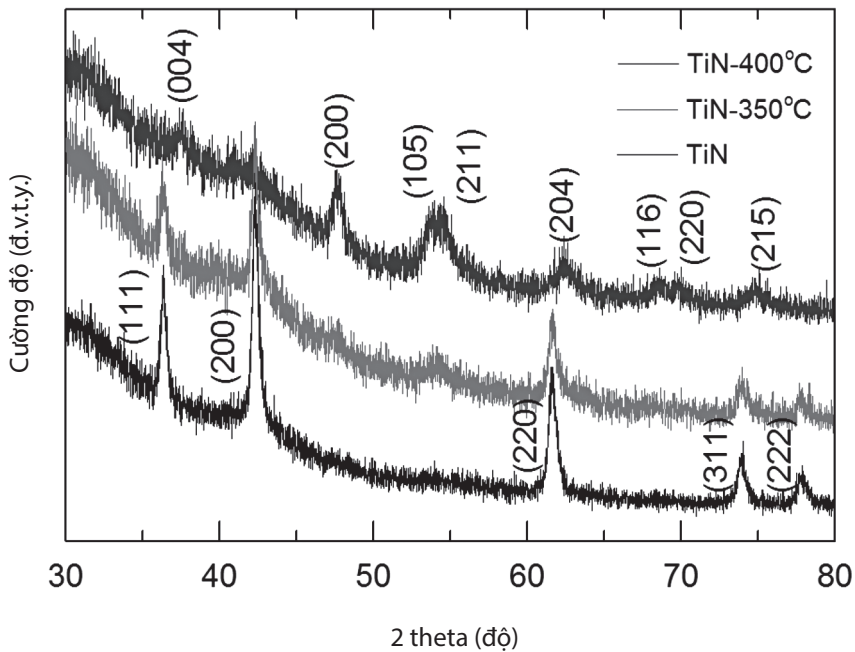
### 3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 mô tả ảnh TEM của vật liệu nguồn TiN trước (Hình 1a) và sau khi ủ trong không khí ở các nhiệt độ khác nhau (Hình 1b-d) trong thời gian 2 giờ. Kết quả cho thấy sự hình thành lớp vỏ  $\text{TiO}_2$  với bề dày khoảng 2 nm bao bọc xung quanh các hạt TiN sau khi ủ ở  $300^\circ\text{C}$ . Bề dày lớp màng  $\text{TiO}_2$  tăng dần khi tăng nhiệt độ ủ lên  $350^\circ\text{C}$ . Ở nhiệt độ  $400^\circ\text{C}$ , phần lớn vật liệu TiN đã bị ôxy hóa thành  $\text{TiO}_2$ . Điều này được minh chứng bởi kết quả khảo sát phổ nhiễu xạ tia X được trình bày trong Hình 2.



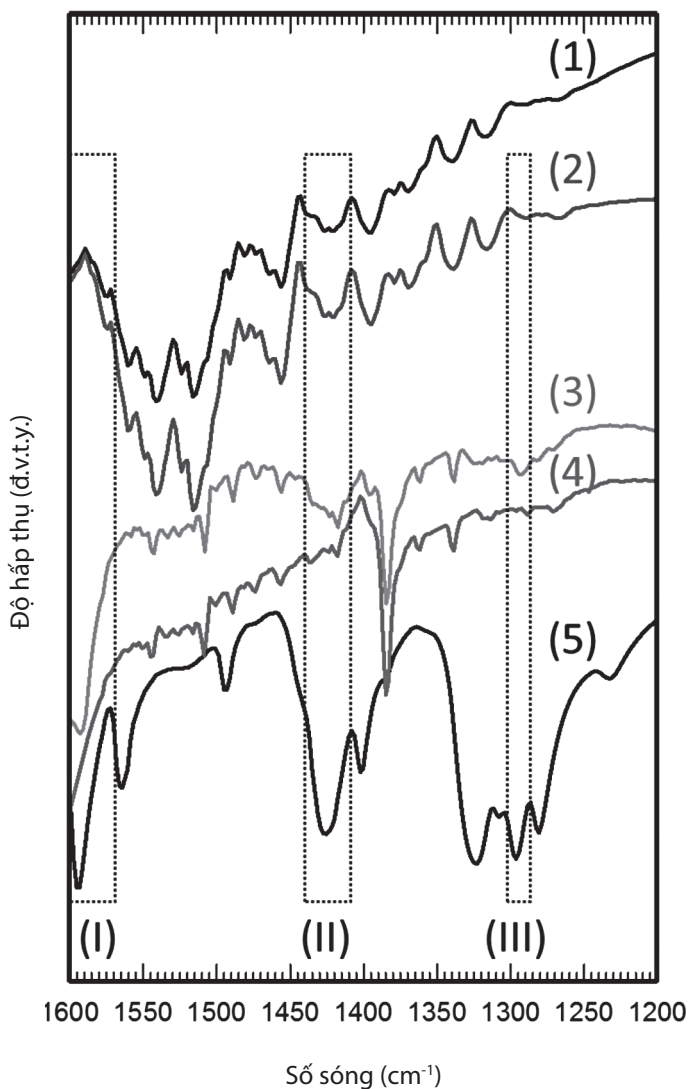
**Hình 1.** Ảnh TEM của bột TiN nguồn (a) và bột TiN được ủ trong không khí trong 2 giờ ở các nhiệt độ khác nhau:  $300^\circ\text{C}$  (b),  $350^\circ\text{C}$  (c) và  $400^\circ\text{C}$  (d).

Hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiN nguồn và vật liệu TiN sau khi ôxy hóa ở nhiệt độ  $350$  và  $400^\circ\text{C}$  trong thời gian 2 giờ. Kết quả đo cho thấy cấu trúc lập phương của vật liệu TiN với các đỉnh nhiễu xạ tại các góc  $2\theta$  có giá trị  $36,8^\circ$ ,  $42,9^\circ$ ,  $62,2^\circ$ ,  $74,5^\circ$  và  $78,5^\circ$ , tương ứng với ảnh nhiễu xạ của các mặt phẳng tinh thể (111), (200), (220), (311) và (222) [14]. Sau khi ôxy hóa ở nhiệt độ  $350^\circ\text{C}$ , cường độ các đỉnh nhiễu xạ của TiN giảm mạnh, đồng thời bắt đầu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu  $\text{TiO}_2$  ở pha anatase tại các vị trí góc  $2\theta$  có giá trị  $47,78^\circ$ ,  $53,7^\circ$  và  $54,5^\circ$  tương ứng với các mặt phẳng (200), (105) và (211). Điều này minh chứng cho cấu trúc lõi/vỏ TiN/ $\text{TiO}_2$  quan sát được trên ảnh TEM trình bày trên Hình 1. Sau khi ủ ở  $400^\circ\text{C}$ , các đỉnh nhiễu xạ của TiN hầu như biến mất hoàn toàn. Thay vào đó, các đỉnh nhiễu xạ quan sát được đều là các đỉnh đặc trưng của vật liệu  $\text{TiO}_2$  ở pha anatase [15]. Kết quả này chứng tỏ vật liệu TiN đã bị ôxy hóa đáng kể thành  $\text{TiO}_2$ .



**Hình 2.** Ảnh nhiễu xạ tia X của bột TiN nguồn, bột TiN ủ trong không khí ở nhiệt độ 350 °C và 400 °C trong 2 giờ

Hình 3 trình bày phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của các vật liệu TiN và TiN@TiO<sub>2</sub> sau khi được gắn lên các phân tử 4-MBA, được vẽ trong vùng số sóng từ 1200 đến 1600 cm<sup>-1</sup>, tương ứng với vùng phổ gồm các đỉnh hấp thụ đặc trưng của vật liệu 4-MBA (Phổ 6). Kết quả cho thấy, trên vật liệu TiN ban đầu, chỉ một phần nhỏ tín hiệu của 4-MBA thu được trong vùng số sóng giữa 1400 và 1450 cm<sup>-1</sup> (ký hiệu Vùng II trên hình vẽ). Cần nói thêm rằng vùng hấp thụ này không được quan sát thấy đối với phổ FTIR của vật liệu TiN ban đầu khi không gắn các phân tử 4-MBA. Sự hấp phụ các phân tử 4-MBA diễn ra tương tự đối với vật liệu TiN được ôxy hóa ở 350°C (Phổ 2), với đỉnh hấp thụ FTIR chủ yếu trong Vùng II. So với phổ FTIR của vật liệu TiN ban đầu, hình dạng phổ FTIR của vật liệu được ôxy hóa ở nhiệt độ 350°C không có sự thay đổi nhiều, chứng tỏ tín hiệu của TiN vẫn chiếm ưu thế. Điều này phù hợp với kết quả quan sát được từ ảnh TEM trình bày ở Hình 1, cho thấy chỉ một lớp mỏng TiO<sub>2</sub> được hình thành. Đối với mẫu ôxy hóa ở nhiệt độ 400°C (Phổ 3), tín hiệu của 4-MBA còn được tìm thấy ở Vùng I (số sóng gần 1600 cm<sup>-1</sup>) và Vùng III (số sóng gần 1300 cm<sup>-1</sup>). Những sự hấp thụ này có thể nhìn thấy bằng cách so sánh phổ FTIR giữa mẫu có và không có gắn các phân tử 4-MBA (Phổ 3 và Phổ 5). Như vậy, kết quả cho thấy quá trình ôxy hóa tạo lớp vỏ TiO<sub>2</sub> bao bọc TiN đã tăng cường sự hấp phụ các phân tử 4-MBA trên bề mặt. Đặc biệt, các tín hiệu của 4-MBA không được quan sát thấy trên vật liệu nano TiO<sub>2</sub> P25 (Phổ 4). Điều này cho thấy vai trò của cấu trúc lõi-vỏ trong việc hấp phụ các phân tử 4-MBA trên bề mặt vật liệu.



**Hình 3.** Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của các vật liệu TiN được ủ trong không khí ở các nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ trước khi gắn các phân tử 4-MBA: vật liệu TiN nguồn (1), TiN ủ ở 350°C (2) và 400°C (3). Phổ (4) mô tả phổ FTIR của vật liệu TiO<sub>2</sub> P25 được gắn các phân tử 4-MBA dưới cùng điều kiện thực nghiệm, phổ (5) mô tả phổ FTIR của vật liệu TiN ủ ở 400°C không gắn các phân tử 4-MBA và phổ (6) mô tả hấp thụ của các phân tử 4-MBA.

Sự hấp phụ của các phân tử 4-MBA đã xảy ra trên bề mặt của các hạt nano TiN@TiO<sub>2</sub> mà không xảy ra trên bề mặt vật liệu TiO<sub>2</sub> trong cùng điều kiện khảo sát. Theo chúng tôi, kết quả này là do ảnh hưởng của lớp tiếp xúc kim loại/bán dẫn TiN/TiO<sub>2</sub>. Lớp tiếp xúc này có tác dụng thúc đẩy sự dịch chuyển điện tích giữa TiN và TiO<sub>2</sub>, kết quả là làm thay đổi mật độ điện tích trên bề mặt vật liệu. Điều này có ảnh hưởng đến tương tác giữa các phân tử hữu cơ 4-MBA và các hạt TiN@TiO<sub>2</sub>.

#### 4. Kết luận

Bằng cách ôxy hóa vật liệu bột nano TiN trong môi trường không khí, chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo cấu trúc lõi-vỏ TiN/TiO<sub>2</sub> có bề dày lớp vỏ có thể thay đổi bằng cách thay đổi nhiệt độ của quá trình ôxy hóa. Kết quả nghiên cứu sự hấp phụ của các phân tử axit 4-MBA trên vật liệu được tổng hợp cho thấy cấu trúc lõi-vỏ TiN/TiO<sub>2</sub> có khả năng hấp phụ tốt hơn so với vật liệu TiN ban đầu và vật liệu TiO<sub>2</sub> P25 thương mại. Sự khác biệt này có thể do lớp tiếp xúc kim loại/bán dẫn TiN/TiO<sub>2</sub> gây nên sự thay đổi điện tích bề mặt của vật liệu, qua đó ảnh hưởng đến tương tác với các phân tử 4-MBA.

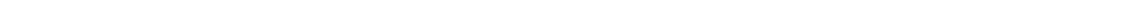
#### Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Quy Nhơn đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này, thông qua đề tài nghiên cứu khoa học số T2016.511.17, năm 2016.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L.A. Pinnaduwege, V. Boiadjiev, J.E. Hawk, T. Thundat, *Sensitive detection of plastic explosives with self-assembled monolayer-coated microcantilevers*, Applied Physics Letters, 83, 1471-1473, (2003).
2. C.J. Orendorff, A. Gole, T.K. Sau, M.C. J., *Surface-enhanced Raman spectroscopy of self-assembled monolayers- sandwich architecture and nanoparticle shape dependence*, Analytical Chemistry, 77, 3261-3266, (2005).
3. M.-A. Neouze, U. Schubert, *Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands*, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 139, 183-195, (2008).
4. Y. Chen, Y. Xianyu, X. Jiang, *Surface modification of gold nanoparticles with small molecules for biochemical analysis*, Accounts of Chemical Research, 50, 310-319, (2017).
5. L. Yang, X. Jiang, W. Ruan, J. Yang, B. Zhao, W. Xu, J.R. Lombardi, *Charge-transfer-induced surface-enhanced Raman scattering on Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposites*, Journal Physical Chemistry C, 113, 16226-16231, (2009).
6. Y. Wang, Z. Sun, H. Hu, S. Jing, B. Zhao, W. Xu, C. Zhao, J.R. Lombardi, *Raman scattering study of molecules adsorbed on ZnS nanocrystals*, Journal of Raman Spectroscopy, 38, 34-38, (2007).
7. L. Yang, X. Jiang, W. Ruan, B. Zhao, W. Xu, J.R. Lombardi, *Adsorption study of 4-MBA on TiO<sub>2</sub> nanoparticles by surface-enhanced Raman spectroscopy*, Journal of Raman Spectroscopy, 40, 2004-2008, (2009).
8. X.M. Qian, S.M. Nie, *Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications*, Chemical Society Reviews, 37, 912-920., (2008)
9. G.V. Naik, J.L. Schroeder, X. Ni, A.V. Kildishev, T.D. Sands, A. Boltasseva, *Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths*, Optical Materials Express, 2, 478-489, (2012).
10. S. Ishii, R.P. Sugavaneshwar, T. Nagao, *Titanium nitride nanoparticles as plasmonic solar heat transducers*, The Journal of Physical Chemistry C, 120, 2343-2348, (2016).
11. Cheng, G., Luo, J., Qian, J., Miao, J., *Surface modification of nano-TiN by using silane coupling agent*, Mater Sci-Pol 32: 214, (2014).

12. P. Saengdee, W. Chaisriratanakul, W. Bunjongpru, W. Sripumkhai, A. Srisuwan, W. Jeamsaksiri, C. Hruanun, A. Poyai and C. Promptmas, *Surface modification of silicon dioxide, silicon nitride and titanium oxynitride for lactate dehydrogenase immobilization*, Biosensors and Bioelectronics, 67, 134-138, (2014).
13. Wei, H., Wu, M., Dong, Z., Chen, Y., Bu, J., Lin, J., Yu, Y., Wei, Y., Cuia, Y., and Wanga, R., *Structure and SERS properties, and also be valuable for improving SERS performance of TiN thin film substrate*, J. Raman Spectrosc., 48, 578-585, (2017).
14. B. Yoo, K.-J. Kim, Y.H. Kim, K. Kim, M.J. Ko, W.M. Kim, N.-G. Park, *Titanium nitride thin film as a novel charge collector in TCO-less dye-sensitized solar cell*, Journal of Materials Chemistry, 21 3077-3084, (2011).
15. M. Hussain, M. Ahmad, A. Nisar, H. Sun, S. Karim, M. Khan, S. D. Khan, M. Iqbal, S. Z. Hussain, *Enhanced photocatalytic and electrochemical properties of Au nanoparticles supported TiO<sub>2</sub> microspheres*, New Journal of Chemistry, 38, 1424-1432, (2014).





## A NEW METHOD FOR THREE-MODE FACTOR ANALYSIS

LAM THI THANH TAM

Mathematics Department, Quy Nhon University  
E-mail: lamthithanhtam@qnu.edu.vn

### ABSTRACT

*In this paper, we introduce a new method for three-mode factor analysis, in which the common part is modelled by Tucker3 and the unique variances are presented as a diagonal matrix. In our method, the unique variances are estimated by Minimum Rank Factor Analysis; the factors can be rotated to simple structure by using Joint Orthomax rotation. We present a three-step algorithm to estimate the Tucker3 part. Also, we fit our model to datasets in the literature and compare to the Parafac solutions.*

**Keywords:** Three-mode data, factor analysis, Parafac, Tucker3, Minimum Rank Factor Analysis.

### TÓM TẮT

#### Một phương pháp mới cho phân tích nhân tố ba chiều

*Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu một phương pháp mới cho phân tích nhân tố nhiều chiều dựa trên cơ sở của mô hình Tucker3. Chúng tôi sẽ ước lượng các phương sai riêng bằng phương pháp phân tích nhân tố hạng nhỏ nhất. Các nhân tố sẽ có cấu trúc khá đơn giản bằng cách sử dụng phép quay Joint Orthomax. Chúng tôi sẽ đưa ra một thuật toán ba bước để ước lượng phần chung của mô hình. Đồng thời, mô hình này được minh họa bằng cách áp dụng cho một số tập dữ liệu. Các kết quả nhận được sẽ được so sánh với các kết quả phân tích trên cùng tập dữ liệu đối với mô hình dựa trên Parafac.*

**Từ khóa:** Three-mode data, factor analysis, Parafac, Tucker3, Minimum Rank Factor Analysis.

## 1 Introduction

In 1970, Parafac model was independently introduced by [4] and [6]. This model is given by

$$\mathbf{X}_{(N \times JK)} = \mathbf{F}(\mathbf{C} \odot \mathbf{B})^T + \mathbf{E}_{(N \times JK)}, \quad (1.1)$$

where  $\mathbf{C} \odot \mathbf{B} = [\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{b}_1 | \dots | \mathbf{c}_R \otimes \mathbf{b}_R]$  is the (column-wise) Khatri-Rao product, and contains Kronecker products between the corresponding pairs of columns of  $\mathbf{C}$  and  $\mathbf{B}$ . The covariance model corresponding to (1.1) is given by

$$\mathbf{\Sigma} = (\mathbf{C} \odot \mathbf{B}) \mathbf{\Phi} (\mathbf{C} \odot \mathbf{B})^T + \mathbf{U}. \quad (1.2)$$

---

\*Email: lamthithanhtam@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 21/3/2018; Ngày nhận đăng: 25/6/2018

For model (1.2), [13] proposed an estimation procedure and a novel algorithm to fit that model.

In this paper, we propose a new approach to three-mode factor analysis that is based on the Tucker3 model in [15]. Unlike Parafac model, in the Tucker3 model, each mode of the data may have a different number of components, and all their interaction strengths are included as entries  $g_{rpq}$  of the so-called *core array*. Suppose that we have  $R$  components for the  $N$  observations,  $P$  components for the  $J$  variables, and  $Q$  components for the  $K$  conditions. The Tucker3 model can be written in the form

$$\mathbf{X}_{(N \times JK)} = \mathbf{F} \mathbf{G} (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T + \mathbf{E}_{(N \times JK)}, \quad (1.3)$$

where the matrix  $\mathbf{G}$  ( $R \times PQ$ ) is of interaction strengths as follows

$$\mathbf{G} = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} g_{111} & \cdots & g_{1P1} & \cdots & g_{11Q} & \cdots & g_{1PQ} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ g_{R11} & \cdots & g_{RP1} & \cdots & g_{R1Q} & \cdots & g_{RPQ} \end{array} \right]. \quad (1.4)$$

It is well known that the three-mode Tucker3 model is not unique. All of  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{C}$ , and  $\mathbf{B}$  can be rotated, with inverse transformations applied to the interaction strengths in  $\mathbf{G}$ , without affecting the model part  $\mathbf{F} \mathbf{G} (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T$ . The covariance model corresponding to (1.3) is determined as

$$\mathbf{\Sigma} = (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \mathbf{G}^T \mathbf{\Phi} \mathbf{G} (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T + \mathbf{U}, \quad (1.5)$$

where  $\mathbf{C}$  is a  $K \times Q$  matrix containing the  $Q$  method components as columns,  $\mathbf{B}$  is a  $J \times P$  matrix containing the  $P$  variable components as columns,  $\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}$  is the Kronecker product of  $\mathbf{C}$  and  $\mathbf{B}$ .

For simplicity, one considers  $\mathbf{\Psi} = \mathbf{G}^T \mathbf{\Phi} \mathbf{G}$  as a factor covariance matrix. For the case of diagonal  $\mathbf{\Psi}$ , (1.5) can be rewritten as  $\mathbf{\Sigma} = (\mathbf{C} \mathbf{C}^T \otimes \mathbf{B} \mathbf{B}^T) + \mathbf{U}$  and the latter is known as the direct product model; see [3,16]. In this model,  $\mathbf{C} \mathbf{C}^T$  and  $\mathbf{B} \mathbf{B}^T$  may be seen as covariance matrices corresponding to methods and variables, respectively.

Fitting the covariance model (1.5) can be done by directly fitting the component model (1.3) to the data. Alternating least squares algorithms minimizing the sum-of-squares of  $\mathbf{E}_{(N \times JK)}$  can be found in [8,10]. Contrary to the confirmatory factor analysis approach, convergence problems do not often occur. One may also fit the covariance model (1.5) by an algorithm for nonlinear optimization. For example, [1,2] propose to use a Gauss-Newton algorithm. For an overview of three-mode component and factor models based on [15], we refer to [11]. For an accessible introduction to three-mode component analysis, we refer to [9].

The rest of this paper is organized as follows. In Section 2, we provide an estimation procedure to fit model (1.5) such that  $\mathbf{\Sigma} - \mathbf{U}$  is a covariance matrix. The percentage of explained common variance is then computed by employing the procedure. In the next two sections, we apply model (1.5) to datasets in the literature. Finally we close the paper by some discussions in Section 5.

## 2 Estimation Procedure

In this section, we present our estimation procedure for the Tucker3 covariance model (1.5). After having computed the data covariance matrix  $\Sigma$ , the steps of our estimation procedure for model (1.5) are as follows.

*Step 1.* Use the MRFA algorithm of [14] to estimate  $\mathbf{U}$ . This implies that  $\mathbf{U}$  is nonnegative,  $\Sigma - \mathbf{U}$  is a covariance matrix, and the trace of  $\Sigma - \mathbf{L} - \mathbf{U}$  is minimal, where  $\mathbf{L}$  is a best rank- $PQ$  approximation of  $\Sigma - \mathbf{U}$ .

*Step 2.* Compute the eigendecomposition  $\Sigma - \mathbf{U} = \mathbf{V} \mathbf{S} \mathbf{V}^T$ , with  $\mathbf{V}$  having orthonormal columns, and  $\mathbf{S}$  the diagonal matrix containing the eigenvalues in decreasing order. This is also the singular value decomposition of  $\Sigma - \mathbf{U}$ . Let  $\mathbf{P} = \mathbf{V} \mathbf{S}^{1/2}$ , which implies  $\Sigma - \mathbf{U} = \mathbf{P} \mathbf{P}^T$ .

*Step 3.* Fit the Tucker3 model as  $\mathbf{P} \approx (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \mathbf{G}^T \mathbf{T}^T$  by using the alternating least squares algorithm of [10] with the number of components in each mode respectively  $R, P, Q$ . Matrix  $\mathbf{P}$  ( $JK \times JK$ ) is the matricized  $K \times J \times JK$  array,  $\mathbf{G}$  ( $R \times PQ$ ) is the matricized  $R \times P \times Q$  core array, and  $\mathbf{T}$  is a  $JK \times R$  matrix satisfying  $\mathbf{T}^T \mathbf{T} = \mathbf{I}_R$ . The columns of  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ , and  $\mathbf{T}$  are scaled such that they have length 1. We obtain  $\Sigma - \mathbf{U} \approx (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \Psi (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T$ , where  $\Psi = \mathbf{G}^T \mathbf{T}^T \mathbf{T} \mathbf{G} = \mathbf{G}^T \mathbf{G}$  is an *interaction matrix* of the factors in the second and third modes. We set  $R = PQ$  not to constrain the rank of  $\Psi$ . We use Joint Orthomax rotation of [7] to rotate the Tucker3 solution to simple structure in  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ , and in the core  $\mathbf{G}$ . We use the standard weights specified in [7]. We evaluate the Tucker3 fit as

$$100 - 100 \cdot \frac{\text{ssq}(\mathbf{P} - (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \mathbf{G}^T \mathbf{T}^T)}{\text{ssq}(\mathbf{P})}, \quad (2.1)$$

which is the percentage of the sum-of-squares of  $\mathbf{P}$  that is fitted by  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \mathbf{G}^T \mathbf{T}^T$ . In the alternating least squares algorithm,  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \mathbf{G}^T \mathbf{T}^T$  is the regression of  $\mathbf{P}$  on  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \mathbf{G}^T$ . Since the regression and the residual are orthogonal, it follows that (2.1) is equal to

$$100 \cdot \text{ssq}((\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \mathbf{G}^T \mathbf{T}^T) / \text{ssq}(\mathbf{P}).$$

Since we were not able to construct an algorithm for the simultaneous estimation of  $\mathbf{U}$  and  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\Psi$  under the restriction that  $\Sigma - \mathbf{U}$  is a covariance matrix, we instead estimate  $\mathbf{U}$  and  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\Psi$  sequentially. First, we estimate  $\mathbf{U}$  by MRFA based on a rank- $PQ$  factor model for  $\Sigma - \mathbf{U}$ . For fitting  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \Psi (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T$  to  $\Sigma - \mathbf{U}$ , we have chosen to fit Tucker3 to  $\mathbf{P}$  with  $\Sigma - \mathbf{U} = \mathbf{P} \mathbf{P}^T$ . We run the algorithm of Tucker3 that is programmed by Henk A. L. Kiers 10 times for random starting with convergence criterion  $1e - 9$  and keep the solution with the highest fit percentage. The percentage of explained common variance in the Tucker3 covariance model is given by (2.1), which can be written as

$$100 \cdot \frac{\text{trace}((\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \Psi (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T)}{\text{trace}(\Sigma - \mathbf{U})}. \quad (2.2)$$

To obtain a percentage of explained common variance for each variable-condition combination separately, we proceed as follows. Contrary to the two-mode case of MRFA, it may happen that some diagonal entry of  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \Psi (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T$  is larger than the corresponding communality

on the diagonal of  $\Sigma - \mathbf{U}$ . Because of this, we formulate the explained common variance per variable-condition combination analogous to (2.1) rather than to (2.2). A particular variable-condition corresponds to a row of  $\mathbf{P} - (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\mathbf{G}^T\mathbf{T}^T$ . Let row  $m$  of this matrix be denoted as  $\mathbf{q}_m^T$ . Then we define the corresponding percentage of explained common variance as

$$100 - 100 \cdot \frac{\text{ssq}(\mathbf{q}_m^T)}{(\Sigma - \mathbf{U})_{mm}}, \quad (2.3)$$

where  $(\Sigma - \mathbf{U})_{mm}$  is the corresponding communality. It is well-known that  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\Psi$  is also the covariance matrix between the variables and factors. This matrix is used to interpret the factors.

### 3 Application I

In this section, we apply our model to the data set taken from [5]. The correlation matrix of the job behavior ratings is reproduced in Table 1. The data set is obtained from  $N = 149$  subjects with  $J = 3$  traits assessed by  $K = 3$  methods. The three traits are: Getting along with others (G), Dedication (D), and Ability to Apply Learning (L). And the three methods are: Peer Nominations (PN), Peer Checklist ratings (PC), and Supervisor Checklist ratings (SC).

In Section 3.1 we fit the three-mode Parafac factor model of [13] to the data set. In Section 3.2 we fit our three-mode Tucker3 factor model (1.5) to the data set and compare the results to those in section 3.1.

Table 1: Correlations of three traits Getting along with others (G), Dedication (D), and Ability to Apply Learning (L) measured by three methods Peer Nominations (PN), Peer Checklist ratings (PC), and Supervisor Checklist ratings (SC).

	PN			PC			SC		
	G	D	L	G	D	L	G	D	L
G	1	0.524	0.241	0.071	0.022	0.076	0.136	-0.028	-0.054
D	0.524	1	0.403	0.102	0.096	0.102	0.132	0.168	0.162
L	0.241	0.403	1	-0.018	0.018	0.100	0.061	0.135	0.252
G	0.071	0.102	-0.018	1	0.435	0.342	0.243	0.093	0.053
D	0.022	0.096	0.018	0.435	1	0.347	0.203	0.209	0.108
L	0.076	0.102	0.100	0.342	0.347	1	0.100	0.042	0.108
G	0.136	0.132	0.061	0.243	0.203	0.100	1	0.461	0.294
D	-0.028	0.168	0.135	0.093	0.209	0.042	0.461	1	0.280
L	-0.054	0.162	0.252	0.053	0.108	0.108	0.294	0.280	1

*Note:* Data taken from [5]

### 3.1 Three-mode Parafac factor analysis solution

Here, we fit the three-mode Parafac factor model of [13] to the data set. Following is the three-mode Parafac factor solution with  $R = 2$  orthogonal factors

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0.64 & 0.74 \\ 0.62 & 0.58 \\ 0.45 & 0.34 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{G} \\ \text{D}, \\ \text{L} \end{matrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.99 & 0.68 \\ 0.59 & -0.64 \\ 0.74 & -0.61 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{PN} \\ \text{PC}, \\ \text{SC} \end{matrix}, \quad (3.1)$$

and the unique variance  $\mathbf{U} = \text{diag}(0.18 \ 0.38 \ 0.59 \ 0.49 \ 0.47 \ 0.67 \ 0.15 \ 0.55 \ 0.68)$ . Matrix  $\mathbf{B}$  is rescaled to have columns of length 1. The percentage of explained common variance is 64.68%, where 38.81% is due to factor 1, and 25.87% is due to factor 2. The percentages of explained common variance for each trait-method combination are given in column 8 of Table 5. They are between 44 and 91 percent, where the percentages of L-PC and L-SC are rather low (44% and 45%). The model has 10 parameters, not counting unique variances.

For interpretation of (3.1) we compute  $(\mathbf{C} \odot \mathbf{B})\Phi$ ; see columns 4 and 5 of Table 2. Factor 1 is a general factor with larger loadings for Peer Nominations (PN) and Supervisor Checklist ratings (SC). Factor 2 represents a contrast between Peer Nominations (PN) and Peer Checklist ratings (PC) and Supervisor Checklist ratings (SC), mostly for Getting along with others (G) and Dedication (D).

The solution with  $R = 3$  orthogonal factors is:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0.63 & 0.79 & 0.61 \\ 0.63 & 0.52 & 0.61 \\ 0.46 & 0.30 & 0.49 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{G} \\ \text{D}, \\ \text{L} \end{matrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1.04 & -0.44 & -0.41 \\ 0.62 & 0.20 & 0.90 \\ 0.61 & 0.97 & -0.17 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{PN} \\ \text{PC}, \\ \text{SC} \end{matrix}, \quad (3.2)$$

and the unique variance  $\mathbf{U} = \text{diag}(0.24 \ 0.36 \ 0.60 \ 0.49 \ 0.47 \ 0.67 \ 0.08 \ 0.56 \ 0.67)$ . Matrix  $\mathbf{B}$  is rescaled to have columns of length 1. The percentage of explained common variance is 82.76%, where 37.60% is due to factor 1, 24.47% is due to factor 2, and 20.69% is due to factor 3. The percentages of explained common variance for each trait-method combination are given in column 10 of Table 5. They are between 59 and 94 percent, where the percentages of L-PC and L-SC are much larger than those in case  $R = 2$ . The model has 15 parameters.

For interpretation of (3.2) we compute  $(\mathbf{C} \odot \mathbf{B})\Phi$ ; see columns 9, 10, 11 of Table 2. Each factor loads high on one method. Factor 1 is a general factor with highest loadings for Peer Nominations (PN). Factor 2 can be interpreted as a combination between Getting along with others (G) and Dedication (D) for Supervisor Checklist ratings (SC). Factor 3 is also a general factor for Peer Checklist ratings (PC).

We also obtain similar matrices  $\mathbf{B}$  in the case of oblique factors with  $R = 2$  and  $R = 3$ . The oblique solutions yield highly correlated factors (0.69 for  $R = 2$  and 0.84 for  $R = 3$ ). This implies that the solutions with oblique factors give less clear interpretation than with orthogonal factors; see Table 2.

Table 2: Values of  $(\mathbf{C} \odot \mathbf{B}) \Phi$  for the estimated Parafac covariance model with  $R = 2$  and  $R = 3$  factors fitted to the MTMM data from [5].

variable	$R = 2$				$R = 3$					
	oblique		orthogonal		oblique			orthogonal		
G-PN	0.33	-0.32	<b>0.64</b>	<b>0.50</b>	0.38	0.14	-0.14	<b>0.65</b>	-0.35	-0.25
D-PN	<b>0.44</b>	-0.12	<b>0.61</b>	<b>0.40</b>	<b>0.46</b>	0.16	0.07	<b>0.65</b>	-0.23	-0.25
L-PN	0.32	-0.05	<b>0.44</b>	0.23	0.28	0.04	0.07	<b>0.47</b>	-0.13	-0.20
G-PC	<b>0.54</b>	<b>0.55</b>	0.37	<b>-0.46</b>	<b>0.59</b>	<b>0.68</b>	0.28	0.38	0.16	<b>0.55</b>
D-PC	<b>0.48</b>	<b>0.46</b>	0.36	-0.37	<b>0.58</b>	<b>0.68</b>	0.25	0.38	0.10	<b>0.55</b>
L-PC	0.32	0.31	0.26	-0.21	<b>0.46</b>	<b>0.54</b>	0.19	0.28	0.06	<b>0.44</b>
G-SC	<b>0.63</b>	<b>0.58</b>	<b>0.47</b>	<b>-0.45</b>	<b>0.54</b>	0.23	<b>0.85</b>	0.37	<b>0.77</b>	-0.10
D-SC	<b>0.57</b>	<b>0.50</b>	<b>0.45</b>	-0.35	0.40	0.15	<b>0.62</b>	0.38	<b>0.51</b>	-0.10
L-SC	0.38	0.33	0.33	-0.21	0.24	0.07	0.39	0.27	0.29	-0.08

Note: Numbers larger than 0.4 are in boldfont.

### 3.2 Three-mode Tucker3 factor analysis solution

Next, we fit our model (1.5) to the data set of [5]. The explained common variances for  $P \in \{1, 2\}$ , and  $Q \in \{2, 3\}$  are given in the following table

Table 3: The explained common variances for  $P \in \{1, 2\}$ , and  $Q \in \{2, 3\}$ .

P	Q	ECV% for Tucker3	ECV% for Parafac with $R = PQ$
1	2	64.41	64.68
2	2	76.11	
1	3	81.69	82.76
2	3	91.56	

Below, we present the solutions with  $P = 1, P = 2, P = Q = 2$ , and  $P = 1, Q = 3$ . And we compare these solutions to CP solutions with  $R = PQ$ . After rotating, the solution with  $P = 1$  and  $Q = 2$  is as follows:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B} &= \begin{pmatrix} 0.68 \\ 0.60 \\ 0.41 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{G} \\ \text{D}, \\ \text{L} \end{matrix}, & \mathbf{C} &= \begin{pmatrix} 0.01 & \mathbf{0.99} \\ \mathbf{0.70} & -0.09 \\ \mathbf{0.71} & 0.06 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{PN} \\ \text{PC}, \\ \text{SC} \end{matrix} \\
 \mathbf{G} &= \begin{pmatrix} \mathbf{-1.29} & -0.14 \\ 0.12 & \mathbf{1.19} \end{pmatrix}, & \mathbf{\Psi} &= \begin{pmatrix} \mathbf{1.68} & 0.33 \\ 0.33 & \mathbf{1.44} \end{pmatrix}. \tag{3.3}
 \end{aligned}$$

The unique variance is:  $\text{diag}(\mathbf{U}) = (0.18 \ 0.38 \ 0.59 \ 0.49 \ 0.47 \ 0.67 \ 0.15 \ 0.55 \ 0.68)$ . The percentage of explained common variance is: 64.41. The percentages of explained common variance for each trait-method combination are given in column 2 of Table 5. They are between 41 and 90 percent,

where the percentages of L-PC and L-SC are rather low (45% and 41%). Since both matrices  $\mathbf{B}$  and  $\mathbf{C}$  are rescaled to have columns of length 1,  $\mathbf{C}$  is very close to the following form

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ * & 0 \\ * & 0 \end{pmatrix},$$

and  $\Psi$  is symmetric, it follows that we obtain 2 parameters from  $\mathbf{B}$ , 1 parameter from  $\mathbf{C}$ , and 3 parameters from  $\Psi$ . Hence, the model has 6 parameters in total.

For interpretation of (3.3) we also compute  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\Psi$ ; see columns 2,3 of Table 4. The solution (3.3) can be interpreted as follows. Only entries on the diagonal of  $\Psi$  are large and each diagonal entry of  $\Psi$  corresponds to a column of  $\mathbf{C} \otimes \mathbf{B} = [\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{B} \mid \mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{B}]$ . Factor 1 is interpreted as a general factor but only for Peer Checklist ratings (PC) and Supervisor Checklist ratings (SC). Factor 2 is also a general factor but only for Peer Nominations (PN). Both factors have smaller loadings for Ability to Apply Learning (L).

Compared to the solution (3.1) using Parafac, matrix  $\mathbf{C}$  in (3.3) has a clearer interpretation than  $\mathbf{C}$  in (3.1). Matrix  $\mathbf{B}$  in (3.3) has only one column which is very similar to the first column of  $\mathbf{B}$  in (3.1). Since the Tucker3 factor model has less parameters than those of the Parafac factor model, solution (3.3) is more parsimonious than solution (3.1).

After rotating, the solution with  $P = 2$  and  $Q = 2$  is as follows:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0.70 & -0.65 \\ 0.60 & 0.35 \\ 0.38 & 0.66 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{G} \\ \text{D}, \\ \text{L} \end{matrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.14 & \mathbf{0.97} \\ \mathbf{0.61} & -0.23 \\ \mathbf{0.78} & 0.00 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{PN} \\ \text{PC}, \\ \text{SC} \end{matrix}$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 0.08 & 0.03 & \mathbf{1.13} & 0.06 \\ \mathbf{-1.33} & 0.00 & -0.12 & -0.10 \\ -0.01 & -0.59 & -0.01 & -0.37 \\ -0.01 & -0.01 & -0.00 & -0.31 \end{pmatrix}, \quad \Psi = \begin{pmatrix} \mathbf{1.79} & 0.00 & 0.26 & 0.14 \\ 0.00 & 0.35 & 0.05 & 0.22 \\ 0.26 & 0.05 & \mathbf{1.30} & 0.08 \\ -0.14 & 0.22 & 0.08 & 0.25 \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

The unique variance is:  $\text{diag}(\mathbf{U}) = (0.30 \ 0.34 \ 0.60 \ 0.50 \ 0.47 \ 0.66 \ 0.00 \ 0.56 \ 0.67)$ . The percentage of explained common variance is: 76.11. The percentages of explained common variance for each trait-method combination are given in column 4 of Table 5. They are between 46 and 98 percent, where the percentage of G-PC is rather low (46%). Since both  $\mathbf{B}$  and  $\mathbf{C}$  are rescaled to have columns of length 1,  $\mathbf{C}$  has one entry that equals to zero, and  $\Psi$  is symmetric with one zero entry, this implies that  $\mathbf{B}$  has 4 parameters,  $\mathbf{C}$  has 3 parameters, and  $\Psi$  has 9 parameters. Hence, the model has 16 parameters in total.

For interpretation of (3.4) we also compute  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\Psi$ ; see columns 4, 5, 6, 7 of Table 4. The solution (3.4) can be interpreted as follows. Only the first and third entries on the diagonal of  $\Psi$  are large and each diagonal entry of  $\Psi$  corresponds to a column of  $\mathbf{C} \otimes \mathbf{B} = [\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{b}_1 \mid \mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{b}_2 \mid \mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{b}_1 \mid \mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{b}_2]$ . This implies that columns  $\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{b}_2$  and  $\mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{b}_2$  play only a minor role in the interpretation. Hence, this solution is interpreted almost the same as the interpretation of the solution (3.3).

After rotating, the result with  $P = 1$  and  $Q = 3$  is:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0.68 \\ 0.60 \\ 0.42 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{G} \\ \text{D}, \\ \text{L} \end{matrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{1.00} & -0.01 & -0.01 \\ 0.01 & 0.01 & \mathbf{1.00} \\ 0.01 & \mathbf{1.00} & -0.01 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{PN} \\ \text{PC}, \\ \text{SC} \end{matrix}$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{1.18} & 0.12 & 0.07 \\ -0.06 & -0.16 & \mathbf{-1.07} \\ -0.11 & \mathbf{-1.13} & -0.18 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Psi} = \begin{pmatrix} \mathbf{1.42} & 0.29 & 0.17 \\ 0.29 & \mathbf{1.33} & 0.40 \\ 0.17 & 0.40 & \mathbf{1.19} \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

The unique variance is:  $\text{diag}(\mathbf{U}) = (0.24 \ 0.36 \ 0.60 \ 0.49 \ 0.47 \ 0.67 \ 0.08 \ 0.56 \ 0.67)$ . The percentage of explained common variance is: 81.69. The explained common variances for all trait-method combinations are given in column 6 of Table 5. They are between 58 and 91 percent. Most trait-method combinations with low percentages of explained common variance in the solutions with  $P = 1, Q = 2$  and  $P = Q = 2$  have much larger percentage of explained common variance in the  $P = 1, Q = 3$  solution. Since both  $\mathbf{B}$  and  $\mathbf{C}$  are rescaled to have columns of length 1,  $\mathbf{C}$  is almost completely fixed, and  $\mathbf{\Psi}$  is symmetric, this follows that we obtain 2 parameters from  $\mathbf{B}$ , and 6 parameters from  $\mathbf{\Psi}$ . Therefore, the model has 8 parameters in total.

For interpretation of (3.5) we also compute  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\mathbf{\Psi}$ ; see columns 8, 9, 10 of Table 4. The solution (3.5) can be interpreted as follows. Since only entries on the diagonal of  $\mathbf{\Psi}$  are large and each diagonal entry of  $\mathbf{\Psi}$  corresponds to a column of  $\mathbf{C} \otimes \mathbf{B} = [\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{B} \mid \mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{B} \mid \mathbf{c}_3 \otimes \mathbf{B}]$ , this implies that we obtain one method per factor. Factor 1 is a general factor but only for Supervisor Checklist ratings (SC). Factor 2 is a general factor but only for Peer Nominations (PN). Factor 3 is a general factor but only for Peer Checklist ratings (PC). All factors having smaller loadings for Ability to Apply Learning (L).

Compared to the solutions (3.1) and (3.2) using Parafac, matrices  $\mathbf{C}$  in the Tucker3 solutions (3.3) and (3.5) have much more weights that are very close to zero. And each column of  $\mathbf{C}$  in Tucker3 solution has at least one entry close to zero and at least one entry close to 1. This means that matrices  $\mathbf{C}$  in Tucker3 solutions have a clearer interpretation than  $\mathbf{C}$  in Parafac solutions. Matrices  $\mathbf{B}$  in (3.3) and (3.5) have only one column instead of two similar columns of  $\mathbf{B}$  in (3.1) and (3.2).

Since Tucker3 solutions have less parameters than the Parafac solutions with  $R = PQ$  factors, the Tucker3 solutions are more parsimonious than the corresponding Parafac solutions. However, the percentages of explained common variance of Tucker3 are a little bit less than of Parafac solutions with  $R = PQ$ .



Table 4: Values of  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}) \Psi$  for the estimated Tucker3 covariance model (1.5) with  $P$  traits factors and  $Q$  method factors, fitted to the MTMM data from [5].

variable	$P = 1, Q = 2$		$P = 2, Q = 2$				$P = 1, Q = 3$		
G-PN	0.24	<b>0.98</b>	0.26	-0.14	<b>0.86</b>	-0.11	<b>0.97</b>	0.18	0.10
D-PN	0.22	<b>0.87</b>	0.35	0.12	<b>0.81</b>	0.16	<b>0.85</b>	0.16	0.09
L-PN	0.14	<b>0.59</b>	0.29	0.19	<b>0.56</b>	0.22	<b>0.59</b>	0.11	0.06
G-PC	<b>0.78</b>	0.06	<b>0.75</b>	-0.11	-0.10	-0.00	0.13	0.29	<b>0.82</b>
D-PC	<b>0.69</b>	0.05	<b>0.61</b>	0.05	-0.07	0.06	0.12	0.25	<b>0.72</b>
L-PC	<b>0.47</b>	0.03	0.37	0.10	-0.04	0.07	0.08	0.18	<b>0.50</b>
G-SC	<b>0.83</b>	0.22	<b>0.98</b>	-0.18	0.12	-0.03	0.21	<b>0.91</b>	0.26
D-SC	<b>0.74</b>	0.20	<b>0.84</b>	0.09	0.14	0.13	0.18	<b>0.79</b>	0.22
L-SC	<b>0.50</b>	0.13	<b>0.54</b>	0.18	0.10	0.16	0.12	<b>0.56</b>	0.15

Note: Numbers larger than 0.4 are in boldfont.

Table 5: The explained common variances for all trait-method combinations and the communalities for the MTMM data from [5].

variable	$P = 1, Q = 2$		$P = 2, Q = 2$		$P = 1, Q = 3$		CP with $R = 2$		CP with $R = 3$	
	ECV%	comm.	ECV%	comm.	ECV%	comm.	ECV%	comm.	ECV%	comm.
G-PN	78	0.82	98	0.70	81	0.75	79	0.82	78	0.75
D-PN	90	0.61	93	0.66	91	0.63	91	0.62	94	0.63
L-PN	58	0.40	53	0.39	58	0.40	60	0.41	65	0.40
G-PC	58	0.51	46	0.49	91	0.51	55	0.51	90	0.51
D-PC	65	0.53	66	0.52	90	0.53	62	0.53	90	0.53
L-PC	45	0.33	51	0.33	82	0.33	44	0.33	85	0.33
G-SC	61	0.85	81	1.00	85	0.91	62	0.85	88	0.91
D-SC	55	0.44	60	0.43	81	0.44	57	0.45	80	0.43
L-SC	41	0.32	70	0.33	58	0.32	45	0.32	59	0.33
ECV% total	64.41		76.11		81.69		64.68		82.76	

#### 4 Application II

In this section, we apply our three-mode Tucker3 factor model (1.5) to BJW dataset from [12] which is also fitted to Parafac factor model in [13] with  $R = 3$ . To compare to the Parafac solutions in [13], we fit our model (1.5) to this dataset with  $P \in \{2, 3\}$  and  $Q \in \{1, 2\}$ . The explained common variances for  $P \in \{2, 3\}$ , and  $Q \in \{1, 2\}$  are given in the following table

Table 6: Explained common variances between models of Tucker-based and Parafac-based.

P	Q	ECV% for Tucker3	ECV% for Parafac with $R = PQ$
2	1	71.00	74.51
3	1	74.76	84.54
2	2	86.00	
3	2	91.52	

Below, we present the solutions with  $P = 2, Q = 1$  and  $P = 3, Q = 1$ . After rotating, the result with  $P = 2$  and  $Q = 1$  is:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0.33 & 0.13 & \text{item 1} \\ 0.41 & -0.17 & \text{item 2} \\ 0.41 & -0.25 & \text{item 3} \\ 0.33 & 0.28 & \text{item 4} \\ 0.10 & \mathbf{0.78} & \text{item 5} \\ 0.33 & 0.31 & \text{item 6} \\ 0.38 & -0.25 & \text{item 7} \\ 0.40 & -0.14 & \text{item 8} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.70 & \text{Yourself} \\ 0.72 & \text{Others} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{-2.76} & -0.42 \\ 0.07 & \mathbf{1.24} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Psi} = \begin{pmatrix} \mathbf{7.61} & 1.26 \\ 1.26 & \mathbf{1.73} \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

The unique variance is  $\text{diag}(\mathbf{U}) = (0.34 \ 0.12 \ 0.16 \ 0.19 \ 0.30 \ 0.15 \ 0.21 \ 0.11 \ 0.21 \ 0.24 \ 0.15 \ 0.23 \ 0.00 \ 0.11 \ 0.20 \ 0.12)$ . The percentage of explained common variance is 71.00. The explained common variances for all item-condition combinations are given in column 2 of Table 8. They are between 58 and 85 percent with low percentage for items 7 and 8 for Others (58%).

For interpreting (4.1) we compute  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\mathbf{\Psi}$ ; see columns 2, 3 of Table 7. The solution (4.1) can be interpreted as follows. Factor 1 is a general factor. Factor 2 is a combination of items 4,5, and 6. There is not much difference between two conditions.

Compared to the Parafac solution with  $R = PQ = 2$ , this solution has less percent explained common variance than of the Parafac solution (71.00% versus 74.51%). In Parafac solution, there is one general factor and one "for Yourself" factor.

After rotating, the result with  $P = 3$  and  $Q = 1$  is:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0.32 & -0.17 & \mathbf{0.72} & \text{item 1} \\ 0.40 & -0.25 & 0.09 & \text{item 2} \\ 0.39 & -0.17 & -0.35 & \text{item 3} \\ 0.35 & 0.17 & 0.24 & \text{item 4} \\ 0.18 & \mathbf{0.87} & -0.08 & \text{item 5} \\ 0.36 & 0.23 & 0.17 & \text{item 6} \\ 0.36 & -0.17 & -0.33 & \text{item 7} \\ 0.40 & -0.04 & -0.36 & \text{item 8} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.69 & \text{Yourself} \\ 0.72 & \text{Others} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{-2.79} & -0.20 & -0.14 \\ 0.01 & 0.08 & \mathbf{0.76} \\ 0.02 & \mathbf{1.16} & 0.24 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Psi} = \begin{pmatrix} \mathbf{7.79} & 0.61 & 0.40 \\ 0.61 & \mathbf{1.39} & 0.37 \\ 0.40 & 0.37 & \mathbf{0.64} \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

The unique variance is  $\text{diag}(\mathbf{U}) = (0.34 \ 0.13 \ 0.16 \ 0.19 \ 0.29 \ 0.15 \ 0.21 \ 0.11 \ 0.21 \ 0.25 \ 0.15 \ 0.23 \ 0.00 \ 0.11 \ 0.19 \ 0.11)$ . The percentage of explained common variance is 74.76. The explained common variances for all item-condition combinations are given in column 4 of Table 8. They are between 62 and 89 percent.

For interpreting (4.1) we compute  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\Psi$ ; see columns 4, 5, 6 of Table 7. The solution (4.2) can be interpreted as follows. Factor 1 represents a general factor. Factor 2 represents item 5. Factor 3 represents mostly item 1. There is not much different between two conditions.

In the Parafac solution with  $R = PQ = 3$  factors (see [13], Table 4), factor 1 is a combination of items 2,3,7,8 and has higher loadings for Yourself; factor 2 is a combination of items 1,4,5,6 and has higher loadings for Others; factor 3 is a contrast factor between Yourself and Others. This implies that solution (4.2) is not clearer than the Parafac solution. Additionally, solution (4.2) has less percent explained common variance than of the CP solution (74.76% versus 84.54%).

Clearly, to estimate the BJW data set, the three-mode Parafac factor model from [13] is more useful than our model (1.5). Whereas for the data set from [5], our model (1.5) is more useful. Hence, it depends on the dataset, the model of which has a clearer interpretation.

Table 7: Values of  $(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})\Psi$  for the estimated Tucker3 covariance model (1.5) with  $P = 1$ ,  $Q \in \{2, 3\}$  factors fitted to the BJW data from [12].

variable	$P = 2, Q = 1$		$P = 3, Q = 1$		
item 1, yourself	<b>1.88</b>	0.45	<b>1.90</b>	0.15	0.37
item 2, yourself	<b>2.06</b>	0.16	<b>2.05</b>	-0.05	0.08
item 3, yourself	<b>1.94</b>	0.05	<b>1.94</b>	-0.09	-0.09
item 4, yourself	<b>2.00</b>	<b>0.64</b>	<b>2.04</b>	0.38	0.25
item 5, yourself	<b>1.26</b>	<b>1.04</b>	<b>1.34</b>	<b>0.89</b>	0.23
item 6, yourself	<b>2.06</b>	<b>0.68</b>	<b>2.10</b>	0.42	0.24
item 7, yourself	<b>1.84</b>	0.03	<b>1.83</b>	-0.09	-0.09
item 8, yourself	<b>2.01</b>	0.18	<b>2.02</b>	0.02	-0.06
item 1, others	<b>1.94</b>	0.47	<b>1.98</b>	0.16	0.38
item 2, others	<b>2.12</b>	0.17	<b>2.13</b>	-0.06	0.09
item 3, others	<b>2.01</b>	0.05	<b>2.01</b>	-0.09	-0.09
item 4, others	<b>2.06</b>	<b>0.66</b>	<b>2.13</b>	0.40	0.26
item 5, others	<b>1.30</b>	<b>1.07</b>	<b>1.40</b>	<b>0.93</b>	0.24
item 6, others	<b>2.13</b>	<b>0.70</b>	<b>2.19</b>	0.44	0.25
item 7, others	<b>1.89</b>	0.04	<b>1.90</b>	-0.10	-0.09
item 8, others	<b>2.08</b>	0.19	<b>2.10</b>	0.03	-0.06

Note: Numbers larger than 0.5 are in boldfont.

Table 8: The explained common variances for all item-condition combinations and the communalities for the BJW data from [12]

variable	$P = 2, Q = 1$		$P = 3, Q = 1$		CP with $R = 2$		CP with $R = 3$	
	ECV%	comm.	ECV%	comm.	ECV%	comm.	ECV%	comm.
item 1, yourself	68	0.66	87	0.66	69	0.66	70	0.66
item 2, yourself	70	0.88	71	0.87	86	0.88	85	0.87
item 3, yourself	68	0.84	67	0.84	93	0.84	94	0.84
item 4, yourself	70	0.81	71	0.81	74	0.81	82	0.81
item 5, yourself	79	0.70	86	0.71	43	0.70	79	0.71
item 6, yourself	72	0.85	72	0.85	68	0.85	81	0.85
item 7, yourself	68	0.79	89	0.79	85	0.79	88	0.79
item 8, yourself	70	0.89	72	0.89	89	0.89	89	0.89
item 1, others	68	0.79	85	0.79	74	0.79	72	0.79
item 2, others	76	0.76	78	0.75	76	0.76	83	0.75
item 3, others	66	0.85	70	0.85	65	0.85	88	0.85
item 4, others	85	0.77	85	0.77	89	0.77	90	0.77
item 5, others	81	1.00	85	1.00	62	1.00	85	1.00
item 6, others	78	0.89	79	0.89	86	0.89	86	0.89
item 7, others	58	0.80	62	0.81	62	0.81	90	0.81
item 8, others	58	0.88	62	0.89	66	0.88	86	0.89
ECV% total	71.00		74.76		74.51		84.54	

## 5 Discussion

In this paper, we have proposed and demonstrated a method for three-mode factor analysis using MRFA to estimate unique variances  $\mathbf{U}$  and Tucker3 to estimate the covariance matrix of the common part. This method is an extension of the Parafac-based method that is proposed in [13].

By using the Tucker3 covariance model, the component matrices and the core array of interactions of the factors in the second and the third modes are not unique. Therefore we use the Joint Othomax rotation of [7] to rotate the Tucker3 solution to simple structure in matrices corresponding to the second and the third modes, and also in the core array.

The solutions in Section 3 show that the Tucker3 solutions have a clearer interpretation than the Parafac solutions for the MTMM data of [5]. However, the solutions in Section 4 show that the Parafac solutions have a clearer interpretation than the Tucker3 solutions for the BJW data of Section 3.2. Hence, the Tucker3 factor model is not always more appropriate than the Parafac factor model and vice versa. Therefore, we advise to use both models on the same dataset and to choose the model with the clearest interpretation (provided the explained common variances are similar in size).

## REFERENCES

1. P. M. Bentler and S. Y. Lee. Statistical aspects of a three-mode factor analysis model. *Psychometrika*, 43(3), p. 343–352, 1978.
2. P. M. Bentler and S. Y. Lee. A statistical development of three-mode factor analysis. *British Journal of Mathematical and Statistical Psychology*, 32(1), p.87–104, 1979.

3. M. W. Browne. The decomposition of multitrait-multimethod matrices. *British Journal of Mathematical and Statistical Psychology*, 37(1), p.1–21, 1984.
4. J. D. Carroll and J. J. Chang. Analysis of individual differences in multidimensional scaling via an n-way generalization of Eckart-Young decomposition. *Psychometrika*, 35(3), p.283–319, 1970.
5. T. L. Dickinson and T. E. Tice. A multitrait-multimethod analysis of scales developed by retranslation. *Organizational Behavior and Human Performance*, 9(3), p.421–438, 1973.
6. R. A. Harshman. Foundations of the Parafac procedure: models and conditions for an "explanatory" multimodal factor analysis. *UCLA Working papers in Phonetics*, 16, p.1–84, 1970.
7. H. A. L. Kiers. Joint Orthomax rotation of the core and component matrices resulting from three-mode Principal Component Analysis. *Journal of Classification*, 15(2), p.245–263, 1998.
8. H. A. L. Kiers, P. M. Kroonenberg, and J. M. F. Ten Berge. An efficient algorithm for Tuckals3 on data with large number of observation units. *Psychometrika*, 57(3), p.415–422, 1992.
9. H. A. L. Kiers and I. Van Mechelen. Three-way component analysis: principles and illustrative application. *Psychological Methods*, 6(1), p.84–110, 2001.
10. P. M. Kroonenberg and J. De Leeuw. Principal component analysis of three-mode data by means of alternating least squares algorithms. *Psychometrika*, 45(1), p.69–97, 1980.
11. P. M. Kroonenberg and F. J. Oort. Three-mode analysis of multimode covariance matrices. *British Journal of Mathematical and Statistical Psychology*, 56(2), p.305–335, 2003.
12. I. Lipkus, C. Dalbert, and I. C. Siegler. The importance of distinguishing the belief in a just world for self versus for others: Implications for psychological well-being. *Personality and Social Psychology Bulletin*, 22(7), p.666–677, 1996.
13. A. Stegeman and T. T. T. Lam. Three-mode factor analysis by means of Candecomp/Parafac. *Psychometrika*, 79(3), p.426–443, 2014.
14. J. M. F. Ten Berge and H. A. L. Kiers. A numerical approach to the approximate and the exact minimum rank of a covariance matrix. *Psychometrika*, 56(2), p.309–315, 1991.
15. L. Tucker. Some mathematical notes on three-mode factor analysis. *Psychometrika*, 31(3), p.279–311, 1966.
16. W. Wothke. Models for multitrait-multimethod matrix analysis. In G.A. Marcoulides and R.E. Schumacker, editors, *Advanced structural equation modeling: Issues and techniques*, p.7–56. Mahwah, NJ:Erlbaum, 1996.

Table 9: Belief in a Just World Data

Item	For yourself								For others							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.56	0.46	0.51	0.25	0.53	0.42	0.52	0.61	0.50	0.40	0.46	0.29	0.52	0.39	0.41	
2	0.56	1	0.75	0.63	0.24	0.55	0.68	0.72	0.40	0.50	0.49	0.37	0.12	0.38	0.38	
3	0.46	0.75	1	0.60	0.19	0.51	0.77	0.80	0.33	0.44	0.37	0.32	0.05	0.31	0.29	
4	0.51	0.63	0.60	1	0.47	0.67	0.52	0.61	0.50	0.51	0.41	0.61	0.33	0.54	0.37	
5	0.25	0.24	0.19	0.47	1	0.56	0.16	0.30	0.35	0.30	0.28	0.47	0.65	0.41	0.22	
6	0.53	0.55	0.51	0.67	0.56	1	0.51	0.65	0.47	0.48	0.43	0.55	0.40	0.61	0.39	
7	0.42	0.68	0.77	0.52	0.16	0.51	1	0.73	0.35	0.43	0.35	0.31	0.04	0.34	0.31	
8	0.52	0.72	0.80	0.61	0.30	0.65	0.73	1	0.37	0.49	0.43	0.40	0.18	0.46	0.42	
1	0.61	0.40	0.33	0.50	0.35	0.47	0.35	0.37	1	0.62	0.46	0.62	0.52	0.66	0.50	
2	0.50	0.50	0.44	0.51	0.30	0.48	0.43	0.49	0.62	1	0.67	0.61	0.34	0.65	0.57	
3	0.40	0.49	0.37	0.41	0.28	0.43	0.35	0.43	0.46	0.67	1	0.55	0.35	0.59	0.74	
4	0.46	0.37	0.32	0.61	0.47	0.55	0.31	0.40	0.62	0.61	0.55	1	0.62	0.77	0.51	
5	0.29	0.12	0.05	0.33	0.65	0.40	0.04	0.18	0.52	0.34	0.35	0.62	1	0.62	0.40	
6	0.52	0.38	0.31	0.54	0.41	0.61	0.34	0.46	0.66	0.65	0.59	0.77	0.62	1	0.57	
7	0.39	0.35	0.29	0.34	0.22	0.35	0.34	0.36	0.50	0.57	0.74	0.51	0.36	0.57	1	
8	0.41	0.38	0.27	0.37	0.27	0.39	0.31	0.42	0.54	0.57	0.73	0.56	0.40	0.65	0.77	

Note: Data provided by K. Stroebe, Department of Social Psychology, University of Groningen.

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG CdS:Zn ỨNG DỤNG LÀM LỚP ĐỆM TRONG PIN MẶT TRỜI MÀNG MỎNG CuInS<sub>2</sub>

TRẦN THANH THÁI<sup>1\*</sup>, MAI THÀNH LỢI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Phòng Hành chính - Tổng hợp, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Trường THPT Trần Cao Vân, TP. Quy Nhơn, Bình Định

TÓM TẮT

### NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG CdS: Zn ỨNG DỤNG LÀM LỚP ĐỆM TRONG PIN MẶT TRỜI MÀNG MỎNG CuInS<sub>2</sub>

Màng mỏng CdS không pha tạp và CdS pha tạp Zn (CdS:Zn) được lắng đọng bằng phương pháp phun phủ nhiệt phân hỗ trợ siêu âm USPD. Ảnh hưởng của sự pha tạp Zn lên tính chất vật lý của các màng được nghiên cứu. Kết quả cho thấy các màng chế tạo đều có cấu trúc đa tinh thể, trùng khớp pha CdS với cấu trúc hexagonal. Tính chất quang của màng thể hiện màng CdS:Zn có độ rộng vùng cấm quang tăng không đáng kể so với màng CdS không pha tạp. Tất cả các màng CdS:Zn có điện trở suất cùng bậc  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  và màng pha tạp Zn với nồng độ 6wt.% có điện trở suất nhỏ nhất  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Pin mặt trời IZO/CdS:Zn/CuInS<sub>2</sub>/Me cũng được chế tạo để đánh giá khả năng đáp ứng quang điện của màng CdS:Zn.

**Từ khóa:** Màng mỏng CdS, lớp đệm, pin mặt trời, tính chất quang và tính chất điện.

ABSTRACT

### Deposition and study of CdS:Zn thin film for application as a buffer layer in CuInS<sub>2</sub> thin film solar cell

Undoped and Zn doped CdS (CdS:Zn) thin films were prepared by the ultrasonic spray pyrolysis deposition (USPD) technique. The effect of Zn doping on the physical properties of the films were investigated. It was observed that all the deposited films were polycrystalline, fitting well with hexagonal type CdS. The optical properties of undoped and Zn doped CdS films showed that the optical band gap of the Zn doped CdS is slightly bigger than its undoped CdS. All Zn doped CdS films have resistivity in the order of  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  and the CdS:Zn film prepared 6wt.% Zn concentration had a minimum resistivity of  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . The glass/IZO/CdS:Zn/CuInS<sub>2</sub>/Me solar cell was also produced to evaluate the photovoltaic property of CdS:Zn thin films.

**Keywords:** CdS thin films, buffer layer, solar cells, optical and electrical properties.

## 1. Giới thiệu chung

Các bán dẫn hợp chất A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, bao gồm các chất CdS, CdTe, CdSe..., từ lâu đã được quan tâm nghiên cứu để chế tạo các vật liệu quang điện tử hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy [1-3]. Hiện nay, công nghệ pin mặt trời màng mỏng CdTe và Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> cho thấy CdS là vật liệu thích hợp nhất làm lớp đệm hoặc lớp cửa sổ [4, 5]. Tuy nhiên, điện trở suất của màng

\*Email: [tthai@qnu.edu.vn](mailto:tthai@qnu.edu.vn)

Ngày nhận bài: 18/5/2018; Ngày nhận đăng: 04/7/2018

CdS rất lớn ( $> 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) [6, 7]. Để làm giảm điện trở suất có thể sử dụng quá trình pha tạp bằng các nguyên tố như Al, Cu, Zn, Fe hoặc In [1-4, 6, 8]. Tiếp cận hướng nghiên cứu trên, chúng tôi sử dụng màng mỏng CdS:Zn đóng vai trò lớp đệm trong pin mặt trời màng mỏng IZO/buffer/CuInS<sub>2</sub>/Me.

Màng mỏng CdS không pha tạp và có pha tạp có thể chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như phun xạ RF [1], lắng đọng bề hóa học [2, 4, 6], SILAR [8], bốc bay chân không [7], phun phủ nhiệt phân [3, 5], ... Trong số các phương pháp này, phun phủ nhiệt phân là phương pháp triển vọng vì không sử dụng chân không, giá thành thấp, nhiệt độ lắng đọng thấp và có thể lắng đọng trên nhiều loại đế khác nhau [5, 8]. Để cải thiện hơn chất lượng màng mỏng lắng đọng chúng tôi đã phát triển công nghệ phun phủ nhiệt phân hỗ trợ siêu âm USPD (Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposition) [9].

Trong bài báo này, chúng tôi thông báo kết quả nghiên cứu tính chất cấu trúc và tính chất quang - điện của màng mỏng CdS: Zn lắng đọng bằng phương pháp USPD với nồng độ pha tạp Zn khác nhau.

## 2. Thực nghiệm

Lấy 2 thể tích dung dịch muối CdCl<sub>2</sub> và (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS tương ứng với tỉ lệ mol [Cd]/[S] = 1:3. Dung dịch ZnCl<sub>2</sub> được thêm vào với nồng độ phần trăm nguyên tử Zn thay đổi từ 3wt.% đến 9wt.% và khuấy đều trong khoảng 15 phút để tạo thành các dung dịch precursor tiền chất. Tiến hành lắng đọng dung dịch precursor tiền chất bằng phương pháp USPD với các thông số công nghệ:  $V_{\text{sol}} = 6 \text{ ml}$ ;  $f_{\text{us}} = 130 \text{ KHz}$ ;  $v = 0,8 \text{ ml/min}$ ;  $L = 12 \text{ cm}$ ; Nhiệt độ lắng đọng:  $T_s = 380^\circ\text{C}$  (chi tiết hệ thực nghiệm và các thông số công nghệ có thể tham khảo trong [9]).

Các mẫu màng CdS không pha tạp và pha tạp CdS:Zn khảo sát được ký hiệu lần lượt là CZS-00 (không pha tạp), CZS-03 (3wt.% Zn) CZS-06 (6wt.% Zn), CZS-09 (9wt.% Zn).

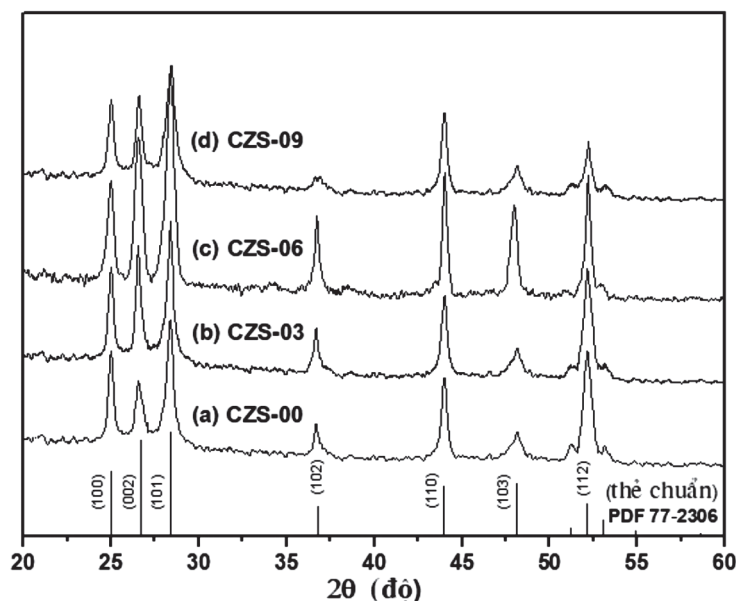
Cấu trúc và tính chất quang-điện của mẫu sau lắng đọng được khảo sát bằng phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phép đo AFM, phương pháp phổ truyền qua UV-VIS và phương pháp đo hiệu ứng Hall. Thành phần các hợp phần được xác định từ phép đo phổ tán sắc năng lượng EDX. Đặc trưng J-V của các pin mặt trời được khảo sát trên hệ thiết bị đo Keithley 4200-SCS và SOLAR SIMULATOR công suất 300W. Công suất nguồn sáng chuẩn là 1 sun (100mW/cm<sup>2</sup>).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Khảo sát cấu trúc

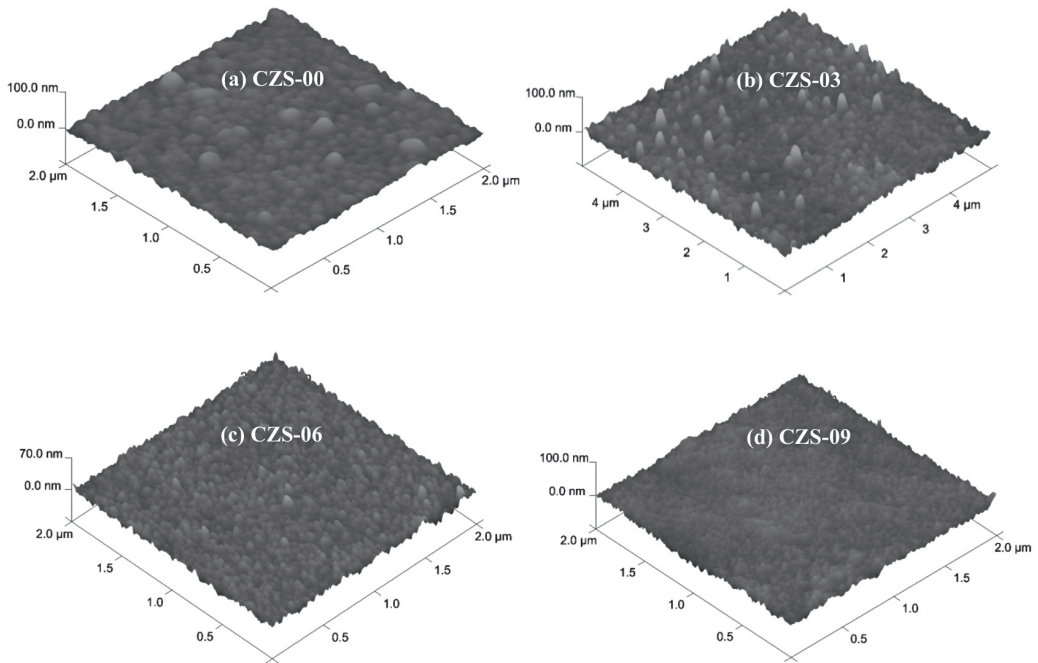
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CdS không pha tạp (CZS-00) và pha tạp CdS: Zn (CZS-03, CZS-06, CZS-09) khảo sát được biểu diễn trên hình 1.





**Hình 1.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu khảo sát (a) CZS-00 (không pha tạp), (b) CZS-03 (3wt.%Zn), (c) CZS-06 (6wt.%Zn) (d) CZS-09 (9wt.%Zn)

Trên hình 1a, giản đồ XRD của mẫu CZS-00 (không pha tạp) có các vạch nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112) thể hiện cấu trúc hexagonal (theo thẻ chuẩn PDF 77 - 2306) [6]. Có thể thấy, hình 1b, c, d thể hiện hình dạng các giản đồ XRD không thay đổi và các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của các mẫu pha tạp CdS: Zn đều tương tự trường hợp mẫu không pha tạp CZS-00. Điều này có thể quy cho cấu trúc các mẫu CdS: Zn lắng đọng là hexagonal. Nồng độ pha tạp Zn gia tăng đã dẫn đến mở rộng các vạch nhiễu xạ và dấu hiệu này xác nhận sự thâm nhập Zn vào mạng tinh thể như thông báo trong [1, 6]. Kết quả là kích thước tinh thể của mẫu suy giảm từ 37,3 nm xuống 22,5 nm. Quy luật này một lần nữa được kiểm chứng khi khảo sát ảnh AFM của các mẫu (hình 2). Kết quả phân tích ảnh AFM cho thấy, màng có độ bám dính tốt và đặc sít. Khi gia tăng nồng độ pha tạp Zn thì bề mặt màng đồng đều hơn và kích thước hạt suy giảm. Giá trị Ra đặc trưng cho độ gồ ghề của các mẫu nhận được bằng chương trình phân tích Nanoscope V613R1 có giá trị trong khoảng  $Ra = 15,2 \div 20,5$  và độ gồ ghề của màng giảm khi gia tăng nồng độ pha tạp.



**Hình 2.** Ảnh AFM của các mẫu khảo sát CdS không pha tạp và CdS:Zn

Để kiểm tra thành phần hợp phần các mẫu lắng đọng, chúng tôi sử dụng phương pháp EDX và kết quả được trình bày trong bảng 1.

**Bảng 1.** Thành phần hợp phần các nguyên tố của mẫu CdS không pha tạp và CdS: Zn

Mẫu	Tỉ lệ thành phần phần trăm nguyên tử (at.%)			
	Cd	S	Zn	Cl
CZS-00	46,42	47,91	0	5,67
CZS-03	44,78	47,05	1,21	6,96
CZS-06	43,67	49,47	3,47	3,39
CZS-09	41,73	47,19	4,82	6,26

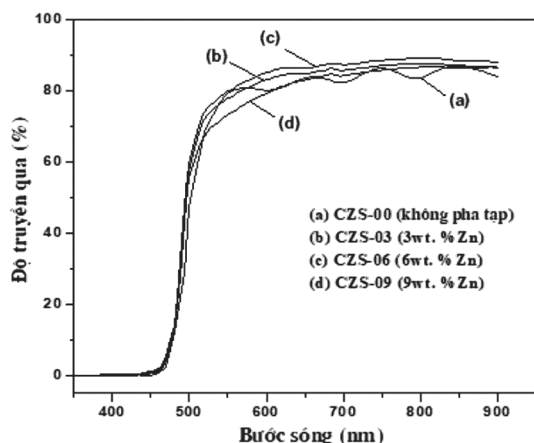
Có thể thấy, thành phần hợp phần trong các mẫu đều thể hiện hợp phần của nguyên tố S là dư. Trong khi đó, thành phần hợp phần của nguyên tố Zn hợp nhất vào mẫu lắng đọng gia tăng đã làm giảm thành phần hợp phần của nguyên tố Cd. Theo chúng tôi, hiện tượng này có thể gán cho khả năng nguyên tử Zn đã thay thế vị trí của nguyên tử Cd trong cấu trúc tinh thể.

### 3.2. Khảo sát tính chất quang và tính chất điện

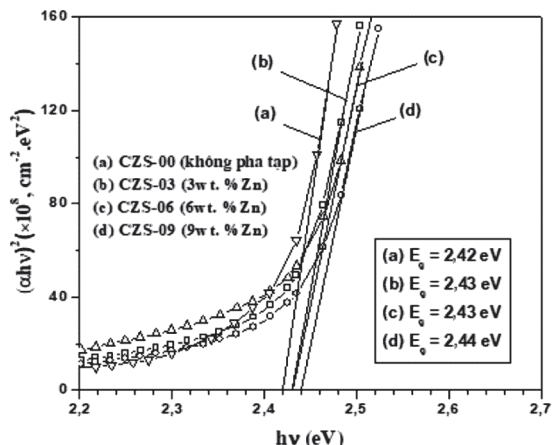
Phổ truyền qua của các mẫu CdS không pha tạp và CdS: Zn khảo sát được thể hiện trên hình 3. Có thể thấy, khi nồng độ Zn gia tăng, độ truyền qua của mẫu cũng gia tăng. Nguyên nhân được cho là do kích thước hạt của mẫu suy giảm và hình thái bề mặt đồng đều hơn đã làm suy giảm hiện tượng tán xạ tại bề mặt mẫu. Dễ dàng nhận thấy, mẫu CZS-06 có độ truyền qua cao

nhất ( $T_r \sim 86\%$ ) và các mẫu chỉ có một bờ hấp thụ tại bước sóng  $\lambda \sim 480 - 500$  nm như trường hợp mẫu CdS không pha tạp.

Từ dữ liệu phổ truyền qua, chúng tôi đã xác định độ rộng vùng cấm quang  $E_g$  dựa vào đồ thị quan hệ  $(\alpha hv)^2$  với  $hv$  (hình 4). Độ rộng vùng cấm quang của các mẫu gia tăng từ  $E_g = 2,42$  eV đến  $E_g = 2,44$  eV với nồng độ pha tạp gia tăng từ 0 đến 9wt.%. Như vậy, sự khuếch tán các nguyên tử Zn vào trong mẫu CdS đã làm giảm kích thước tinh thể và làm cho bề mặt mẫu đồng đều hơn nên đã làm giảm tán xạ tại bề mặt của mẫu và dẫn đến làm gia tăng độ truyền qua. Kết quả làm cho độ rộng vùng cấm quang của mẫu gia tăng khi gia tăng nồng độ pha tạp. Tuy nhiên, sự gia tăng của độ rộng vùng cấm này không đáng kể.



**Hình 3.** Phổ truyền qua của các mẫu CdS không pha tạp và CdS:Zn khảo sát



**Hình 4.** Đồ thị quan hệ  $(\alpha hv)^2$  với  $hv$  của các mẫu CdS không pha tạp và CdS:Zn khảo sát

Loại dẫn của mẫu CdS không pha tạp và CdS:Zn khảo sát được kiểm tra bằng phương pháp đầu dò nhiệt và các thông số điện được khảo sát bằng phương pháp hiệu ứng Hall. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

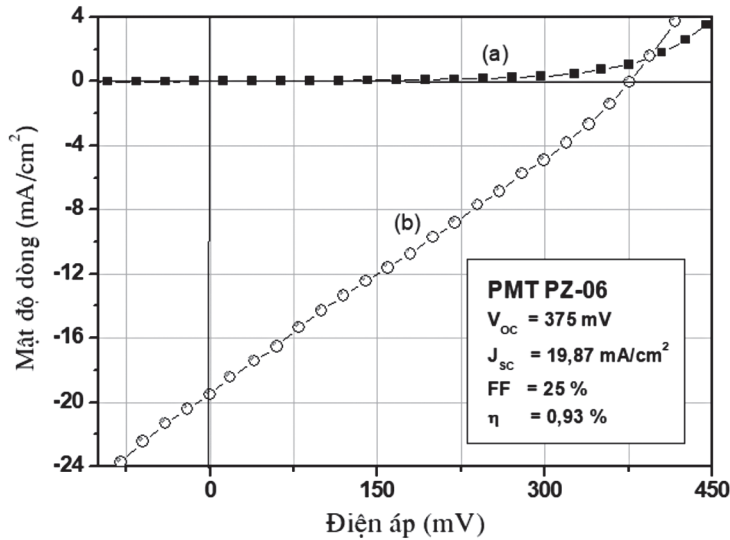
Từ bảng 2, có thể thấy đối với mẫu CZS-06 điện trở suất suy giảm đáng kể ( $\rho = 1,12.10^3 \Omega.cm$ ) và nồng độ hạt tải cũng gia tăng mạnh ( $n_n = 1,54.10^{15} cm^{-3}$ ). Theo chúng tôi, sự thay thế của nguyên tử Zn vào vị trí của nguyên tử Cd đã làm gia tăng các khuyết tật  $Cd_i$  và  $V_{Cd}$  dẫn đến làm gia tăng nồng độ hạt tải và làm cho điện trở suất của mẫu giảm.

**Bảng 2.** Các thông số điện của các mẫu CdS: Zn

Mẫu	Điện trở suất $\rho$ ( $\Omega.cm$ )	Nồng độ hạt tải $n_n$ ( $cm^{-3}$ )	Độ linh động $\mu_c$ ( $cm^2/V.s$ )	Loại dẫn
CZS-00	$3,07.10^5$	$1,68.10^{14}$	102,1	n
CZS-03	$5,69.10^3$	$7,63.10^{14}$	65,5	n
CZS-06	$1,12.10^3$	$1,54.10^{15}$	49,7	n
CZS-09	$8,43.10^3$	$8,12.10^{14}$	80,2	n

Để đánh giá khả năng đáp ứng quang - điện của các màng CZS khảo sát, chúng tôi chế tạo pin mặt trời (PMT) với cấu trúc Ag/IZO/CdS:Zn/CuInS<sub>2</sub>/Ag theo quy trình công nghệ công bố

trong [9]. Đặc trưng J-V của mẫu PMT PZ-06 đạt hiệu suất cao nhất được trình bày trên hình 5. Các thông số quang điện của PMT khảo sát được tổng hợp trong bảng 3.



Hình 5. Đặc trưng J-V của mẫu PMT PZ-06 trong tối (a) và chiếu sáng (b)

Bảng 3. Các thông số quang điện của pin mặt trời

Mẫu PMT		$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
IZO/CZS/CIS	PZ-03 (3wt.% Zn)	354	12,42	21	0,84
	PZ-06 (6wt.% Zn)	375	19,87	25	0,93
	PZ-09 (9wt.% Zn)	295	9,65	17	0,47
IZO/CdS/CIS	PZ-00 (Ref. [9])	422	10,17	27	1,05

Kết quả cho thấy, quá trình pha tạp Zn vào lớp đệm CdS đã ảnh hưởng đáng kể đến các thông số quang điện của PMT. Có thể thấy, PMT PZ-06 nhận được các thông số quang điện tốt nhất. So sánh các thông số quang điện của PMT PZ-00 sử dụng lớp đệm không pha tạp (CZS-00) và PMT PZ-06 sử dụng lớp đệm có pha tạp (CZS-06) cho thấy, điện áp hở mạch và hiệu suất chuyển đổi của mẫu PMT PZ-06 ( $V_{oc} = 375$  mV;  $\eta = 0,93\%$ ) là có giá trị thấp hơn so với mẫu PMT PZ-00 ( $V_{oc} = 422$  mV;  $\eta = 1,05\%$ ) [5] nhưng mật độ dòng ngắn mạch  $J_{sc}$  có giá trị lớn hơn gần gấp đôi. Chúng tôi cho rằng, nguyên nhân là do lớp đệm CZS-06 sử dụng trong PMT PZ-06 có điện trở suất thấp, kích thước hạt nhỏ, bề mặt bằng phẳng và độ truyền qua cao hơn lớp đệm CdS không pha tạp. Các đặc điểm này đã làm giảm điện trở nối tiếp và tổn hao quang trên lớp đệm dẫn đến gia tăng số lượng photon đến lớp hấp thụ làm gia tăng dòng quang điện phát sinh. Mặt khác, vì nguyên tử Zn thay thế vị trí nguyên tử Cd nên nguyên tử Cd trở nên tự do và có thể kết hợp với nguyên tử O trong quá trình lắng đọng hình thành hợp chất CdO có điện trở suất thấp. Hợp chất này định xứ ngay trên tiếp xúc công nghệ và là nguyên nhân hình thành các đường dẫn ngắn mạch tại ranh giới tiếp xúc CdS: Zn/CuInS<sub>2</sub> làm cho  $R_{sh}$  suy giảm và đã dẫn đến  $V_{oc}$  có giá trị thấp.

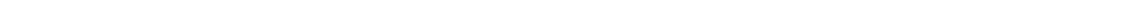
Như vậy, có thể đánh giá pin mặt trời  $\text{CuInS}_2$  sử dụng lớp đệm có điện trở suất thấp cho phép đạt được mật độ dòng ngắn mạch cao. Kết quả này góp phần mở ra khả năng thực sự để chế tạo pin mặt trời có mật độ dòng cao.

#### 4. Kết luận

Phương pháp phun phủ nhiệt phân hỗ trợ siêu âm USPD cho phép lắng đọng màng mỏng  $\text{CdS:Zn}$  với nồng độ pha tạp Zn thay đổi có độ kết tinh tốt. Sự gia tăng nồng độ pha tạp Zn (từ 3wt.% đến 9wt.%) không ảnh hưởng đến cấu trúc hexagonal của mẫu CdS như trong trường hợp không pha tạp. Độ rộng vùng cấm quang gia tăng nhẹ từ 2,42eV đến 2,44 eV với sự gia tăng nồng độ pha tạp Zn. Trong khi đó, điện trở suất của màng  $\text{CdS:Zn}$  giảm đáng kể cùng với sự gia tăng nồng độ hạt tải khi nồng độ pha tạp Zn gia tăng. Màng lắng đọng với nồng độ pha tạp 6wt.% nhận được điện trở suất thấp nhất  $1,12 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  và đạt được độ linh động  $49,7 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , nồng độ điện tử  $1,54 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Kết quả sử dụng  $\text{CdS:Zn}$  với nồng độ pha tạp 6wt.% Zn làm lớp đệm trong pin mặt trời  $\text{Ag/IZO/CdS:Zn/CuInS}_2/\text{Ag}$  nhận được mật độ dòng ngắn mạch tăng rất lớn so với khi sử dụng lớp đệm CdS không pha tạp. Đây là tiền đề cho phép mở ra khả năng sử dụng lớp đệm  $\text{CdS:Zn}$  để chế tạo pin mặt trời màng mỏng có mật độ dòng cao.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Hernández Castillo, M. Acosta, I. Riech, G. Santana-Rodríguez, J. Mendez - Gamboa, C. Acosta, M. Zambrano, *Optik - Inter. J. Light Elec, Optics* 148, pp. 95-100, (2017).
2. Luis A. González, IyaliCarreón - Moncada, Manuel A. Quevedo - López, *Materials Letters* 192, pp. 161-164, (2017).
3. H. H. Afify, I. K. El zawawi, I. K. Battisha, *J. Mate. Sci.: Materials in electronics* 10, pp. 497-502, (1999).
4. A. Mukherjee, P. Ghosh, A. A. Aboud, P. Mitra, *Mater. Chem. Phys.* 184, pp. 101-109, (2016).
5. T. T. Thai, V. T. Son, V. T. Bich, *Proc. Eleventh Vietnamese-German Seminar on Physics and Engineering*, pp. 227-230, (2008).
6. M. A. Islam, M. S. Hossain, M. M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M. R. Karim, K. Sopian, and N. Amin, *Energy Procedia* 33, pp. 203-213, (2013).
7. S. Abdul-Jabbar Jassim, A. A. Rashid Ali Zumaila. G. Abdella Ali Al Waly, *Results in Physics* 3, pp. 173-178, (2013).
8. K. Ravichandran, V. Senthamilselvi, *Appl. Surf. Sci* 270, pp. 439-444, (2013).
9. T. T. Thai, N. D. Hieu, L. T. L. Anh, P. P. Hung, V. T. Son, V. T. Bich, *J. Korean Phys. Soc.* 61, pp. 1494-1498, (2012).



## ĐÁNH GIÁ CHUYÊN VỊ MỤC TIÊU CỦA QUY TRÌNH PHÂN TÍCH TÍNH PHI TUYẾN TRONG THIẾT KẾ KHÁNG CHẤN

TRẦN THANH TUẤN\*, NGUYỄN THỊ KHÁNH NGÂN, PHẠM THỊ LAN

Khoa Kỹ thuật & Công nghệ, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

*Bài báo này đánh giá chuyên vị mục tiêu cho nhà cao tầng trong quy trình phân tích tĩnh phi tuyến sử dụng các dạng tải ngang theo tiêu chuẩn FEMA-356 và phân tích đẩy dần theo dạng dao động (Modal Pushover Analysis) cho ba khung thép phẳng một nhịp 3, 6 và 9 tầng chịu tác động của hai bộ động đất với tần suất xảy ra là 2% và 10% trong 50 năm.*

**Từ khóa:** Phân tích tĩnh phi tuyến, phân tích đẩy dần, chuyên vị mục tiêu.

### ABSTRACT

#### **An evaluation of target displacement of non-linear static analysis for seismic design**

*The aim of this paper is to estimate the target displacement for high-rise buildings in FEMA-356 Nonlinear Static Procedure (NSP) and Modal Pushover Analysis (MPA) procedure when it is applied with toone-bay steel frames of 3, 6 and 9 stories. Each frame was analyzed by two set of 10 ground motions records were assembled representing probabilities of exceedance of 2% and 10% in 50 years.*

**Keywords:** Nonlinear static procedure, modal pushover analysis, target displacement.

### 1. Tổng quan

Phương pháp phân tích phi tuyến theo giản đồ gia tốc NL-RHA (Nonlinear Response History Analysis) là một công cụ mạnh trong đánh giá tác động của động đất đến công trình, ứng xử của kết cấu khi chịu động đất có thể được ước tính một cách chính xác. Tuy nhiên, phương pháp có một số hạn chế như: thời gian mô hình, chuẩn bị đầu vào, thời gian tính toán và việc giải thích kết quả làm cho việc sử dụng phương pháp phân tích như vậy không thực tế. Chính vì lý do này, nhiều nhà nghiên cứu đã đề xuất các phương pháp và các mô hình đơn giản hơn để ước tính tác động của động đất đến công trình. Các đề xuất đưa ra để đơn giản hóa quy trình phân tích thường dựa vào việc thay hệ nhiều bậc tự do-MDOF (multi-degree-of-freedom) thành hệ một bậc tự do tương đương-SDOF system (single-degree-of-freedom system) – đây chính là phép phân tích modal (modal analysis).

Phân tích tĩnh phi tuyến, hay phân tích đẩy dần đã được phát triển trong nhiều năm qua và đã trở thành một phương pháp được sử dụng phổ biến trong thiết kế và đánh giá động đất cho công trình. Nhiều công trình nghiên cứu khác nhau về các phương pháp phân tích của các tác giả đã được công bố: phương pháp phổ khả năng-CSM (Capacity Spectrum Method) được trình bày trong ATC-40 (Applied Technology Council, 1996) [1], phương pháp hệ số chuyển vị-DCM (Displacement Coefficient Method) được trình bày trong FEMA-356 (Federal Emergency Management Agency) [2], và phương pháp phân tích đẩy dần MPA (Modal Pushover Analysis) [3, 4] do Chopra và Goel đề xuất.

\*Email: tranthanhtuan@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 20/8/2017; Ngày nhận đăng: 10/12/2017

Phương pháp hệ số chuyển vị DCM trình bày trong FEMA-356 [2] là một phương pháp xấp xỉ dựa trên hệ số hiệu chỉnh chuyển vị. Chuyển vị lớn nhất của hệ nhiều bậc tự do được hiệu chỉnh thành chuyển vị của hệ một bậc tự do tương đương bằng một số các hệ số. Theo FEMA-356 [2], phản ứng địa chấn của kết cấu được tính toán bằng phương pháp tĩnh phi tuyến, trong đó kết cấu chịu tác động của tải bất biến không đổi theo chiều cao đến khi đạt chuyển vị mục tiêu. Các dạng tải được đề xuất trong FEMA-356 là tải phân bố tương đương (Equivalent lateral force (ELF) distribution), tải phân bố theo dạng dao động cơ bản (Fundamental mode distribution), tải phân bố đều (Uniform distribution),...

Trong phản ứng của công trình dưới tác động của động đất, dạng dao động đầu tiên là phản ứng chủ yếu của kết cấu, điều này là phù hợp cho các công trình thấp tầng, có dao động trong khoảng 1 giây và đường cong khả năng được xây dựng từ dạng dao động đầu tiên của công trình. Tuy nhiên, với những công trình cao tầng, khi sự đóng góp của những dao động tiếp theo là đáng kể thì phương pháp tĩnh phi tuyến không còn chính xác. Để khắc phục hạn chế này, một phương pháp cải tiến phương pháp tĩnh phi tuyến, được gọi là phương pháp phân tích tĩnh sử dụng lực ngang dựa trên dạng dao động có xét đến đóng góp của các dạng dao động cao MPA (phương pháp phân tích đẩy dần theo dạng chính), được đề xuất bởi Chopra và Goel (2002). Phản ứng địa chấn trong MPA được xác định từ phân tích đẩy dần, dùng phân phối lực quán tính ứng với mỗi dạng dao động nhằm xác định chuyển vị mục tiêu. Sau đó, các đáp ứng đỉnh của phân phối lực  $\mathbf{s}_n^* = \mathbf{m}\phi_n$  và phân tích động lực học ở dao động thứ n của hệ SDF không đàn hồi, được kết hợp bằng cách sử dụng một quy tắc tổ hợp căn bậc hai của tổng bình phương - SRSS để bao hàm được tất cả đáp ứng.

Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích đẩy dần theo dạng dao động MPA và theo các dạng tải ngang khác nhau được đề xuất trong FEMA-356 được đề xuất để đánh giá ứng xử của kết cấu chịu động đất. Các kết quả về chuyển vị mục tiêu được đưa ra để đánh giá sai lệch và độ chính xác của các phương pháp đối với khung thép chịu tác động động đất. Qua đó có thể đánh giá sự đóng góp của phương pháp này trong thiết kế công trình thực tế chịu động đất.

## 2. Các phương pháp phân tích

### 2.1. Phân tích phi tuyến theo miền thời gian NL-RHA

Phương trình thể hiện phản ứng của công trình chịu tải trọng động đất với gia tốc nền  $\ddot{u}_g(t)$  như sau:

$$\mathbf{m}\ddot{\mathbf{u}} + \mathbf{c}\dot{\mathbf{u}} + \mathbf{f}_s(\mathbf{u}, \text{sign } \dot{\mathbf{u}}) = -\mathbf{m}\ddot{\mathbf{u}}_g(t) \quad (1)$$

Trong đó:

- $\mathbf{u}$  là vector của chuyển vị.
- $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{c}$ , và  $\mathbf{k}$  là ma trận khối lượng, ma trận hệ số cản ban đầu, và ma trận độ cứng của hệ.
- $\mathbf{l}$  là vector ảnh hưởng với mỗi phần tử bằng một đơn vị.

Vế phải của phương trình (1) được xem là lực động đất:

$$\mathbf{p}_{\text{eff}}(t) = -\mathbf{m}\ddot{\mathbf{u}}_g(t) \quad (2)$$



Lực động đất có thể xác định:

$$\mathbf{p}_{\text{eff}}(t) = \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_{\text{eff},n} = \sum_{n=1}^N -\mathbf{s}_n \ddot{u}_g(t) \quad (3)$$

Với  $\mathbf{s}_n$  là lực phân phối cho hàm dạng thứ n

$$\mathbf{s}_n = \Gamma_n \mathbf{m} \boldsymbol{\phi}_n \quad (4)$$

Và

$$\mathbf{m} \mathbf{1} = \sum_{n=1}^N \mathbf{s}_n = \sum_{n=1}^N \Gamma_n \mathbf{m} \boldsymbol{\phi}_n \quad (5)$$

Trong đó  $\boldsymbol{\phi}_n$  là hàm dạng dao động thứ n của công trình, và

$$\Gamma_n = \frac{L_n}{M_n}, L_n = \boldsymbol{\phi}_n^T \mathbf{m} \mathbf{1}, M_n = \boldsymbol{\phi}_n^T \mathbf{m} \boldsymbol{\phi}_n \quad (6)$$

Lực động đất ở hàm dạng thứ n trình bày ở phương trình (3) có thể được viết lại như sau:

$$\mathbf{p}_{\text{eff},n} = -\mathbf{s}_n \ddot{u}_g(t) \quad (7)$$

Đóng góp của lực động đất  $\mathbf{p}_{\text{eff},n}$  đến đáp ứng của hệ MDOF không đàn hồi là của toàn bộ n dạng dao động.

Các phân tích dạng dao động cơ bản thì không đi sâu vào vùng dẻo vì sự kết hợp của các dạng dao động nhằm làm dẻo kết cấu. Các dạng dao động khác dạng dao động thứ n cũng sẽ đóng góp đến đáp ứng của hệ:

$$\mathbf{u}_n(t) = \sum_{r=1}^N \boldsymbol{\phi}_r q_r(t) \quad (8)$$

Tuy nhiên, Chopra và Goel (2002) đã chứng minh rằng sự đóng góp của các dạng dao động khác dao động thứ n là tương đối nhỏ. Mở rộng chuyển vị của hệ không đàn hồi được giới hạn bởi các dạng dao động tự nhiên của hệ tuyến tính tương ứng, chúng ta có:

$$\mathbf{u}(t) = \sum_{n=1}^N \boldsymbol{\phi}_n q_n(t) \quad (9)$$

Thay phương trình (9) vào phương trình (1), và cùng nhân cả hai vế với  $\boldsymbol{\phi}_n^T$ , sau đó sử dụng trực giao khối lượng và hệ số cản của dạng dao động ta được:

$$\ddot{q}_n + 2\zeta_n \omega_n \dot{q}_n + \frac{F_{sn}}{M_n} = -\Gamma_n \ddot{u}_g(t), \quad n=1, 2, \dots, N \quad (10)$$

Phương trình (10) đại diện cho N phương trình trong hệ cân bằng hàm dạng  $q_n$ . Không giống như hệ tuyến tính đàn hồi, những phương trình này là sự kết hợp cho hệ không đàn hồi.

## 2.2. Phân tích đẩy dần theo dạng dao động MPA (NSP-2)

Phương pháp MPA thực hiện việc tính toán tác động của động đất lên công trình theo hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: Thực hiện việc tính toán đẩy dần cho từng dạng dao động khác nhau của kết cấu có nhiều bậc tự do (ví dụ các dạng dao động 1, 2, 3...) để xác định đáp ứng của các dạng tương ứng ở các chuyển vị mục tiêu.

Giai đoạn 2: Xác định đáp ứng toàn phần của hệ kết cấu bằng cách tổ hợp các phản ứng thành phần theo một trong các phương pháp tổ hợp các phản ứng lớn nhất của các dạng chính, ví dụ tổ hợp dạng căn bậc hai của tổng các bình phương (SRSS).

Phần dưới đây giới thiệu ngắn gọn chi tiết các bước tính toán của phương pháp MPA, đã được Chopra và Goel (2002) trình bày, bao gồm các bước sau:

- Tính các tần số dao động tự nhiên,  $\omega_n$ , và các vector dạng dao động (mode shape),  $\phi_n$ , cho các dạng dao động đàn hồi tuyến tính của công trình.

- Đối với dạng dao động thứ n, xây dựng đường cong đẩy dần biểu diễn mối quan hệ giữa lực cắt đáy-chuyển vị mái ( $V_{bn} - u_m$ ) bằng cách phân tích tĩnh phi tuyến công trình, dùng lực phân phối  $\mathbf{s}_n^* = \mathbf{m}\phi_n$  với  $\mathbf{m}$  là ma trận khối lượng.

- Lý tưởng hóa đường cong đẩy dần như một đường cong song tuyến tính (Hình 1a).

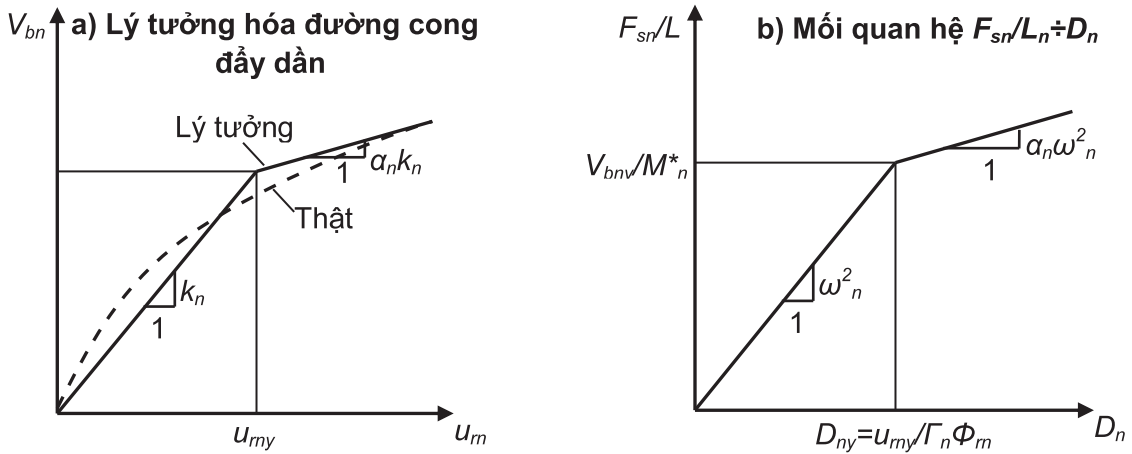
- Chuyển đổi các đường cong lý tưởng đẩy dần qua mối quan hệ giữa lực ÷ biến dạng ( $F_{sn} / L_n \div D_n$ ) của dạng dao động thứ n của hệ một bậc tự do không đàn hồi tương đương (Hình 1b) và xác định tần số dao động đàn hồi  $\omega_n$ , và biến dạng dẻo  $D_{ny}$ . Dạng dao động thứ n của hệ một bậc tự do không đàn hồi tương đương được xác định bởi đường cong biểu diễn mối quan hệ lực - biến dạng (Hình 1b) (với hệ số độ cứng post-yield  $\alpha_n$ ) và hệ số cản  $\zeta_n$  dành cho dạng dao động thứ n.

Với  $M_n^* = \Gamma_n L_n$  là khối lượng tác động,  $L_n = \phi_n^T \mathbf{m} \mathbf{1}$ ,  $\Gamma_n = \frac{\phi_n^T \mathbf{m} \mathbf{1}}{\phi_n^T \mathbf{m} \phi_n}$  và mỗi phần tử véc

tơ ảnh hưởng  $\Gamma$  là bằng véc tơ đơn vị.

- Tính biến dạng đỉnh,  $D_n = \max |D_n(t)|$ , của dạng dao động thứ n của hệ một bậc tự do không đàn hồi với mối quan hệ lực – chuyển vị của Hình 1b do lực động đất  $\ddot{u}_g(t)$  bằng cách giải phương trình phi tuyến:

$$\ddot{D}_n + 2\zeta_n \omega_n \dot{D}_n + \frac{F_{sn}(D_n, \dot{D}_n)}{L_n} = -\ddot{u}_g(t) \quad (11)$$



Hình 1. Lý tưởng hóa đường cong song tuyến tính

- Tính toán chuyển vị đỉnh mục tiêu của hệ nhiều bậc tự do,  $u_{mo}$  kết hợp với dạng dao động thứ n hệ một bậc tự do không đàn hồi từ phương trình (12):

$$u_{mo} = \Gamma_n \phi_m D_n \text{ với } \Gamma_n = \frac{\phi_n^T m \mathbf{1}}{\phi_n^T m \phi_n} \quad (12)$$

- Rút ra kết quả mong muốn,  $r_{no}$ , từ dữ liệu đường cong đẩy dần khi chuyển vị đỉnh bằng chuyển vị  $u_{mo}$ .

- Lặp lại bước 2 đến bước 7 cho nhiều dạng dao động.

- Xác định đáp ứng tổng  $r_{MPA}$  bằng cách kết hợp phản ứng của nhiều dạng dao động bằng cách sử dụng tổ hợp các phản ứng lớn nhất của các dạng chính dao động, ví dụ, căn bậc hai của tổng bình phương chuyển vị đỉnh được biểu diễn ở công thức (13):

$$r_{MPA} = \sqrt{\sum_{n=1}^j r_{no}^2} \quad (13)$$

Với j là số dạng dao động tham gia.

### 2.3. Phân tích tĩnh phi tuyến theo FEMA-356

Quy trình tĩnh phi tuyến trình bày trong Fema-356 được áp dụng cho kết cấu với dạng dao động đầu tiên chiếm ưu thế, không xét đến các dạng dao động cao hơn. Để giảm ảnh hưởng của dao động cao hơn đến kết cấu, hai quy trình phân tích phổ phản ứng được đưa ra: (1) xét các dao động chiếm 90% tổng khối lượng, và (2) sử dụng dạng dao động cơ bản.

Quy trình thực hiện gồm các bước sau:

#### 2.3.1. Xác định đường cong khả năng

Đường cong khả năng được thể hiện trong mối quan hệ chuyển vị đỉnh,  $u_m$  và lực cắt đáy,  $V_{bn}$ . Đường cong khả năng được xác định bởi lực tĩnh của kết cấu với tải ngang phân phối

theo một quy luật nhất định. Xác định chuyển vị đỉnh,  $u_m$  và lực cắt đáy,  $V_{bn}$  cho đến khi kết cấu xuất hiện điểm chảy dẻo đầu tiên. Tải trọng được gia tăng cho đến khi kết cấu xuất hiện khớp dẻo và đường cong khả năng được vẽ.

Các dạng tải được trình bày sau đây:

- Tải phân bố đều  $\mathbf{s}_j^* = \mathbf{m}_j$ , trong đó  $\mathbf{m}_j$  là khối lượng và  $\mathbf{s}_j^*$  là lực phân bố tại tầng j. Lưu ý rằng lực phân bố là như nhau tại tất cả các tầng nếu khối lượng các tầng là như nhau. (NSP-1)

- Tải tam giác phân bố theo chiều cao  $\mathbf{s}_j^* = \mathbf{m}_j h_j^k$ , trong đó  $\mathbf{s}_j^*$  và  $h_j^k$  là lực và chiều cao tại tầng j, trong đó  $k=1$  nếu  $T_1 \leq 0.5s$ ,  $k=2$  nếu  $T_1 \leq 2.5s$  và các giá trị khác nội suy. Dạng tải này được sử dụng trong trường hợp hơn 75% khối lượng tham gia dạng dao động cơ bản. (NSP-3)

### 2.3.2. Chuyển vị mục tiêu

Chuyển vị mục tiêu được xác định qua công thức:

$$\delta_t = C_0 C_1 C_2 C_3 S_a \left( \frac{T_c}{2\pi} \right)^2 g \quad (14)$$

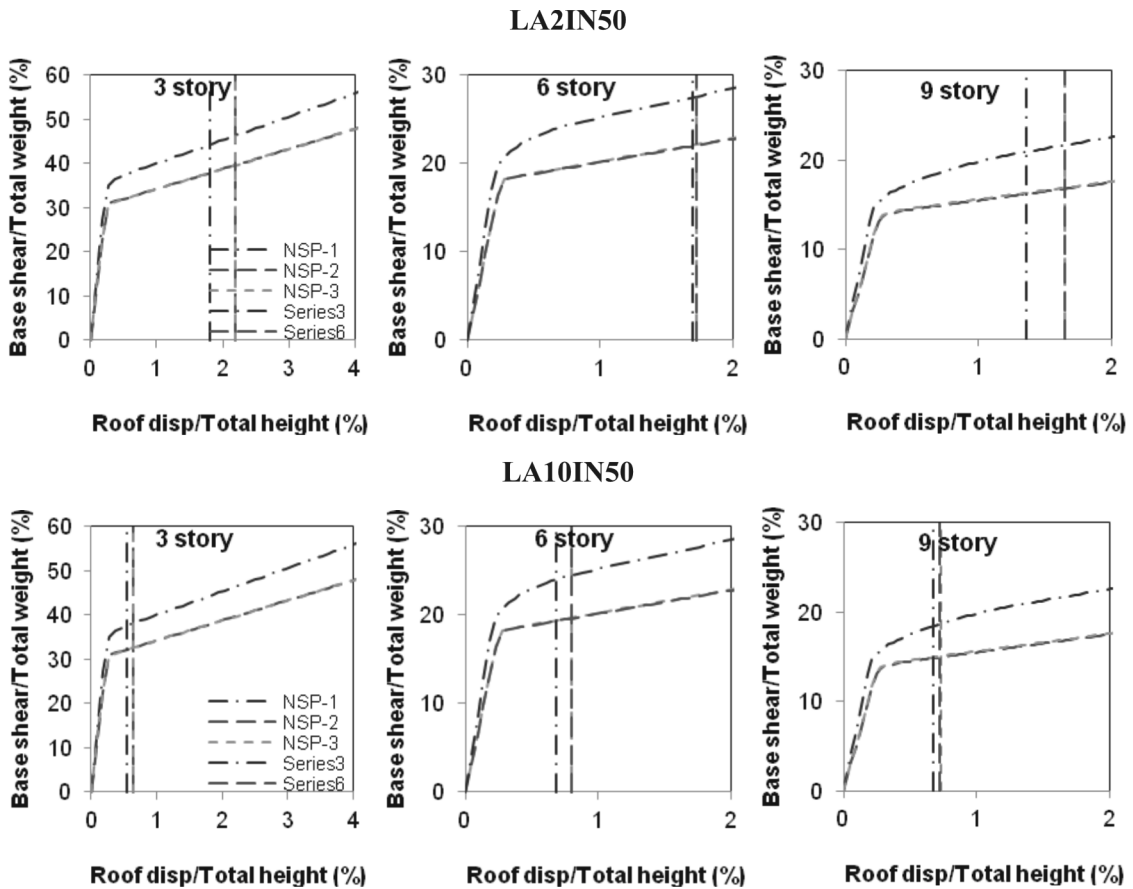
Trong đó:

- $C_0$  - hệ số hiệu chỉnh dựa trên phổ chuyển vị của hệ SDOF tương đương với chuyển vị đỉnh của hệ MDOF;
- $C_1$  - hệ số tương quan giữa biến dạng cực đại của hệ không đàn hồi và biến dạng của hệ đàn hồi tuyến tính;
- $C_2$  - hệ số có kể đến ảnh hưởng của vòng lặp trễ (pinch), sự suy biến độ cứng và sự giảm độ bền trên đáp ứng chuyển vị cực đại và hệ số hiệu chỉnh;
- $C_3$  - hệ số kể đến hiệu ứng P- $\Delta$ , bỏ qua hệ số độ cứng (post-yield).

## 3. Kết quả

Kết quả nghiên cứu cho khung thép một nhịp 3, 6 và 9 tầng (trong dự án SAC) chịu tác động của 20 trận động đất được chia thành 2 bộ, mỗi bộ có 10 trận động đất có tần suất là 10% trong 50 năm (LA10IN50) và 10 trận động đất có tần suất là 2% trong 50 năm (LA2IN50), nghĩa là xảy ra 1 lần trong 2475 năm và 475 năm [5].

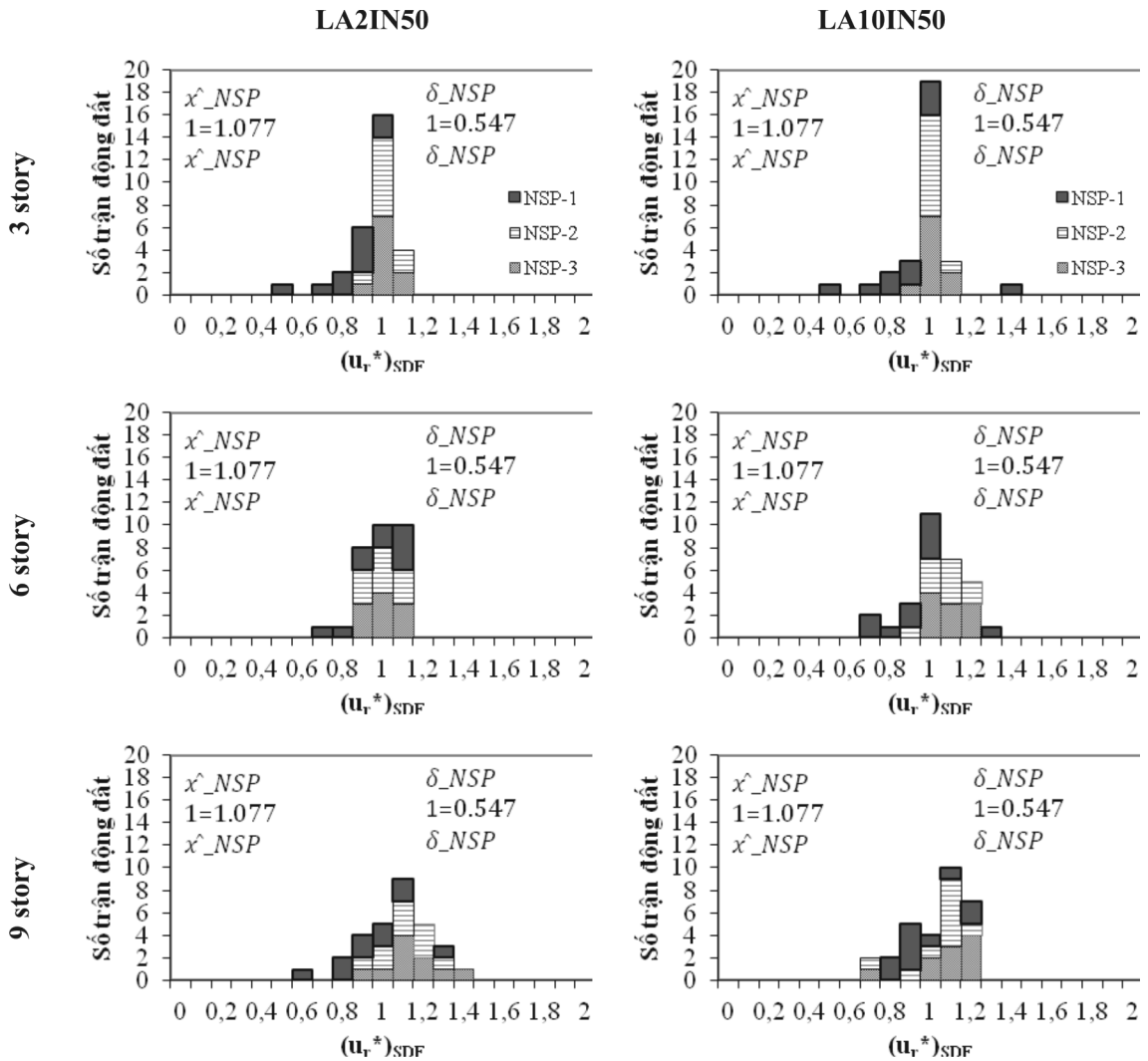
- Giá trị trung bình của chuyển vị mục tiêu được xác định từ các phương pháp được trình bày trong Hình 2.



Hình 2. Giá trị trung bình chuyển vị đỉnh mục tiêu của các hệ khung

Khi so sánh độ chính xác chuyển vị đỉnh được xác định từ phương pháp đẩy dần theo dạng dao động NSP-2 và phân tích đẩy dần theo FEMA-356 chịu tải phân bố đều NSP-1, tải trọng tam giác NSP-3 so với nghiệm chính xác NL-RHA được thống kê theo hai bộ động đất. Độ chính xác của chuyển vị đỉnh được kiểm tra bằng cách xác định tỷ số giữa chuyển vị đỉnh dự đoán của hệ SDF và chuyển vị đỉnh được xác định từ phương pháp NL-RHA:

$(u_r^*)_{NSP} = (u_r)_{NSP} / (u_r)_{NL-RHA}$ . Tỷ số  $(u_r^*)_{NSP}$  càng gần 1 thì kết quả càng chính xác. Biểu đồ phân tán của tỷ số này được trình bày ở Hình 3.



Hình 3. Biểu đồ tỷ số  $(u_r^*)_{NSP}$  của các hệ khung ứng với hai bộ động đất

Từ biểu đồ tỷ số  $(u_r^*)_{NSP}$ , tác giả có một số nhận xét như sau:

- Với mỗi bộ trận động đất khác nhau, độ lệch chuẩn và giá trị trung bình của chuyển vị đỉnh là khác nhau ở cùng một hệ khung. Với cùng một hệ khung, độ lệch chuẩn và giá trị trung bình của chuyển vị đỉnh là khác nhau ở hai bộ các trận động đất.
- Độ lệch chuẩn của chuyển vị đỉnh được xác định bằng phương pháp NSP-1 lớn hơn nhiều so với phương pháp NSP-2 và NSP-3 ở từng trận động đất cho từng hệ khung.
- Giá trị trung bình  $(u_r^*)_{NSP}$  được xác định theo phương pháp NSP-1 là nhỏ nhất so với hai phương pháp còn lại.

Một cách biểu diễn khác của giá trị chuyển vị đỉnh: nếu lấy giá trị chuyển vị từ kết quả phương pháp NL-RHA là chuẩn, ta xem xét tập hợp điểm kết quả chuyển vị mái của các phương pháp NSP-1, NSP-2 và NSP-3 ứng với hai bộ trận động đất được chọn sẽ hội tụ như thế

nào đến đường chuẩn. Tập hợp các giá trị  $(u_r^*)_{NSP}$  trên đường chuẩn  $(u_r^*)_{NLRHA}$  có hệ số góc bằng 1 được trình bày tại Hình 4.

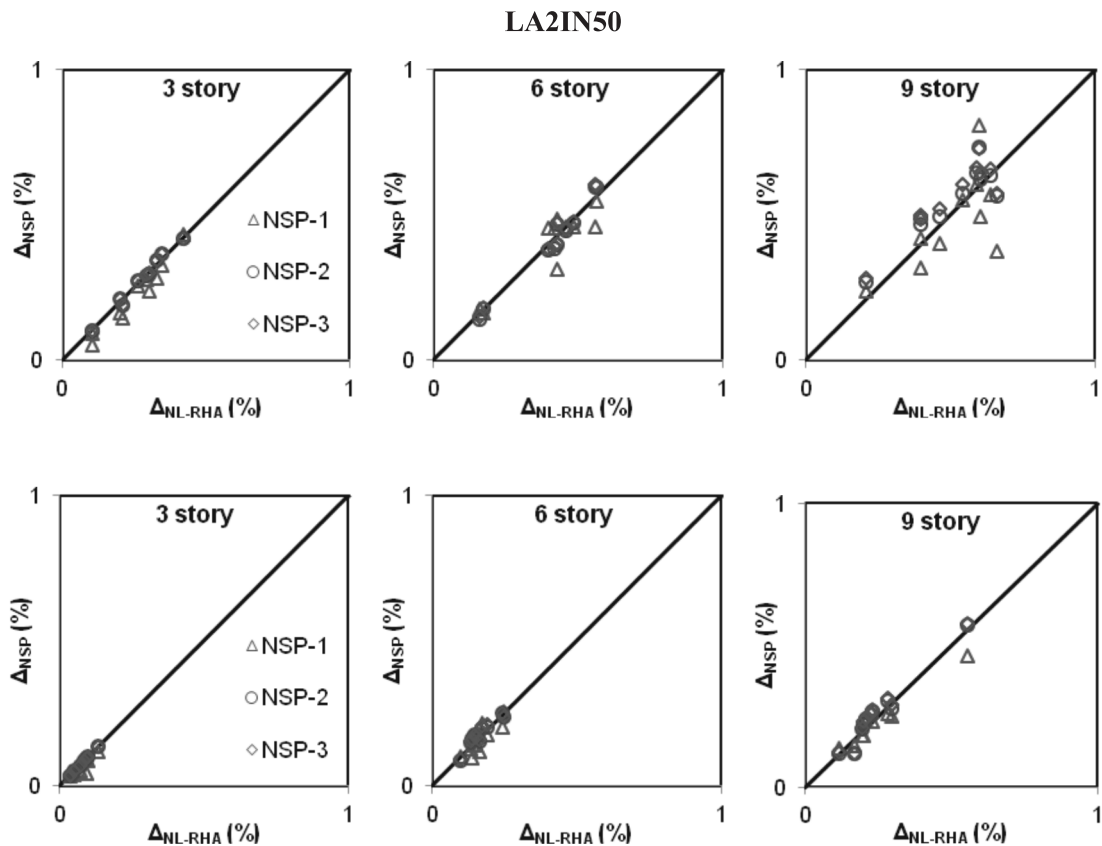
- Tập hợp những điểm chuyển vị đỉnh của mỗi hệ khung được xác định bằng các phương pháp chịu hai bộ các trận động đất luôn bám sát theo đường chuẩn.

- Độ phân tán những điểm chuyển vị đỉnh cho các trận động đất LA2/50 đối với mỗi hệ khung lớn hơn so với các trận động đất LA10/50 cho từng phương pháp.

- Với mỗi bộ các trận động đất, ở các hệ khung càng cao thì tập hợp các điểm chuyển vị đỉnh được xác định bởi các phương pháp càng phân tán, tách rời khỏi đường chuẩn.

- Đối với các trận động đất LA10/50, giá trị chuyển vị đỉnh trung bình của NSP-1 nằm dưới đường chuẩn ở các hệ khung 3, 6, 9 tầng, tức là giá trị chuyển vị đỉnh ước tính nhỏ hơn. Giá trị này càng chênh lệch với các hệ khung càng cao.

- Đối với mỗi hệ khung, tập hợp chuyển vị đỉnh của phương pháp NSP-2 và NSP-3 bám sát với đường chuẩn hơn so với phương pháp NSP-1.



Hình 4. Tập hợp các điểm chuyển vị đỉnh của các hệ khung

Kết quả sai lệch chuyển vị đỉnh của hệ khung ứng với mỗi bộ các trận động đất được trình bày trong bảng sau:

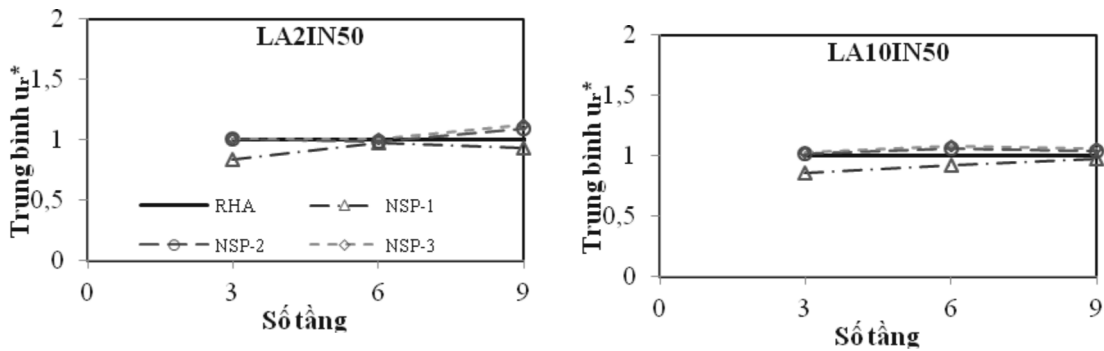
**Bảng 1.** Giá trị trung bình và sai lệch  $(u_r^*)_{NSP}$  của các hệ khung

Hệ khung	LA2IN50						LA10IN50					
	NSP-1		NSP-2		NSP-3		NSP-1		NSP-2		NSP-3	
	$\bar{u}$	$\delta$	$\bar{u}$	$\delta$	$\bar{u}$	$\delta$	$\bar{u}$	$\delta$	$\bar{u}$	$\delta$	$\bar{u}$	$\delta$
3 tầng	0.835	0.202	1.007	0.048	1.011	0.046	0.863	0.290	1.014	0.027	1.025	0.030
6 tầng	0.979	0.144	0.986	0.068	1.003	0.062	0.924	0.175	1.062	0.096	1.086	0.092
9 tầng	0.930	0.238	1.094	0.122	1.130	0.122	0.977	0.138	1.036	0.151	1.064	0.149

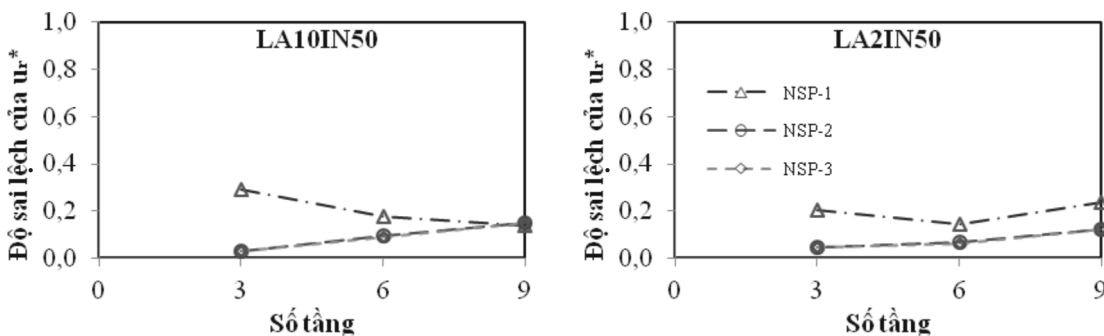
- Với cùng một bộ các trận động đất, với các hệ khung càng cao thì kết quả độ lệch chuẩn của phương pháp NSP-2 và NSP-3 càng tăng. Kết quả này đối với NSP-1 thì ngược lại ở hệ khung 9 tầng.

- Với cùng một hệ khung, độ lệch chuẩn của hệ khung ở các trận động đất LA2/50 lớn hơn nhiều so với trận động đất LA10/50.

Hình 5 và Hình 6 thể hiện giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của các hệ khung được xác định bởi các phương pháp NSP-1, NSP-2, NSP-3 so với nghiệm chính xác NL-RHA.



**Hình 5.** Giá trị trung bình chuyển vị đỉnh của các hệ khung được xác định bằng các phương pháp so với phương pháp NL-RHA



**Hình 6.** Sai lệch chuyển vị đỉnh của các hệ khung được xác định bằng các phương pháp so với phương pháp NL-RHA



#### 4. Kết luận, kiến nghị

- Giá trị trung bình chuyển vị đỉnh được xác định bằng các phương pháp ở mỗi bộ động đất là khác nhau.

- Độ lệch chuẩn chuyển vị đỉnh của các hệ khung ứng với mỗi bộ các trận động đất được xác định bởi các phương pháp khác nhau thì khác nhau và có sự tách biệt giữa một nhóm là NSP-2, NSP-3 và nhóm còn lại là NSP-1. Độ lệch chuẩn của phương pháp NSP-1 lớn hơn nhiều so với phương pháp NSP-2 VÀ NSP-3 ở hai bộ động đất.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ATC-40, Seismic Evaluation and Retrofit of Concrete Buildings, Redwood City, California, (1996).
2. FEMA-356, Prestandard and Commentary for the Rehabilitation of Buildings, (2000).
3. Goel, R. K., and A. K. Chopra, *Evaluation of MPA Procedure Using SAC Buildings*, Journal of Structural Engineering, ASCE, submitted for publication, (2002).
4. Chopra A.K. and Goel R.K., *A Modal Pushover Analysis Procedure to Estimating Seismic Demands for Buildings: Theory and Preliminary Evaluation*, PERR Report Pacific Earthquake Engineering Research Center, University of California, Berkeley, (2001).
5. Somerville, P. et al., *Development of Ground Motion Time Histories for Phase 2 of the FEMA/SAC Steel Project*. SAC Background Document Report No. SAC/BD-9/04, SAC Joint Venture, 555 University Ave., Sacramento, California, (1997).

## TRAINING THE LEARNER'S THINKING THROUGH THE REVERSE PROBLEM OF BUILDING THE ALTERNATIVE CIRCUIT OF TRANSFORMERS WHEN CONVERTING FROM PRIMARY TO SECONDARY

NGUYEN NGOC MY\*, NGUYEN THAI BAO  
Faculty of Engineering and Technology, Quy Nhơn University

### ABSTRACT

Based on the basic electromagnetic equations so as to establish the diagram of the alternative circuit is the principal content which makes the research foundation for electric machines - a primary subject of electrical engineering. Mastering and applying effectively the alternative circuit of the transformer not only help learners to study transformers but also study other types of electric machines efficiently. Course books and materials on the transformer only build the alternative circuit of the transformer when converting the secondary side to the primary one (the directly proportional problem); however, when reversing the learner is confused, unable to resolve the problem. This paper deals with the challenges above, and this reversible problem is also used for certain more complicated situations, contributing to train the learner's thinking.

**Keyword:** Diagram of the alternative circuit, converting the secondary side to the primary one, learner's thinking.

### TÓM TẮT

#### Rèn luyện tư duy người học qua bài toán ngược xây dựng sơ đồ thay thế máy biến áp khi qui đổi sơ cấp về thứ cấp

Dựa vào các phương trình điện từ cơ bản để xây dựng sơ đồ thay thế là nội dung trọng tâm, làm cơ sở để nghiên cứu các máy điện - môn học nền tảng của ngành điện. Nắm chắc, hiểu sâu và vận dụng tốt sơ đồ thay thế máy biến áp không những giúp người học nghiên cứu máy biến áp mà còn nghiên cứu các loại máy điện khác một hiệu quả. Các giáo trình, tài liệu về máy biến áp chỉ xây dựng sơ đồ thay thế máy biến áp khi qui đổi phía thứ cấp về sơ cấp (bài toán thuận), khi qui đổi ngược lại thì người học lúng túng, không giải quyết được. Nội dung bài báo này sẽ giúp giải quyết những vấn đề trên và sử dụng bài toán ngược này cho các trường hợp cụ thể, phức tạp hơn, góp phần rèn luyện năng lực tư duy cho người học.

**Từ khóa:** Sơ đồ thay thế, qui đổi phía thứ cấp về sơ cấp, năng lực tư duy.

#### 1. The alternative circuit of the two-core transformer

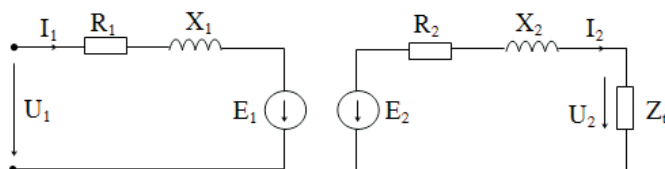


Figure 1. The alternative circuit of the transformer before converting

\*Email: nguyennngocmy.ktcn@gmail.com

Ngày nhận bài: 23/4/2018; Ngày nhận đăng: 16/5/2018

**1.1. Converting the secondary side to the primary one**

$$\text{Converting parameters: } \begin{cases} E'_2 = kE_2; U'_2 = k U_2; \\ I'_2 = \frac{I_2}{k}; R'_2 = k^2 R_2 \end{cases} \Rightarrow X'_2 = k^2 X_2 \Rightarrow \begin{cases} R'_t = k^2 R_t \\ X'_t = k^2 X_t \\ Z'^2_2 = k^2 Z_2 \\ Z'_t = k^2 Z_t \end{cases} \quad (1)$$

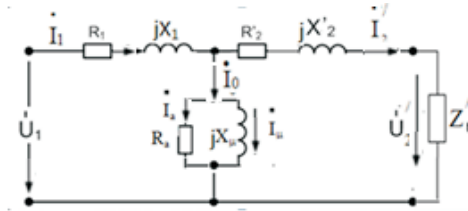


Figure 2. The alternative diagram of the transformer after converting from secondary to primary

**1.2. Converting the primary side to the secondary one**

$$\text{Converting parameters: } \begin{cases} E'_1 = \frac{E_1}{k}; U'_1 = \frac{U_1}{k}; I'_1 = k \cdot I_1; I'_0 = k I_0; \\ R'_1 = \frac{R_1}{k^2} \Rightarrow \begin{cases} X'_1 = \frac{X_1}{k^2} \\ R'_a = \frac{R_a}{k^2} \\ X'_\mu = \frac{X_\mu}{k^2} \end{cases} \end{cases} \quad (2)$$

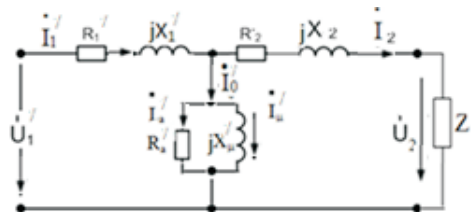
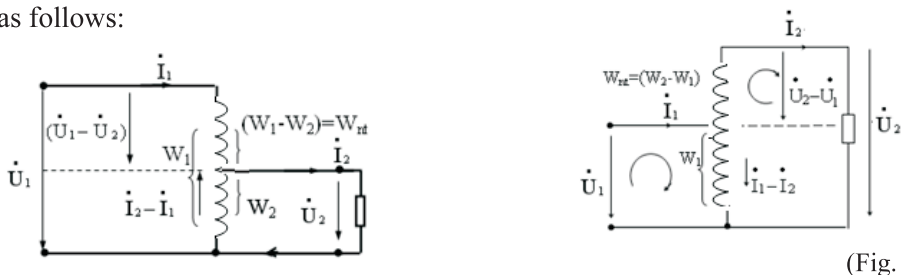


Figure 3. The alternative diagram of the transformer after converting from primary to secondary

**2. Building an alternative circuit of the step-up auto-transformer from the one of the step-down auto-transformer converting primary to secondary**

Based on the alternative circuit of the step-down auto-transformer converting primary to secondary and the transformer reciprocity, an alternative circuit of the step-up auto-transformer can be built as follows:



(Fig. a)

(Fig. b)

Figure 4. The circuits of the step-down auto-transformer (Fig. a) and the step-up one (Fig. b)

In [1], a characteristic system of the step-down auto-transformer is constructed:

$$\begin{cases} \dot{I}_1 = \dot{I}_o + \dot{I}_2' \\ \dot{U}_1 = (Z_{nt} + Z_2 - k_{12}Z_2)\dot{I}_1 + (k_{12}Z_2 + j\omega L_\mu)\dot{I}_o \\ \dot{U}_2' = (k_{12}Z_2 + j\omega L_\mu)\dot{I}_o - \left[ k_{12}^2 \left( 1 - \frac{1}{k_{12}} \right) \right] Z_2 \dot{I}_2' \end{cases} \quad (3)$$

From (3), if the loss of iron is considered, an alternative circuit (Figure 5) can be inferred:

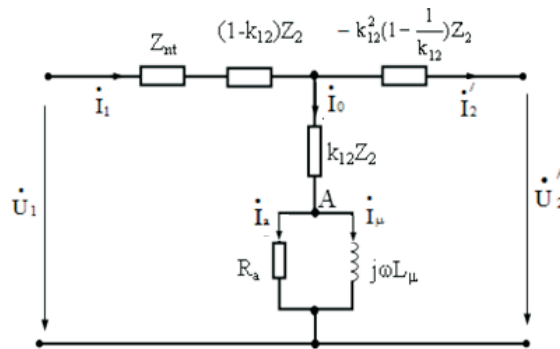


Figure 5. The alternative circuit of the step-down auto-transformer

In order to establish an alternative circuit of the step-up auto-transformer (figure 4b), from the alternative circuit of the step-down auto-transformer (figure 5), the following steps should be fulfilled:

### 2.1. Converting primary to secondary

The alternative circuit of the step-down auto-transformer (figure 5) will become that in figure 6 when converting from primary to secondary:

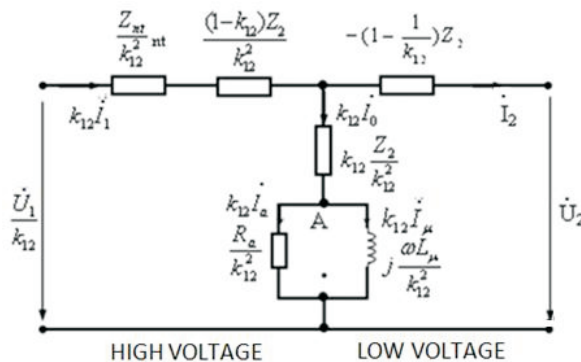


Figure 6. The alternative circuit of the step-down auto-transformer when converting from primary to secondary

### 2.2. Changing the direction energy transfer from low voltage to high voltage

When changing the energy direction transfer from the secondary side (low voltage) to the primary side (high voltage), the alternative circuit in figure 6 will be in the form in figure 7:

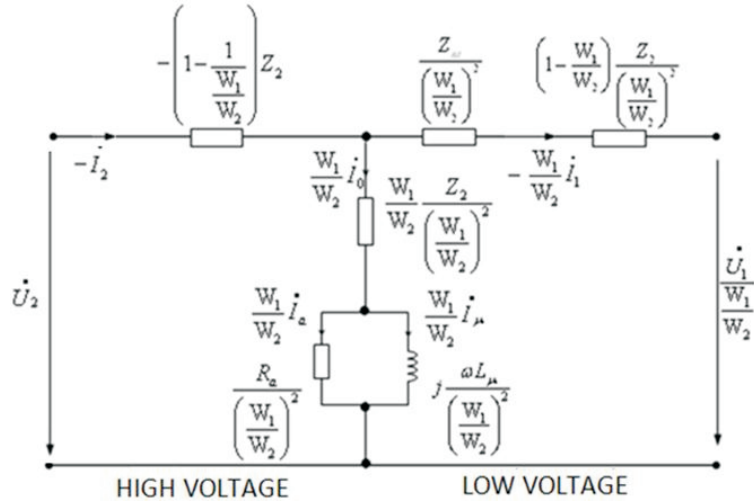


Figure 7. The alternative circuit of the step-down auto-transformer from primary to secondary

**2.3. Permuting the primary (high voltage) and secondary (low voltage) names in the alternative circuit of Figure 4**

When permuting the primary (high voltage) and secondary (low voltage) names, the alternative circuit in Figure 6 will be: primary (low voltage), secondary (high voltage). Then the transformer will become the step-up auto-transformer as in Figure 4b:

The auto-transformer is a step-up transformer when primary voltage  $U_1$  is put into the low voltage side. Then the primary side (low voltage) is at index 1, the secondary side (high voltage) index 2. Therefore, the low voltage index (2 to 1) and the high voltage index (1 to 2) must be permuted.

$$Z_2 \rightarrow Z_1 ; U_2 \rightarrow U_1 ; I_2 \rightarrow I_1 ; W_2 \rightarrow W_1 \text{ và } W_1 \rightarrow W_2$$

Then, the alternative circuit in Figure 5 will be:

\* **For the left branch:**  $\left(1 - \frac{1}{\frac{W_1}{W_2}}\right) Z_2$  index 2 changed to 1 and vice versa:

$$\left(1 - \frac{1}{\frac{W_1}{W_2}}\right) Z_2 \rightarrow \left(1 - \frac{1}{\frac{W_2}{W_1}}\right) Z_1 = \left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right) Z_1 = (1 - k_{12}) Z_1 \tag{4}$$

\* **For the middle branch:**

- *Components:*  $\frac{W_1}{W_2} \frac{Z_2}{\left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2} = \frac{W_2}{W_1} Z_2$  index 2 changed to 1 and vice versa:

$$\frac{W_2}{W_1} Z_2 \rightarrow \frac{W_1}{W_2} Z_1 = k_{12} Z_1 \tag{5}$$

- Components:  $j \frac{\omega L_\mu}{\left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2} = \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2 \cdot j\omega L_\mu$  index 2 changed to 1 and vice versa:

$$\left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2 \cdot j\omega L_\mu \rightarrow \left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2 \cdot j\omega L_\mu = k_{12}^2 j\omega L_\mu \quad (6)$$

- Components :  $\frac{R_a}{\left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2} = \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2 R_a$  index 2 changed to 1 and vice versa:

$$\left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2 R_a \rightarrow \left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2 R_a = k_{12}^2 R_a \quad (7)$$

- Components :  $\frac{W_1}{W_2} \dot{I}_0$  index 2 changed to 1 and vice versa:

$$\frac{W_1}{W_2} \dot{I}_0 \rightarrow \frac{W_2}{W_1} \dot{I}_0 = \frac{\dot{I}_0}{\frac{W_1}{W_2}} = \frac{\dot{I}_0}{k_{12}} \quad (8)$$

- Components :  $\frac{W_1}{W_2} \dot{I}_a$  index 2 changed to 1 and vice versa:

$$\frac{W_1}{W_2} \dot{I}_a \rightarrow \frac{W_2}{W_1} \dot{I}_a = \frac{\dot{I}_a}{\frac{W_1}{W_2}} = \frac{\dot{I}_a}{k_{12}} \quad (9)$$

- Components :  $\frac{W_1}{W_2} \dot{I}_\mu$  index 2 changed to 1 and vice versa:

$$\frac{W_1}{W_2} \dot{I}_\mu \rightarrow \frac{W_2}{W_1} \dot{I}_\mu = \frac{\dot{I}_\mu}{\frac{W_1}{W_2}} = \frac{\dot{I}_\mu}{k_{12}} \quad (10)$$

\* For the right branch :  $\frac{Z_{nt}}{\left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2} + \left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right) \frac{Z_2}{\left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2}$  can be transformed into:

$$\frac{Z_{nt}}{\left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2} + \left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right) \frac{Z_2}{\left(\frac{W_1}{W_2}\right)^2} = Z_{nt} \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2 + \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2 \left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right) Z_2$$

Changing index 2→ 1 and 1→2 in the right side of (2), we have:

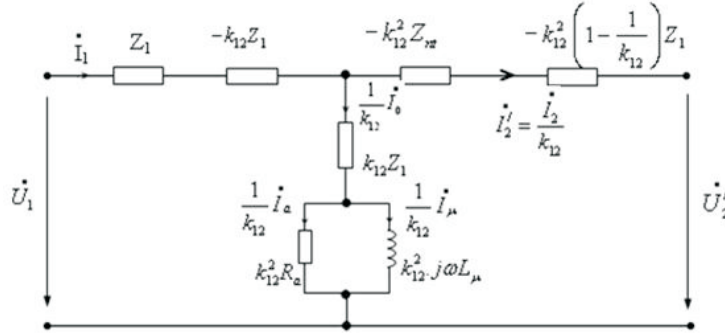
$$Z_{nt} \left( \frac{W_2}{W_1} \right)^2 + \left( \frac{W_2}{W_1} \right)^2 \left( 1 - \frac{W_1}{W_2} \right) Z_2 \rightarrow Z_{nt} \left( \frac{W_1}{W_2} \right)^2 + \left( \frac{W_1}{W_2} \right)^2 \left( 1 - \frac{W_2}{W_1} \right) Z_1$$

$$\text{hay } Z_{nt} \left( \frac{W_1}{W_2} \right)^2 + \left( \frac{W_1}{W_2} \right)^2 \left( 1 - \frac{W_2}{W_1} \right) Z_1 = k_{12}^2 Z_{nt} + k_{12}^2 \left( 1 - \frac{1}{k_{12}} \right) Z_1$$

Therefore, the items in the right side can be replaced as follows:

$$\frac{Z_{nt}}{\left( \frac{W_1}{W_2} \right)^2} + \left( 1 - \frac{W_1}{W_2} \right) \frac{Z_2}{\left( \frac{W_1}{W_2} \right)^2} \text{ equals } k_{12}^2 Z_{nt} + k_{12}^2 \left( 1 - \frac{1}{k_{12}} \right) Z_1 \quad (11)$$

Apply the value from (4) to 11 into the alternative circuit in Figure 7, we can find out the alternative circuit of the step-up auto-transformer (Figure 8) inferred from the transformer reciprocity:



**Figure 8.** The alternative circuit of the step-up auto-transformer with the no-load current  $I_0$  built from the alternative circuit of the step-down auto-transformer

In which:

$$I_{0 \text{ (high voltage)}} = \frac{1}{k_{12}} I_{0 \text{ (low voltage)}} \quad I_{a \text{ (high voltage)}} = \frac{1}{k_{12}} I_{a \text{ (low voltage)}}$$

$$I_{\mu \text{ (high voltage)}} = \frac{1}{k_{12}} I_{\mu \text{ (low voltage)}} \quad R_{a \text{ (high voltage)}} = k_{12}^2 R_{a \text{ (low voltage)}}$$

$$j\omega L_{\mu \text{ (high voltage)}} = k_{12}^2 j\omega L_{\mu \text{ (low voltage)}}$$

$$\text{With: } k_{12} = \frac{W_1}{W_2}$$

Then the alternative circuit of the step-up auto-transformer as in Figure 9 is acquired. This is the circuit established in [3] :

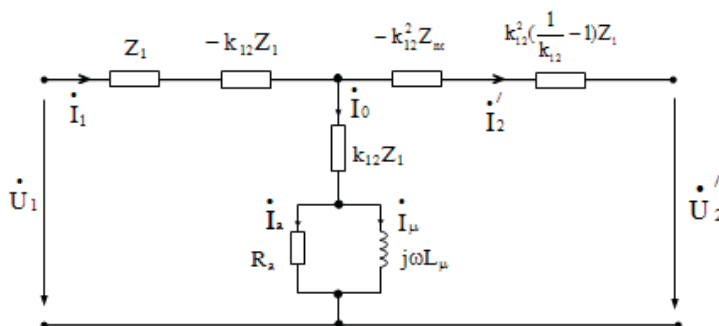


Figure 9. The alternative circuit of the step-up auto-transformer with the no-load current  $I$  considered

### 3. Conclusion

Based on the alternative circuit of the step-down auto-transformer converting primary to secondary and the transformer reciprocity, an alternative circuit of the step-up auto-transformer can be constructed. This diagram accurately reflects the energy process occurring in the machine and is completely appropriate with the diagram established from the basic electromagnetic equations in [3]. This asserts the accuracy of the alternative circuits of the auto-transformer and the 3-core 3-phase auto-transformer, in which the two-core auto-transformer has been built in [1], [2], [3].

The reversible problem above helps to train the learner’s thinking, research methodology, which makes the learner have a thorough understanding about not only the transformer but also other types of electric machines.

### REFERENCES

1. Nguyen Ngoc My, Dang Van Dao, Le Van Doanh, *Equivalent schema of autotransformer with consideration of no-load current*, Journal of Science & Technology N $\text{\u00b0}$  46-47, (2004).
2. Nguyen Ngoc My, Dang Van Dao, Le Van Doanh, *Equivalent schema of three-phase three-winding transformer with two-winding connection model for autotransformer*, Journal of Science & Technology N $\text{\u00b0}$  48-49, (2004).
3. Nguyen Ngoc My, *Equivalent schema of step-up autotransformer with consideration of no-load current*, Scientific Notification of Quynhon University N $\text{\u00b0}$  28, (2005).
4. Pham Van Binh, Le Van Doanh, *Transformer-Theory-Operation-Maintenance-Testing*, Publishing scientific and technical, Hanoi, (2002).
5. Dang Van Dao, Le Van Doanh, *Modern methods in research and calculation of electricity*, Publishing scientific and technical, Hanoi, (2001).
6. Guemes Alonso, Jose\u00fa Atonio, *A New Method for Calculating of Leakage Reactances and Iron Losses in Transformers*, E.U Ingenieria T\u00e9cnica Industrial, (2001).
7. Chipin Sun, Nasser H. Kutkut, D.W. Novotny, D.M.Divan, *General Equivalent circuit of a multi-winding co-axial winding transformer*, IEEE, (1995).



## SHORT-TERM SOLARPHOTOVOLTAIC POWER FORECASTING ERROR DISTRIBUTION ESTIMATION

TUAN-HO LE

Department of electrical engineering, Faculty of Engineering and Technology, Quy Nhon University

### ABSTRACT

*Among the potential renewable energies, solar photovoltaic (PV) power has recently experienced enormous utilization in electrical power generation due to the advances of solar PV technologies. Various studies have been conducted in order to forecast solar PV power generation in different perspectives. Unfortunately, there is always a mismatch between the forecasted solar PV power data from the proposed methodologies and the measured generation data. Therefore, the main purpose of this paper is to statistically investigate the short-term solar PV power forecasting errors of practical generation measurements. First of all, the Belgium short-term solar PV power generation data was analyzed. Secondly, the solar PV power forecasting errors were considered by using different statistical methods. Then, the analyzed error distribution of solar PV power was compared with the commonly assumed normal distribution. Finally, a correcting method was utilized to improve the assumption of solar PV power forecasting error distribution.*

**Keywords:** Error distribution, forecasting, short-term, solar photovoltaic power.

### TÓM TẮT

#### Ước lượng thống kê hàm phân phối của sai số trong dự báo ngắn hạn về năng lượng mặt trời

Các dạng năng lượng tái tạo bao gồm năng lượng gió và năng lượng mặt trời được xem như là nguồn năng lượng sạch và nguồn năng lượng vô tận trên thế giới. Do đó, gần đây, năng lượng mặt trời được sử dụng rộng rãi trong các nguồn điện của các hệ thống điện bởi các ưu điểm và sự tiến bộ về công nghệ của dạng năng lượng này. Việc dự báo về lượng điện năng được tạo ra bởi các tấm pin năng lượng mặt trời là một công việc khá quan trọng và đã có nhiều nghiên cứu đề xuất các phương pháp dự báo về lượng điện năng tạo ra. Tuy nhiên, các phương pháp dự báo này hầu như không thể hiện được sự vượt trội so với các phương pháp còn lại do có sai số lượng điện năng dự báo và đo đạc được. Do đó, các nhân viên vận hành hệ thống điện cần hiểu rõ về các sai số dự báo này để có thể vận hành hệ thống điện tốt hơn. Chính vì vậy, mục tiêu chính của bài báo này là nghiên cứu theo thống kê các sai số dự báo ngắn hạn của năng lượng mặt trời sử dụng các dữ liệu thực tế. Trước tiên, bài báo phân tích dữ liệu điện năng được tạo ra bởi năng lượng mặt trời trong hệ thống điện của Bỉ. Sau đó, các sai số dự báo năng lượng điện mặt trời được xem xét theo nhiều tiêu chuẩn thống kê khác nhau. Tiếp theo đó, hàm phân phối sai số này được phân tích và so sánh với hàm phân phối chuẩn. Cuối cùng, một phương pháp hiệu chỉnh được áp dụng trong bài báo này với mục đích là để giảm nhẹ giả thiết về hàm phân phối sai số trong dự báo ngắn hạn của năng lượng mặt trời.

**Từ khóa:** Dự báo, hàm phân phối sai số, năng lượng mặt trời, ngắn hạn.

---

\*Email: [tuanhole@qnu.edu.vn](mailto:tuanhole@qnu.edu.vn)

Ngày nhận bài: 18/5/2018; Ngày nhận đăng: 30/6/2018

## 1. Introduction

The conventional energy resources from fossil fuels have been gradually reduced in electrical power generation systems because of several environmental issues about greenhouse, global warming, and climate change. In order to achieve this purpose, a transition from these traditional energies towards renewable energy resources such as wind power and solar power, is imperative. Particularly solar power generated through photovoltaics (PV) has seen tremendous growth over the last decade, with a total of 227.1 GW installed at the end of 2015 [1]. According to IEA's highest projection, the installation of global solar PV power capacity could exceed 1700 GW by 2030 [2]. Unfortunately, high penetration of renewable energy into interconnected power systems is challenging to the balance of electricity due to the variability of these weather-dependent generation resources. The unpredicted solar PV power output adversely affects the stability, reliability, and scheduling of the power system operation, aside from the economic benefit [3,4]. An accurate forecasting of solar PV power generation may diminish the uncertainty of solar PV power on several electrical system issues, such as system reliability, power quality, and penetration level of PV systems. Therefore, a variety of useful forecasting methodologies and techniques were proposed to predict the solar PV power generation. According to time framework, solar PV power forecasting methodologies can be divided into four different types, namely very short-term, short-term, medium-term, and long-term predictions [5]. According to [5], very short-term solar PV power forecasting can refer to the generation information from a few seconds to minutes, and the application of this classification is for solar PV and storage control and electricity market clearing. Short-term prediction is used for the data from 1 hour up to 48-72 hours, and such forecasts are crucial for different decision-making problems involved in the electricity market and power system operation, including economic dispatch, unit commitment. The medium-term forecasting indicates the forecasting up to one week ahead, and it is classified for maintenance scheduling of PV plants, conventional power plants, transformers, and transmission lines. The long-term prediction/estimation can be applied for long-term solar energy assessment and PV plant planning up to months to years. In this paper, the short-term forecasting is used to analyze the solar PV power.

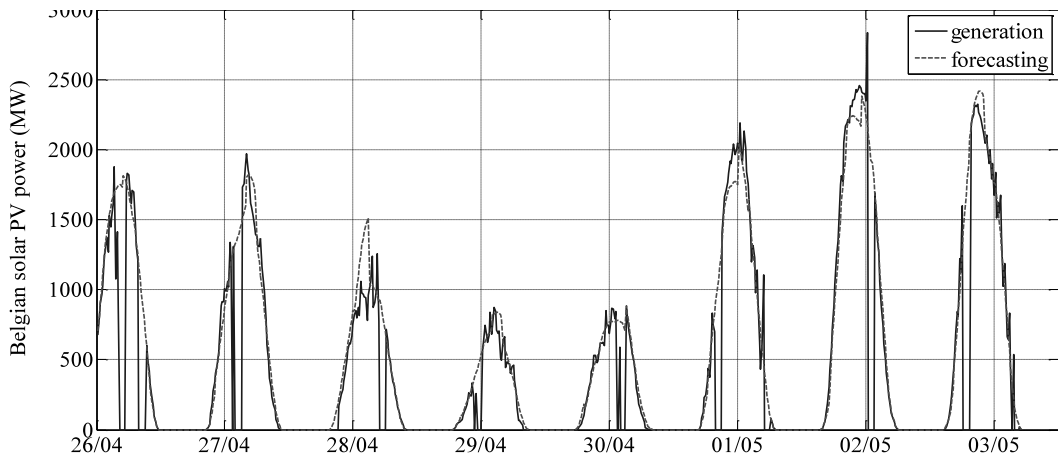
Similar to wind power forecasting domain, solar PV power forecasting methods can be generally classified in terms of physical models, traditional statistical methods, artificial intelligent (AI) approaches, and hybrid models [5, 6, 7]. Statistical approaches are based on data-driven formulation using historical measured data to forecast solar time series [8]. Several AI-based techniques were proposed to construct solar forecasters [9]. Physical models are based directly or indirectly on numerical weather prediction (NWP) or satellite images that predict solar irradiance and solar PV generation [10, 11]. The combination of two or three mentioned models can provide different hybrid models [12, 13]. All of the forecasting models and tools were proposed to estimate the most accurate solar PV power generation values compared to the measured ones. Unfortunately, there are always errors between the predicted and practical data due to several factors, such as solar prediction, the path of sun, the atmosphere's condition, the scattering process, and the characteristics of a solar power plant. In most existing methods and

statistical viewpoint, the forecast error distribution is often assumed to be normally distributed. This assumption may not always be guaranteed when the solar PV power forecast error distribution includes skewness and excess kurtosis. In this situation, the assumption of error distribution will have an impact on the final study results. Moreover, the error distribution is often assumed to be normal distribution with zero mean and constant variance. While assumed error distribution in solar power forecasting is normally distributed, the mean of this distribution does not always equal zero. Therefore, the primary motivation of this paper is to analyze the statistical properties of short-term solar PV power forecasting error distribution from Belgian solar power generation measurements. The comparisons were made between the investigated results and the commonly assumed normal distribution in most of electrical power system simulation studies. Finally, a correcting method was utilized to improve the normal distribution assumption of solar PV power forecasting error distribution.

## **2. Data analysis**

### **2.1. Belgium solar PV power generation**

In this paper, solar PV power generation forecasting data from Belgian transmission system operator on their homepage was analyzed [14]. Belgium's installed solar power capacity is currently 416.27 MW. The significant level of such solar PV capacity increases steadily, and this is also expected to progress in the following years. At every quarter of an hour, the unique quarter-hourly power generation value for upscaled measurements can be updated. This is also the amount of solar power generation equivalent to the running average evaluated for that particular quarterhour. In this paper, the available solar power data was monitored from April 26<sup>th</sup>, 2018 to May 03<sup>rd</sup>, 2018. The Belgian solar PV power generation and forecasting information was demonstrated in Figure 1. The solar power forecasting data was demonstrated by the solid line. The solar power forecasting data was illustrated by the dashed line. In the analyzed period, the mean value of generated solar power was 476.40 MW, the maximum generated solar power value was 2833.45 MW, and the minimum generated solar power generation was 0.00 MW. Also, the mean value of predicted solar power was 563.28 MW, the maximum predicted power generation was 2419.39 MW, and the minimum predicted solar power value was 0.00MW.



**Figure 1.** Belgian solar PV power generation and forecasting

## 2.2. Statistical background

The Belgian solar power measurements were analyzed by several statistical techniques in this paper. From statistical viewpoint, the range of values of a continuous random variable is normally illustrated by a probability density function (i.e., pdf) or density. The normal distribution is usually assumed to describe solar power forecasting error distribution. The first two standardized moments consisting of mean (i.e.,  $\mu$ ) and standard deviation (i.e.,  $\sigma$ ) or variance (i.e.,  $\sigma^2$ ) are the primary information of solar PV power forecasting error distribution. In addition, the third moment of distribution (i.e., skewness) is the measurement of a probability distribution's asymmetry, while kurtosis provides a measurement of the peakedness of a distribution as well as the weight of the tails of the distribution. If an observed data set is assumed to be normally distributed, the values of both skewness and kurtosis equal zero. In statistics, a histogram represented by a bar chart is normally used to demonstrate both the skewness and kurtosis of the probability distribution of a continuous variable. Another useful statistical criterion is quantile-quantile (Q-Q) plot which can be employed to compare the probability distribution of the Belgian solar power data set to the associated normal distribution by drawing their quantiles against each other. Furthermore, a probability plots is a graphical representation for comparing the similarities and differences between the distribution of observed data and the corresponding normal distribution. In this given plot, the non-normality of the observed data set with the associated 95% confidence interval (i.e., significance level  $\alpha=0.05$ ) is investigated by using Anderson-Darling (i.e., AD) test. Finally, a plot of empirical cumulative distribution function (i.e., cdf) is a statistical criterion used to evaluate the fitness of a distribution to solar power data, to estimate percentiles, and to compare different sample distributions. While the fitted distribution in a probability plot is a straight line, the fitting distribution in an empirical cdf plot is a highly nonlinear curve. In order to perform all statistical analysis in this paper, the MINITAB software and MATLAB software were utilized.

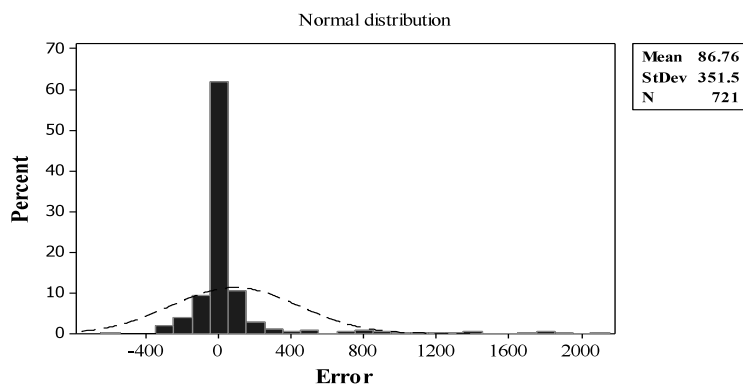
## 3. Results

The impact of solar PV power generation forecasting error distribution on operations of power system will be considered in this section. The distribution of solar PV power generation

forecasting errors observed in seven days from Belgian transmission power system was investigated. In this paper, error solar PV power value (i.e.,  $P_{forecast}$ ) is calculated by subtracting the forecast value (i.e.,  $P_{forecast}$ ) to the realized value (i.e.,  $P_{actual}$ ) as follows:

$$\varepsilon_{power} = P_{forecast} - P_{actual} \tag{1}$$

Figure 2 shows a histogram plot of the observed solar PV power forecast errors from Belgian transmission system in 2018. In this figure, the dotted line demonstrates a normal distribution with the mean value (86.76 MW) and standard deviation (351.5 MW) as the observed errors. The mean value (86.76 MW) shows the positive mean bias. In this figure, the number of observed data points is shown by N (i.e., 721). The observed error distribution is highly peaked, with the extremely right tail than the corresponding normal distribution. The error distribution of Belgian solar power generation forecasting is positive skew and leptokurtic. This histogram plot shows that the solar power generation error distribution is highly non-normal.



**Figure 2.** Histogram of the observed solar PV power generation forecast errors in the Belgian transmission system in MW

In statistics, a Q-Q plot is also used to examine the normality of the distribution. A normal Q-Q plot of Belgian solar power forecast errors generated by MATLAB software was shown in Figure 3. The solid line in the graph get cover the first and third quantiles of the planes of the observed data. This QQ plot also confirms non-normality of the errors distribution because all observations (i.e., the star symbols) do not fit the straight line. The probability plot of Belgian solar PV power generation forecasting errors with the corresponding 95% confidence intervals was drawn by using statistical MINITAB software as shown in Figure 4. Three solid lines in Figure 4 indicate a normal distribution of the observed data (i.e., the middle line) with the same mean (i.e., 86.76 MW) and standard deviation (i.e., 351.5 MW) with the associated 95% confidence intervals (i.e., two border solid lines).

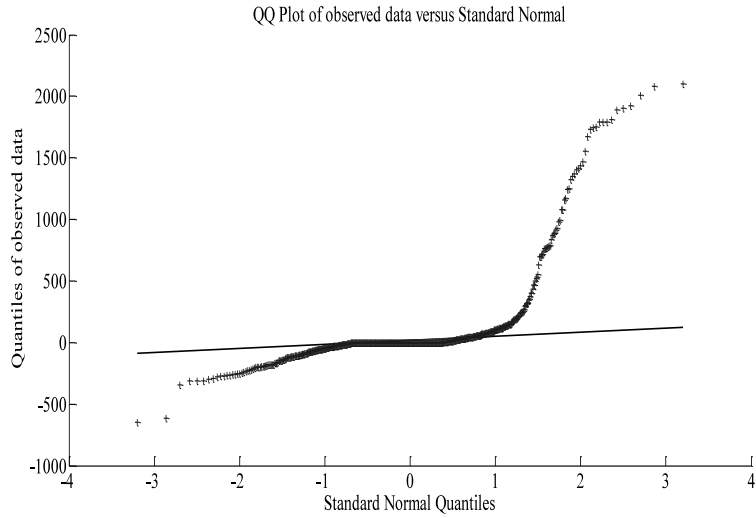


Figure 3. Q-Q plot of Belgian solar PV power generation forecast errors

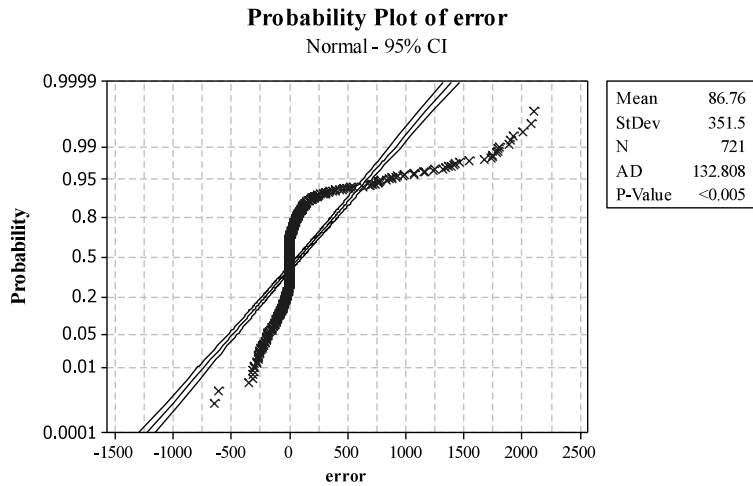
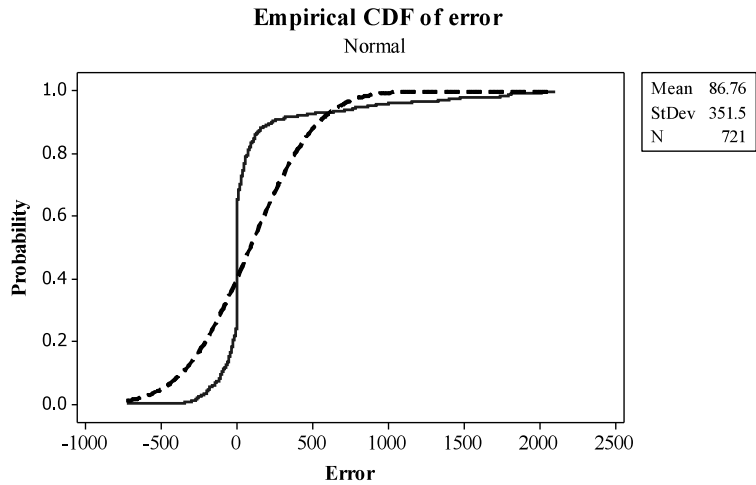


Figure 4. Probability plot of Belgian solar PV power generation forecasting errors with the associated 95% confidence intervals

The solar power errors shown as the star symbols in Figure 4 (i.e., outside the 95% confidence intervals) indicate the non-normality of the solar power error distribution. Both AD test value (132.808 greater than 0.641) and p-value (less than 0.005) describe the null hypothesis of the forecast error data coming from a normal distribution that was rejected at a statistical significance level of  $\alpha = 0.05$ . A cdf plot of the observed errors and the corresponding normal distribution is shown in Figure 5. In this figure, the dashed line shows the fitted normal distribution with the same mean and standard deviation and the solid line show the empirical cdf of the observed errors. This figure also confirms the non-normality of the errors distribution because the dashed line is different with the solid line.



**Figure 5.** A cdf plot of Belgian solar PV power generation forecasting errors

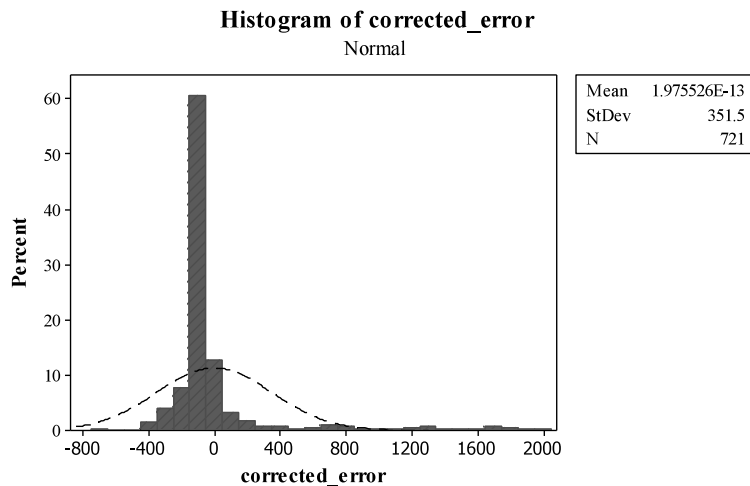
Obviously, Figures (2) - (5) showed that the solar PV power forecasting errors are non-normal distribution which is usually assumed in the existing solar PV power generation forecasting studies. The estimated mean value of errors in the fitted normal distribution (i.e., 86.76 MW) as shown in Figures (2) - (5) are not zero. The accuracy of solar PV power forecasting models and methods can be increased by improving this mean value. The corrected solar PV power generation forecast can be transformed by subtracting the mean value of solar PV power forecast errors from solar PV power forecast as follows:

$$P_{forecast}^{correct} = P_{forecast} - E(\epsilon_{power})$$

(2) where  $P_{forecast}^{correct}$  and  $E(\epsilon_{power})$  are the corrected solar PV power forecast and the average of solar PV power forecast errors, respectively. Based on Equation (2), the corrected solar power forecast errors (i.e.,  $\epsilon_{power}^{correct}$ ) can be calculated as follows:

$$\epsilon_{power}^{correct} = P_{forecast}^{correct} - P_{actual} \tag{3}$$

From Equation (3), the fitted normal distribution of the corrected solar power forecast errors can be drawn in Figure 6. As shown in Figure 6, the fitted normal distribution of corrected errors has zero mean value and the same standard deviation value (i.e., 351.5 MW) with the previous error value as shown in Figure 2.



*Figure 6. Histogram of the corrected solar PV power generation forecast errors in the Belgian transmission system in MW*

Obviously, the biased mean of error in the commonly assumed normal distribution showed that the existing difference between the forecasted and practical values in most actual forecasting methods. This normal assumption may cause the errors of forecasting results. Based on the proposed method, the error of solar power forecasting in common assumption is expected to be reduced when the mean of errors of the normal distribution equals to zero. Hence, the accuracy of the solar power forecasting can be increased. Therefore, the errors of solar power generation scheduling will be diminished.

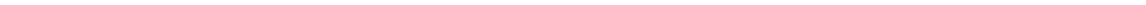
#### 4. Conclusions

In this study, the solar PV power generation information including the forecast values and practical measurements from Belgian transmission system was investigated. In addition, the short-term solar PV power generation errors were analyzed by using various statistical methods including histogram plot, quantile-quantile plot, probability plot, Anderson-Darling test, and empirical cumulative distribution function plot. The errors distribution of solar PV power generation forecasting is not normally distributed as frequently assumed in several existing solar PV power forecasting studies. Moreover, the mean value of the corresponding fitted normal distribution does not equal zero. Therefore, a corrected method was applied in order to transform the mean value of the fitted normal distribution into zero. The applied method was presumed to reduce the solar PV power forecasting errors of existing estimation models and methods. For further studies, the Belgian short-term solar PV power generation forecasting errors will be statistically analyzed with other renewable resources in the same electrical power system. The actual distribution of renewable generation forecasting errors also can be investigated.



## REFERENCE

1. International Energy Agency, *Snapshot of global photovoltaic markets*, Technical Report, (2016).
2. International Energy Agency, *Technology roadmap: solar photovoltaic energy*, Technical Report, (2014).
3. Strzalka, A., Alam, N., Duminil, E., Coors, V., and Eicker, U., *Large scale integration of photovoltaics in cities*, Applied Energy, 93, 413-421, (2012).
4. Woyte, A., Van Thong, V., Belmans, R., and Nijs, J., *Voltage fluctuations on distribution level introduced by photovoltaic systems*. IEEE Trans Energy Convers, 21 (1),202–209, (2006).
5. Wan, C., Zhao, J., Song, Y., Xu, Z., Lin, J., and Hu, Z., *Photovoltaic and solar power forecasting for smart grid energy management*, CSEE Journal of Power and Energy Systems, 1 (4), 38-46, (2015).
6. Tung, D. D., and Le, T. H., *A statistical analysis of short-term wind power forecasting error distribution*. International Journal of Applied Engineering Research, 12 (10), 2306-2311, (2017).
7. Liu, Y., Li, Z., Bai, K., Zhang, Z., Lu, X., and Zhang, X., *Short-term power-forecasting method of distributed PV power system for consideration of its effects on load forecasting*, The Journal of Engineering, 13, 865-869, (2017).
8. Bacher, P., Madsen, H., and Nielsen, H. A., *Online short-term solar power forecasting*. Solar Energy, 83(10), 1772-1783, (2009).
9. Sfetsos, A., and Coonick, A. H., *Univariate and multivariate forecasting of hourly solar radiation with artificial intelligence techniques*. Solar Energy, 68 (2), 169-178, (2000).
10. Perez, R., Lorenz, E., Pelland, S., Beauharnois, M., Van Knowe, G., Hemker Jr, K., ...and Steinmayer, G., *Comparison of numerical weather prediction solar irradiance forecasts in the US, Canada and Europe*. Solar Energy, 94, 305-326, (2013).
11. Geraldi, E., Romano, F., and Ricciardelli, E., *An advanced model for the estimation of the surface solar irradiance under all atmospheric conditions using MSG/SEVIRI data*. IEEE transactions on geoscience and remote sensing, 50(8), 2934-2953, (2012).
12. Nanou, S. I., Papakonstantinou, A. G., and Papatthanassiou, S. A., *A generic model of two-stage grid-connected PV systems with primary frequency response and inertia emulation*. Electric Power Systems Research, 127, 186-196, (2015).
13. Bouzerdoum, M., Mellit, A., and Pavan, A. M., *A hybrid model (SARIMA–SVM) for short-term power forecasting of a small-scale grid-connected photovoltaic plant*. Solar Energy, 98, 226-235, (2013)
14. Belgian solar power generation and forecasts, Available online: <http://www.elia.be/en/grid-data/power-generation/Solar-power-generation-data/> Graph, (2018).



## ĐẶC ĐIỂM SINH HỌC DINH DƯỠNG CỦA CÁ CHẠCH CÁT (*Cobitis* sp.) PHÂN BỐ Ở SÔNG AN LÃO - BÌNH ĐỊNH

VÕ VĂN CHÍ<sup>1\*</sup>, TRẦN THANH AN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Sinh - KTNN, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Phòng Thanh tra - Pháp chế, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

Cá Chạch cát (*Cobitis* sp.) là loài cá nước ngọt có kích thước nhỏ, màu sắc đẹp, được xem là loài cá có tiềm năng cho nuôi cảnh ở nước ta, tuy nhiên những hiểu biết về đặc điểm sinh học của loài này vẫn còn rất hạn chế. Trong nghiên cứu này, đặc điểm sinh học dinh dưỡng của cá được nghiên cứu thông qua khảo sát đặc điểm của hệ tiêu hóa và thức ăn tự nhiên của cá. Cấu tạo hệ tiêu hóa của cá và chỉ số tương quan giữa chiều dài ruột và chiều dài thân cho thấy cá có tính ăn thiên về động vật. Thành phần thức ăn tự nhiên của cá khá đa dạng, bao gồm rất nhiều loài con mồi thuộc 3 nhóm: động vật phù du, động vật đáy và tảo. Cường độ bắt mồi của cá khác nhau giữa những cá thể trong cùng nhóm cũng như giữa các nhóm kích cỡ. Như vậy, chúng tôi đã thu thập được những thông tin quan trọng về đặc điểm sinh học dinh dưỡng của cá Chạch cát, và hy vọng rằng những thông tin này sẽ góp phần quan trọng cho những nghiên cứu nuôi thuần dưỡng cá cũng như sinh sản nhân tạo cá sau này.

**Từ khóa:** Cá Chạch cát, cường độ bắt mồi, hệ tiêu hóa, tập tính ăn, thức ăn tự nhiên.

### ABSTRACT

#### Feeding Biology of Loach (*Cobitis* sp.) distributed in An Lao River - Binh Dinh

Loach (*Cobitis* sp.) is a freshwater fish species having small body and beautiful colour that has been considered as a potential ornamental fish species in Vietnam; however, the biological information of this species is not well known. In this study, feeding biology of this fish was studied by examining digestive system and natural food. The results showed that characteristics of its digestive system and the value of the relative length of the gut appeared to adapt carnivorous feeding. The natural food of this species was diverse and included lots of prey items belonging to 3 groups namely zooplankton, zoobenthos and algae. Its feeding intensity differed between individuals of the same size class as well as those of different size classes. Here, we collected some important information on feeding biology of loach with the hope to support next studies related to culturing and breeding this fish species.

**Keywords:** Digestive system, feeding behaviour, feeding intensity, loach, natural food.

#### 1. Đặt vấn đề

Cá cảnh nói chung và cá cảnh nước ngọt nước riêng ngày càng trở nên phổ biến trên thị trường giải trí. Sự hấp dẫn, cuốn hút của những con cá đẹp về màu sắc, hình dáng và đa dạng về chủng loại ngày càng thu hút sự quan tâm của nhiều người. Bên cạnh các loài cá cảnh nước ngọt đang được ưa chuộng và đã được nhân giống thành công như cá vàng, cá la hán, cá rồng, cá đĩa,...

\*Email: [chiqnu@gmail.com](mailto:chiqnu@gmail.com)

Ngày nhận bài: 10/5/2018; Ngày nhận đăng: 28/6/2018

thì ở nước ta vẫn còn nhiều loài cá nước ngọt khác từ tự nhiên cũng được đánh giá là có tiềm năng nuôi cảnh, trong đó có cá Chạch cát (Điều và cộng sự, 2016) [1].

Cá Chạch cát là một loài cá nước ngọt có kích thước nhỏ, có hình dáng và màu sắc đẹp, đã được một số nước nuôi làm cảnh. Tuy nhiên, ở Việt Nam nói chung và Bình Định nói riêng chưa có nghiên cứu nào về đặc điểm sinh học của loài cá này. Vì vậy, việc nghiên cứu những đặc điểm sinh học cơ bản để làm cơ sở cho nuôi thuần dưỡng và tiến xa hơn là sản xuất giống đối tượng này là cần thiết, góp phần đa dạng hóa đối tượng cá nước ngọt nuôi cảnh ở Việt Nam.

## 2. Vật liệu và phương pháp

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Loài cá Chạch cát *Cobitis* sp.

### 2.2. Thời gian và địa điểm nghiên cứu

- Thời gian: Đề tài được tiến hành từ 1/2017 đến 5/2017

- Địa điểm thu mẫu: Sông An Lão, xã Ân Hào Đông, huyện Hoài Ân, tỉnh Bình Định.

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.3.1. Thu và xử lý mẫu cá

Cá Chạch cát được đánh bắt trực tiếp tại khu vực nghiên cứu (vào khoảng 8-9 giờ sáng và 1-2 giờ chiều). Cá được phân chia thành 4 nhóm kích cỡ dựa vào chiều dài thân (2,5 – 4,1 cm, 4,2 – 5,8 cm, 5,9 – 7,5 cm và 7,6 – 9,2 cm) và được cố định trong dung dịch Formol 5%. Một số cá được sử dụng ngay sau khi đánh bắt để xác định các đặc điểm hình thái, giải phẫu cần thiết.



Hình 1. Vị trí thu mẫu (ký hiệu dấu sao)

#### 2.3.2. Khảo sát hệ tiêu hóa và xác định tập tính ăn của cá

- Mô tả đặc điểm của hệ tiêu hóa (tập trung vào các cơ quan như miệng, lược mang, và ruột) bằng việc kết hợp quan sát các đặc điểm bên ngoài và giải phẫu.

- Tập tính ăn của cá: Tập tính ăn của cá được nhận định thông qua chỉ số tương quan giữa chiều dài ruột và chiều dài thân (RLG) theo Al-Hussainy (1949) [5].

RLG được tính theo công thức sau:

$$RLG = \frac{Li}{L}$$

Trong đó:

Li: Chiều dài ruột cá (cm)

L: Chiều dài toàn thân cá (được đo bằng thước kẹp, từ mõm đến cuối vây đuôi – cm)

### 2.3.3. Phân tích thức ăn tự nhiên của cá

Tại phòng thí nghiệm, 120 cá (30 cá thể/nhóm kích cỡ) được giải phẫu để phân tích thức ăn trong ruột cũng như xác định cường độ bắt mồi của cá. Bằng việc sử dụng kính hiển vi hai mắt và kính hiển vi soi nổi, các loại thức ăn trong ruột cá được quan sát và phân loại đến cấp độ phân loại thấp nhất có thể dựa vào các tài liệu [4], [7], [8].

- Xác định tần số xuất hiện (%O) của mỗi loại thức ăn bằng công thức sau (Hyslop, 1980) [9]:

$$\%O_i = \left( \frac{\text{Số lượng dạ dày cá chứa con mồi } i}{\text{Tổng số dạ dày cá được khảo sát}} \right) \times 100$$

### 2.3.4. Xác định cường độ bắt mồi của cá

Cường độ bắt mồi của cá được ước lượng dựa vào độ no của cá theo thang 5 bậc được mô tả bởi Lebedev (1946). Cụ thể, ruột cá không có thức ăn tương ứng với độ no bậc 0, độ no sẽ tăng dần theo sự gia tăng số lượng thức ăn trong ruột, và khi ruột chứa đầy thức ăn thì độ no tương ứng là bậc 4 [10].

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Hệ tiêu hóa và tập tính ăn của cá

Nhờ hoạt động của hệ tiêu hóa mà các chất dinh dưỡng từ môi trường ngoài được chuyển vào cơ thể dưới dạng thức ăn nhằm cung cấp dinh dưỡng cho quá trình trao đổi chất của cơ thể (Đỗ Thị Thanh Hương và Nguyễn Văn Tư, 2010) [2]. Vì vậy, để nuôi thuần dưỡng thành công một loài cá nào đó thì việc nghiên cứu đặc điểm dinh dưỡng của cá là rất cần thiết. Một trong những vấn đề cần quan tâm là hình thái, cấu tạo của các cơ quan tiêu hóa.

Theo kết quả quan sát của chúng tôi, hệ tiêu hóa của cá Chạch cát gồm các bộ phận như hầu hết các loài cá khác. Tuy nhiên, để hỗ trợ cho việc nhận định đặc điểm dinh dưỡng của cá, chúng tôi tập trung mô tả một số cơ quan sau:

#### - Miệng:

Miệng cá nhỏ, hình móng ngựa. Môi trên dày phát triển rộng vừa phải, có rãnh nông chạy dọc. Môi dưới phát triển ở góc miệng, phần giữa chia 2 gắn với cằm tạo thành hai thùy hình bản, viền ngoài có khía răng cưa, mút cuối kéo dài thành râu.



**Hình 2.** Hình dạng miệng cá Chạch cát

**- Răng:**

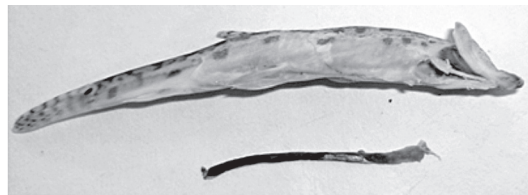
Cũng giống như những loài cá khác trong bộ cá chạch, cá Chạch cát trên cả hai hàm đều có răng nhỏ nhọn, mặt răng nhám và sắc nhọn. Như vậy, với đặc điểm răng được mô tả, cá Chạch cát có thể là loài ăn thiên về động vật.

**- Lược mang:**

Lược mang là hệ thống que sụn hoặc xương gắn vào xương cung mang và nằm đối diện với tơ mang. Theo quan sát của chúng tôi, lược mang của cá Chạch cát có một hàng, phần gốc gắn vào cung mang, ngọn hướng vào xoang miệng. Lược mang của loài cá này có màu trắng, ngắn, tương đối nhọn và xếp khá thưa. Hình dạng và kích thước lược mang của cá thường thích hợp với tập tính dinh dưỡng của chúng. Từ đặc điểm cấu tạo của lược mang, có thể nhận định rằng cá Chạch cát thích nghi với tính ăn thiên về động vật.

**- Ruột:**

Chúng tôi quan sát thấy rằng, đoạn đầu của ruột cá Chạch cát phình to hơn, trông giống như dạ dày, nhưng không phân hóa riêng biệt như dạ dày ở các loài cá khác. Vì vậy, có thể nói cá Chạch cát không có dạ dày rõ ràng. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy bởi Robotmam (1977) trên loài *Cobitis taenia* [12].



**Hình 3.** Chiều dài ruột so với chiều dài thân cá

Ruột của cá Chạch cát tương đối ngắn, là bộ phận cuối của ống tiêu hóa. Chiều dài ruột của cá phụ thuộc vào thức ăn tự nhiên mà chúng tiêu thụ, chiều dài ruột tăng theo tỉ lệ gia tăng các loại thức ăn thực vật trong khẩu phần ăn của cá [3]. Để nhận định chính xác hơn tập tính ăn của cá, chúng tôi đã tính toán chỉ số tương quan giữa chiều dài ruột và chiều dài thân cá, kết quả thể hiện ở bảng 1.

**Bảng 1.** Chỉ số RLG của cá Chạch cát

Nhóm kích thước cá (cm)	Chiều dài thân L (cm)	Chiều dài ruột $L_i$ (cm)	RLG
2,5 - 4,1	$3,43 \pm 0,43$	$1,46 \pm 0,19$	0,43
4,2 - 5,8	$5,22 \pm 0,44$	$2,26 \pm 0,25$	0,43
5,9 - 7,5	$6,77 \pm 0,42$	$3,14 \pm 0,22$	0,46
7,6 - 9,2	$7,88 \pm 0,39$	$3,62 \pm 0,19$	0,46

Cá Chạch cát có chỉ số RLG khá thấp (từ 0,43 đến 0,46) (Bảng 1). Theo Nikolski (1963), những loài cá ăn động vật thường có  $RLG \leq 1$  [11]. Như vậy, có thể nhận định rằng cá Chạch cát thuộc nhóm cá ăn động vật. Kết quả ở bảng 1 cũng cho thấy rằng, chỉ số RLG thay đổi ở các nhóm cá có kích thước khác nhau; cụ thể là chỉ số RLG của nhóm cá có chiều dài từ 5,9 - 9,2 cm

(0,46) lớn hơn chỉ số này của nhóm cá có chiều dài 2,5 - 5,8 cm (0,43). Sự thay đổi này có thể là đặc điểm thích nghi của cá đối với từng giai đoạn phát triển. Biswas (1993) cho rằng, trong cùng một loài chỉ số RLG cũng có thể khác nhau tùy theo giai đoạn phát triển của cá [6]. Cụ thể hơn, trong quá trình sinh trưởng, ồng tiêu hóa của cá sẽ gia tăng về chiều dài và gia tăng các nếp gấp để giúp cá tiêu hóa và hấp thu các vật chất có nguồn gốc thực vật, điều này dẫn đến sự gia tăng giá trị RLG [3]. Như vậy, với sự gia tăng giá trị RLG ở các nhóm cá lớn hơn có thể dự đoán rằng, thức ăn thực vật cũng gia tăng trong khẩu phần ăn của cá.

Như vậy, từ đặc điểm cấu tạo của cơ quan tiêu hóa và chỉ số RLG có thể thấy rằng, cá Chạch cát là loài có tính ăn thiên về động vật. Tuy nhiên, để có những nhận định chính xác hơn, chúng tôi đã tiến hành phân tích thành phần thức ăn thức ăn tự nhiên. Kết quả được thể hiện ở phần sau.

### 3.2. Thức ăn tự nhiên của cá

Kết quả phân tích thành phần thức ăn tự nhiên trong ruột cá Chạch cát được thể hiện ở Bảng 2.

**Bảng 2.** Thành phần thức ăn tự nhiên của cá Chạch cát

STT	Loại thức ăn	Tần số xuất hiện (%O)
<b>Động vật phù du</b>		
1	<i>Dipleuchlanis propatula</i>	95,5
2	<i>Lepadella acuminata</i>	39,5
3	<i>Macrocyclus</i>	23,5
4	<i>Lecane curvicornis</i>	91,0
5	<i>Acanthocyclops verrrnalis</i>	35,5
6	<i>Pleuroxus laevis</i>	100,0
7	<i>Hyperoche medusarum</i>	16,5
8	<i>Colurella obtusa</i>	31,5
9	<i>Synchaeta stylata</i>	24,5
10	<i>Gomphonema sp.</i>	75,0
<b>Động vật đáy</b>		
11	<i>Bivalvia</i>	60,5
12	<i>Gastropods</i>	36,5
<b>Tảo</b>		
13	<i>Closterium</i>	80,5
14	<i>Achnanthes minutissima</i>	100,0
15	<i>Synedra sp.</i>	100,0
16	<i>Synedra ulna</i>	64,5
17	<i>Melosira italica</i>	32,5
18	<i>Cladophora glomerata</i>	68,5
19	<i>Bacillariales</i>	100,0

20	<i>Mougeotia</i>	64,5
21	<i>Oscillatoria</i>	36,5
22	<i>Cosmarium</i>	70,5
23	<i>Volvox</i>	44,5
24	<i>Trachelomonas euchlora</i>	24,5
25	<i>Neidium sp.</i>	100
26	<i>Navicula</i>	92,5
27	<i>Rhoicosphenia curvata</i>	20,5
28	<i>Cladophora sp.</i>	80,5

Thức ăn tự nhiên của cá Chạch cát tương đối đa dạng, bao gồm 3 nhóm môi là động vật phù du, động vật đáy và tảo, trong đó đáng chú ý là động vật phù du và tảo (Bảng 2). Những con môi trong nhóm động vật phù du có tần số xuất hiện cao là *Dipleuchlanis propatula*, *Lecane curvicornis*, *Pleuroxus laevis* (91 - 100%), trong khi đó các loài tảo có tần số xuất hiện cao là *Achnanthes minutissima*, *Synedra sp.*, *Bacillariales*, *Neidium sp.* (100%). Động vật đáy cũng có tần số xuất hiện tương đối cao, như các loài hai mảnh vỏ có tần số xuất hiện 60.5%. Ngược lại, một số loài như *Hyperoche medusarum* và *Rhoicosphenia curvata* là loại thức ăn có tần số xuất hiện nhỏ nhất (tương ứng 16,5% và 20,5%).

Mặc dù kết quả khảo sát đặc điểm của các cơ quan tiêu hóa và chỉ số RLG (được mô tả ở phần trên) cho thấy cá Chạch cát có tính ăn thiên về động vật, tuy nhiên kết quả ở bảng 2 cho thấy rất nhiều loài tảo được tìm thấy trong ruột cá. Đây có thể là một đặc điểm thích nghi riêng của cá Chạch cát, hoặc cũng có thể các loài tảo được cá ăn vào ngẫu nhiên trong khi ăn các loài động vật phù du và động vật đáy. Tuy nhiên, để có những nhận định chính xác hơn về tập tính ăn của cá thì việc xác định tầm quan trọng tương đối của mỗi loại thức ăn (Index of Relative Importance - IRI) nên được nghiên cứu, vì chỉ số này sẽ cho thấy được loại thức ăn nào là quan trọng nhất trong khẩu phần ăn của cá. Chỉ số này đã được Hyslop (1980) và một số tác giả khác đề cập [9]; chỉ số này không những phụ thuộc vào tần số xuất hiện mà còn phụ thuộc vào thể tích (hoặc khối lượng) và số lượng của mỗi loại con môi (thức ăn). Vì vậy, những nghiên cứu tiếp theo nên quan tâm đến khía cạnh này.

### 3.3. Cường độ bắt môi của cá

Cường độ bắt môi của cá được đánh giá thông qua độ no của cá, kết quả được trình bày ở Bảng 3.

**Bảng 3.** Độ no của cá Chạch cát

Nhóm kích cỡ cá (cm)	Độ no				
	Bậc 0	Bậc 1	Bậc 2	Bậc 3	Bậc 4
2,5 - 4,1	36,7	10,0	36,7	16,6	0,0
4,2 - 5,8	26,7	16,7	33,3	23,3	0,0
5,9 - 7,5	16,7	16,7	23,3	33,3	10,0
7,6 - 9,2	16,7	36,6	33,3	6,7	6,7

Ghi chú: Số liệu thể hiện trong bảng là % trong tổng số cá theo các nhóm kích cỡ



Cường độ bắt mồi của cá thay đổi giữa những cá thể trong cùng nhóm kích cỡ và cũng khác nhau giữa các nhóm cá (Bảng 3). Chỉ số độ no của cá xuất hiện ở cả 5 bậc (từ bậc 0 đến bậc 4). Tuy nhiên, đáng chú ý là một tỷ lệ lớn (26,7 - 36,7%) cá có kích thước nhỏ (2,5 - 5,8 cm) không có thức ăn trong ruột, trong khi độ no cực đại chỉ được quan sát thấy ở 2 nhóm cá lớn hơn (5,9 - 7,5 cm và 7,6 - 9,2 cm). Từ chỉ số độ no có thể nói rằng, nhóm cá có chiều dài từ 5,9 - 7,5 cm là nhóm cá có cường độ bắt mồi tích cực nhất; thể hiện ở 33,3% số cá đạt độ no bậc 3 và 10% đạt độ no bậc 4. Ngược lại, nhóm cá 2,5 - 4,1 cm có cường độ bắt mồi thấp nhất (36,7% số cá không có con mồi nào trong ruột).

Rõ ràng rằng, mặc dù cá được đánh bắt ở cùng một thời điểm nhưng cường độ bắt mồi khác nhau giữa các nhóm kích cỡ của cá. Điều này có thể phụ thuộc vào đặc điểm của từng giai đoạn phát triển của cá. Giai đoạn cá có chiều dài từ 5,9 - 7,5 cm có thể là giai đoạn cá chuẩn bị cho sự thành thực sinh dục nên cần tích lũy nhiều chất dinh dưỡng hơn, vì vậy cá bắt mồi tích cực nhất. Tuy nhiên, thời điểm trong ngày cũng có thể ảnh hưởng đến cường độ bắt mồi của các nhóm kích cỡ cá. Do đó, việc thu mẫu ở nhiều thời điểm khác nhau trong ngày là điều cần thiết trong những nghiên cứu tiếp theo để có thể nhận định đúng hơn về cường độ bắt mồi của cá Chạch cát. Điều này sẽ rất hữu ích để lựa chọn thời điểm cho cá ăn khi ứng dụng vào nuôi cảnh.

#### **4. Kết luận**

- Cá Chạch cát có miệng nhỏ, hình móng ngựa; răng cá nhỏ, nhọn; lược mang có màu trắng, ngắn, tương đối nhọn và xếp khá thưa. Cá Chạch cát không có dạ dày rõ ràng.

- Đặc điểm cấu tạo của các cơ quan tiêu hóa và chỉ số RLG của cá Chạch cát thể hiện sự thích nghi với tính ăn thiên về động vật.

- Thành phần thức ăn tự nhiên của cá tương đối đa dạng, bao gồm 3 nhóm: động vật phù du, động vật đáy và tảo.

- Cường độ bắt mồi của cá thay đổi giữa các nhóm kích cỡ cá và giữa những cá thể trong cùng nhóm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Điều, Nguyễn Ngọc Phước, Lê Văn Dân, *Một số loài cá nước ngọt khai thác tự nhiên có tiềm năng nuôi cảnh tại Thừa Thiên Huế*, Nhà xuất bản Nông nghiệp, (2016).
2. Đỗ Thị Thanh Hương và Nguyễn Văn Tư, *Một số vấn đề về sinh lý động vật thủy sản*, Nxb Nông nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh, (2010).
3. Phạm Thanh Liêm và Trần Đắc Định, *Phương pháp nghiên cứu sinh học cá*, Trường Đại học Cần Thơ, (2004).
4. Phạm Hoàng Hộ, *Tảo học*, Trung tâm học liệu Bộ Giáo dục, (1972).
5. Al-Hussainy, A.H. *On the functional morphology of the alimentary tract of some fishes in relation to differences in their feeding habits*, Quarterly Journal of Microscopical Science, 9(2), 190-240, (1949).
6. Biswas S.P., *Manual of Methods in fish biology*, South Asian Publishers, (1993).
7. Lynne M. Witty, *Practical Guide to Identifying Freshwater Crustacean Zooplankton*, Cooperative Freshwater Ecology Unit, Department of Biology - Laurentian University, 2<sup>nd</sup> edition, (2004).
8. Edward G. Bellinger and David C. Sigeo, *Freshwater Algae: Identification, Enumeration and Use as Bioindicators*, second edition, Wiley-Blackwell, (2015).
9. Hyslop E.J., *Stomach contents analysis: a review of methods and their application*, Journal of Fish Biology, 17: 411-429, (1980).
10. Lebedev N.Y., *Elementary populations of fish*, Zoologicheskii Zhurnal, 25, 121-135, (1946).
11. Nikolski G.V., *Ecology of fishes*, Academic press, London, (1963).
12. Robotmam P.W.J., *Feeding habits and diet in two populations of spined loach, Cobitis taenia (L.)*, Freshwater Biology 7, 469-477, (1977).

## CONTENTS

1. A theoretical study on structure, stability and property of platinum(II) complex containing *o*-toluidin and eugenol using computational chemical method  
**Mai Thi Thanh Tam, Phan Dang Cam Tu, Nguyen Thi Thanh Chi, Truong Thi Cam Mai, Nguyen Tien Trung** ..... 5
2. The study of the effect of temperature on the reduction of graphene oxide (GO) into reduced graphene oxide (RGO) using acid ascorbic reducing agent  
**Phan Thi Thuy Trang, Lam Thi Phuong Thao, Truong Cong Duc, Truong Thanh Tam** ..... 17
3. The chemical compositions and isolation of zerumbone from essential oil from rhizomes of *zingiber zerumbet* (L.) smith in Binh Dinh Province  
**Nguyen Le Tuan, Do Thi Thanh Thuy, Pham Le Nhu Y, Nguyen Thi Nghia, Truong Cong Duc, Diep Thi Lan Phuong**..... 25
4. A theoretical study of stability and chemical bonding of cluster  $Si_2M_2$  (M = Sc-Zn)  
**Phan Thi Thu An, Pham Ngoc Thach, Le Thi Cam Nhung, Ho Quoc Dai, Vu Thi Ngan** ..... 33
5. A survey of the chemical composition and antimicrobial effect of essential oil obtained from the leaves of *Eucalyptus camadulensis* Dehnh. plants grown in Quy Nhon, Binh Dinh  
**Vo Thi Thanh Tuyen, Nguyen Le Bao Hoa**..... 45
6. Study on synthesis of biodiesel from waste oil using heterogeneous catalysts  $Na_2SiO_3/MgO$   
**Do Thi Diem Thuy, Truong Thanh Tam** ..... 53
7. Morphological and anatomical features related to adaptability of some mangrove plants in Thi Nai lagoon, Binh Dinh province  
**Duong Tien Thach, Nguyen Khoa Lan** ..... 59
8. A test of the antagonistic activity of *trichoderma* isolates against peanut pathogenic fungus *sclerotium rolfsii* in the *in vitro* condition  
**Nguyen Ba Nghi, Nguyen Thi Diep, Ngo Hong Duc, Do Thu Ha, Nguyen Thi Mong Diep** ..... 73

9.	A synthesis of TiN/TiO <sub>2</sub> core-shell nanostructure for enhanced surface adsorption of 4-mercaptobenzoic acidmolecules <b>Nguyen Hoai Hue, Le Thi Thanh Huong, Nguyen Thi Huyen, Le Thi Ngoc Loan</b> .....	83
10.	A new method for three-mode factor analysis <b>Lam Thi Thanh Tam</b> .....	91
11.	Deposition and study of CdS:Zn thin film for application as a buffer layer in CuInS <sub>2</sub> thin film solar cell <b>Tran Thanh Thai, Mai Thanh Loi</b> .....	103
12.	An evaluation of target displacement of non-linear static analysis for seismic design <b>Tran Thanh Tuan, Nguyen Thi Khanh Ngan, Pham Thi Lan</b> .....	111
13.	Training the learner's thinking through the reverse problems of building the alternative circuit of transformers when converting from primary to secondary <b>Nguyen Ngoc My, Nguyen Thai Bao</b> .....	123
14.	Short-term solarphotovoltaic power forecasting Error distribution estimation <b>Le Tuan Ho</b> .....	131
15.	Feeding Biology of Loach ( <i>Cobitis sp.</i> ) distributed in An Lao River - Binh Dinh <b>Vo Van Chi, Tran Thanh An</b> .....	141