

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUY NHƠN



**TẠP CHÍ KHOA HỌC**  
CHUYÊN SAN KHOA HỌC TỰ NHIÊN & KỸ THUẬT

Quy Nhơn, tháng 2-2019





## MỤC LỤC

1. Ảnh hưởng của góc tới động đất đến ứng xử của kết cấu bê tông cốt thép sử dụng phương pháp mida (multi-component incremental dynamic analysis)  
**Trần Thanh Tuấn, Nguyễn Hồng Ân** ..... 5
2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thiết bị TCSC đến role bảo vệ khoảng cách trên đường dây truyền tải điện năng  
**Ngô Minh Khoa, Đoàn Đức Tùng** ..... 13
3. Các yếu tố ảnh hưởng tới doanh thu của nhà máy điện trong thị trường điện giao ngay và thông qua hợp đồng sai khác  
**Đoàn Đức Tùng, Lương Ngọc Toàn** ..... 23
4. Điều khiển và giám sát hệ thống tưới nước tự động sử dụng mạng không dây trong thời đại công nghệ Iot  
**Lê Thái Hiệp, Bùi Liêm Tùng**..... 33
5. Điều khiển tối thiểu tổn thất hệ truyền động động cơ đồng bộ nam châm vĩnh cửu chìm  
**Nguyễn An Toàn**..... 45
6. Nghiên cứu liên kết hóa học của các cluster  $Si_3M$  ( $M=Sc-Zn$ ) bằng phương pháp hóa học lượng tử  
**Đoàn Thị Sang, Phạm Ngọc Thạch, Lê Thị Cẩm Nhung, Hồ Quốc Đại, Vũ Thị Ngân** ..... 61
7. Chế tạo và đặc trưng tính chất của xúc tác điện hóa có chứa Coban cho quá trình oxi hóa glyxerol trong môi trường kiềm  
**Huyền Thị Lan Phương, Nguyễn Văn Lượng** ..... 73
8. Nghiên cứu cấu trúc, tính chất và thăm dò hoạt tính kháng ung thư của phức platin(II) chứa etyleugenoxaxetat và 8-hydroxyquinolin  
**Nguyễn Tạ Nguyệt Nữ, Phan Đặng Cẩm Tú, Nguyễn Thị Thanh Chi, Nguyễn Tiến Trung, Trương Thị Cẩm Mai**..... 83
9. Nghiên cứu tương tác của  $(CH_3)_2S$  với  $CO_2$  bằng phương pháp hóa học lượng tử  
**Trương Tấn Trung, Phan Đặng Cẩm Tú, Hồ Quốc Đại, Nguyễn Phi Hùng, Nguyễn Tiến Trung** ..... 95

10. Nghiên cứu sự hấp phụ carbon monoxide trên cluster germani pha tạp niken bằng phương pháp hóa học tính toán  
**Lê Thị Đầu, Nguyễn Đức Minh, Hồ Quốc Đại, Nguyễn Ngọc Trí, Vũ Thị Ngân** .... 107
11. Dạng điều kiện cận của nghiệm của phương trình Hamilton-Jacobi  
**Nguyễn Ngọc Quốc Thương, Bùi Lê Trọng Thanh**..... 119
12. Ảnh hưởng của liều lượng phân kali và hữu cơ vi sinh đến sinh trưởng và năng suất khoai lang Nhật (beniazuma) trồng tại huyện Vạn Ninh, tỉnh Khánh Hòa  
**Nguyễn Thị Hiếu, Bùi Hồng Hải** ..... 135
13. Khả năng hóa lỏng trong nền cát cho ổn định nền công trình tỉnh Bình Định  
**Hứa Thành Thân** ..... 143

## EFFECT OF SEISMIC INCIDENCE ANGLE ON THE RESPONSES OF REINFORCED CONCRETE STRUCTURE USING MULTI-COMPONENT INCREMENTAL DYNAMIC ANALYSIS

THANH TUAN TRAN<sup>1\*</sup>, HONG AN NGUYEN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering and Technology, Quy Nhơn University

<sup>2</sup>Department of Civil Engineering, Bach Khoa University

### ABSTRACT

*This article evaluates the seismic response of reinforced concrete structure using MIDA (multi-component incremental dynamic analysis) method. A numerical model examines the effect of the seismic incidence angle used for this aim. The incident angle varies from 0 to 360 degrees with an increment of 10 degrees. The obtained results indicate that the influence of seismic incidence angle should be considered sufficiently in the structural response assessment. Additionally, the maximum inter-story drift of structure behaves from in the elastic to the inelastic range depending on the difference of incidence angle.*

**Keywords:** Multi-component incremental dynamic analysis, reinforced concrete structure, seismic incidence angle.

### TÓM TẮT

#### **Ảnh hưởng của góc tới động đất đến ứng xử của kết cấu bê tông cốt thép sử dụng phương pháp mida (multi-component incremental dynamic analysis)**

*Bài báo này đánh giá ứng xử động đất của kết cấu bê tông cốt thép sử dụng phương pháp MIDA (multi-component incremental dynamic analysis). Một mô hình số xem xét ảnh hưởng của góc tới của động đất được sử dụng cho mục đích này. Góc tới thay đổi từ 0 đến 360 độ với bước 10 độ. Kết quả của nghiên cứu chỉ ra rằng ảnh hưởng của góc tới động đất cần được xem xét một cách đầy đủ trong việc đánh giá ứng xử của kết cấu. Thêm vào đó, tỷ lệ trôi tầng lớn nhất của kết cấu ứng xử từ giai đoạn đàn hồi đến không đàn hồi phụ thuộc vào góc tới động đất khác nhau.*

**Từ khóa:** Multi-component incremental dynamic analysis, kết cấu bê tông cốt thép, góc tới động đất.

### 1. Introduction

Evaluation of seismic response of reinforced concrete structure is one of the most important purposes in Performance Based Earthquake Engineering (PBEE). One of the basic factors of PBEE is to predict seismic capacity and demand on structures by taking into account their inelastic behavior [1]. The PBEE aims to make sure that the designed building satisfies specified performance criteria. Estimation of the performance of a structure requires a method that monitors the structural behavior from linear elastic region to yielding stage until its collapse. One of the methods commonly used to evaluate the performance of structures in recent years is Incremental Dynamic Analysis (IDA) [2, 3].

---

\*Email: tranthanhtuan@hotmail.com.vn

Ngày nhận bài: 28/2/2018; Ngày nhận đăng: 20/4/2018

In this paper, the authors present the seismic inelastic response of three-dimensional reinforced concrete structure modelled in OpenSees subjected to a set of ground motions. This software is available online at [www.opensees.berkeley.edu](http://www.opensees.berkeley.edu), which is one of the most powerful analytical platforms. In OpenSees software, material inelasticity of the elements is made of so called fiber modeling approach in which the element has been subdivided into many segments. The section is discretized in sufficient quantity of fibres and the response of sections are obtained through the integration single fiber's response of individual fibres. To examine all these aspects, a multi-component incremental dynamic analysis (MIDA) in the work by Lagaros [4] is used. This procedure conducts randomizations on the seismic excitation considering the effects of incidence angle.

## 2. Theoretical Process

### 2.1. The Structure Model

The structure used in this study is three-story reinforced concrete building. The building is similar in the plan and the same height of 3.3m in elevation. In layout plan, the building has 11m x 5m with 2 bays x 1 bay, shown in Figure 1. This building has been modeled using the OpenSees software [5]. The structure is modelled using nonlinear Beam Column elements. The cross sections are modelled using the Fiber Section approach, with rectangular concrete patches and layers of reinforcement. Details of section that presented the inelastic behavior of structure is displayed as follows:

```

section Fiber $secTag<-GJ $GJ> {
  fiber...
  patch...
  layer...
  ...
}

```

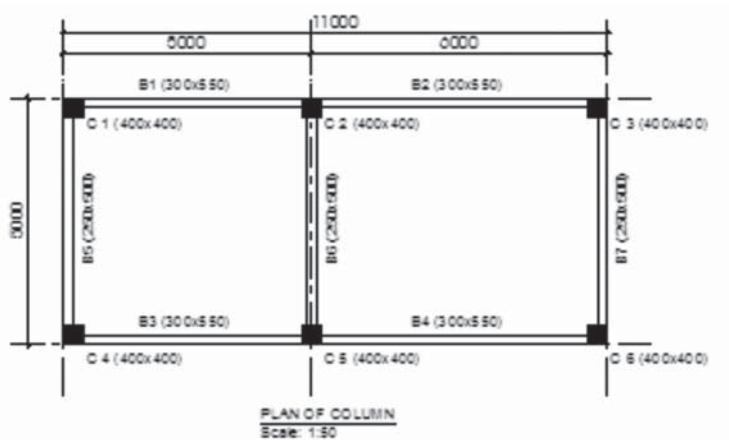
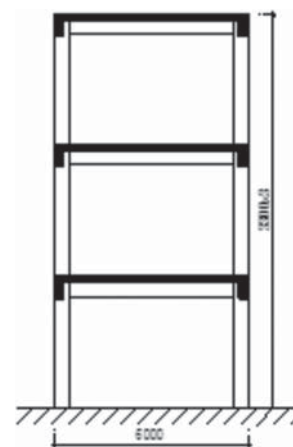


Figure 1. Model of 3-story building



## 2.2. Incident Angle of Earthquake

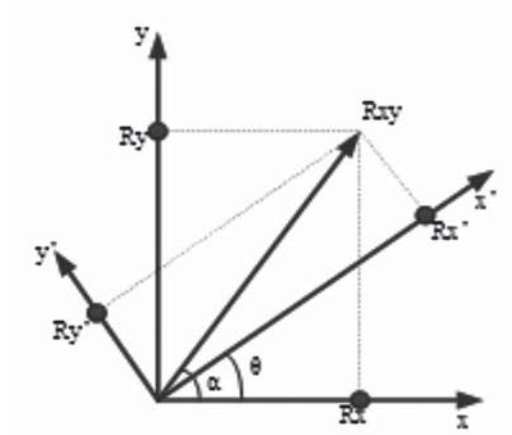


Figure 2. Vectorial representation of  $R_x$  and  $R_y$

A structure subjected to the ground motion for pair of given ground motion, is a major and minor component. The one with the highest PGA corresponding the major component, while the other is minor component. Therefore, called  $x$  and  $y$  the structure axes of the structure, the major ( $p$  axis) and minor ( $w$  axis) component are additionally rotated  $\theta$  away from the  $x$  axis as shown in Figure 2. The incident angle of the record  $\theta$  is defined an orientation of the two horizontal excitation  $x$  and  $p$  axes.

In Fig. 2, called  $R_x$  and  $R_y$ , are response quantities along the  $x$  and  $y$  excitations, respectively [6]. Therefore,  $R_0$  is denoted the resultant response of  $R_x$  and  $R_y$  which is presented by Eqs. (1) – (2)

$$R_0(t) = R_x(t) \cos \alpha(t) + R_y(t) \sin \alpha(t) \quad (1)$$

$$\alpha(t) = \tan^{-1} \left( \frac{R_y(t)}{R_x(t)} \right) \quad (2)$$

where  $\alpha(t)$  is the angle between  $R_0$  and  $R_x$ .

The response quantities of rotated components  $R_p$  and  $R_w$  are defined as Eqs. (3) – (4)

$$R_p(\theta, t) = R_0(t) \cos[\alpha(t) - \theta] \quad (3)$$

$$R_w(\theta, t) = R_0(t) \sin[\alpha(t) - \theta] \quad (4)$$

To evaluate the response of structure, the ground motion records must be chosen. All of the earthquakes records and data are downloaded from the PEER Ground Motion Databases, NGA-West2 [7], is one of the most comprehensive databases of earthquake records and data sets available in the world. The characterizations of records listed in Table 1 and Figure 3 show the acceleration spectral with 5% damping ratio.

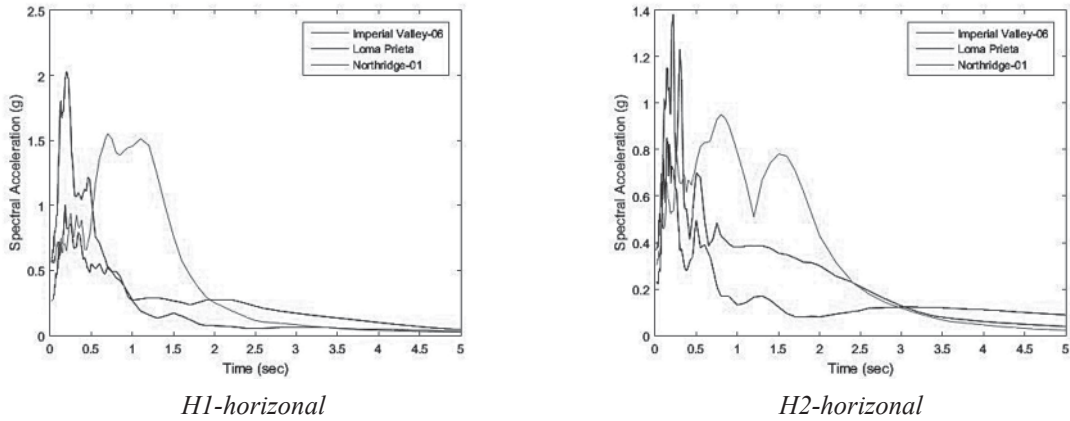


Figure 3. Acceleration spectra of ground motions

Table 1. The set of ground motion records

ID	Earthquake Name	Year	Station Name	Magnitude	R (km)
178	Imperial Valley-06	1979	El Centro Array #3	6.53	12.85
767	Loma Prieta	1989	Gilroy Array #3	6.93	12.82
1050	Northridge-01	1994	Pardee - SCE	6.69	7.46

### 2.3. Multi-Component Incremental Dynamic Analysis

IDA is an analysis method for evaluation of structure response (Vamvatsikos and Cornell, 2002). In this procedure, the curves showed the relation between the seismic intensity level and the maximum seismic structural response are drawn. The intensity measure (IM) and the damage measure (DM) are used as the intensity level and the structure response, respectively.

The MIDA proposed by Lagaros (2010), is based on the idea of IDA. However, herein both the earthquake records at all possible directions will be applied. In this study, the variable incident angle is also considered for assessment the response of 3D structure. A schematic representation of procedure is illustrated in Figure 4, where two components of seismic excitation of all accelerations are scaled to spectral accelerations at the fundamental natural periods of the buildings.

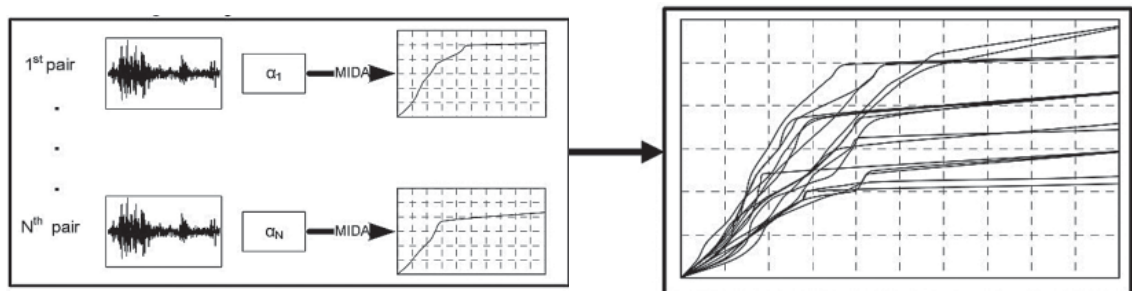


Figure 4. The MIDA procedure [6]



### 3. Results and Discussions

In this work, the spectral acceleration with 5% damping ratio at the fundamental natural period,  $Sa(T_1, 5\%)$  is selected as the IM parameter and the maximum inter-story drift ( $\theta_{max}$ ) is selected as DM. It should be noted that the inter-story drift is defined as the relative displacement of each story divided by the story height, which are expressed as percentages. To examine the effect of incidence angle to the response of the structure, all records shown in Table 1 are applied, which vary from 0 to 360 degrees, with the interval of 10 degrees.

#### 3.1. Inter-Story Drift Ratio

The MIDA curves from the nonlinear time history analysis for each record are displayed in Figure 5. As seen that the MIDA curves have a considerable dispersion for different ground motions although they have linear elastic response when the first signs of nonlinear occur. When increasing the intensity of the earthquakes, the maximum inter-story drift is also increasing from linear to nonlinear range. Considering about the closer examination of the linear elastic region of the curves, it can be concluded that the response of structure depends on the characteristic of ground motion. From the MIDA curve for each record, it is observed that the inter-story drift varies in a wide range when the difference of seismic incidence angle is applied.

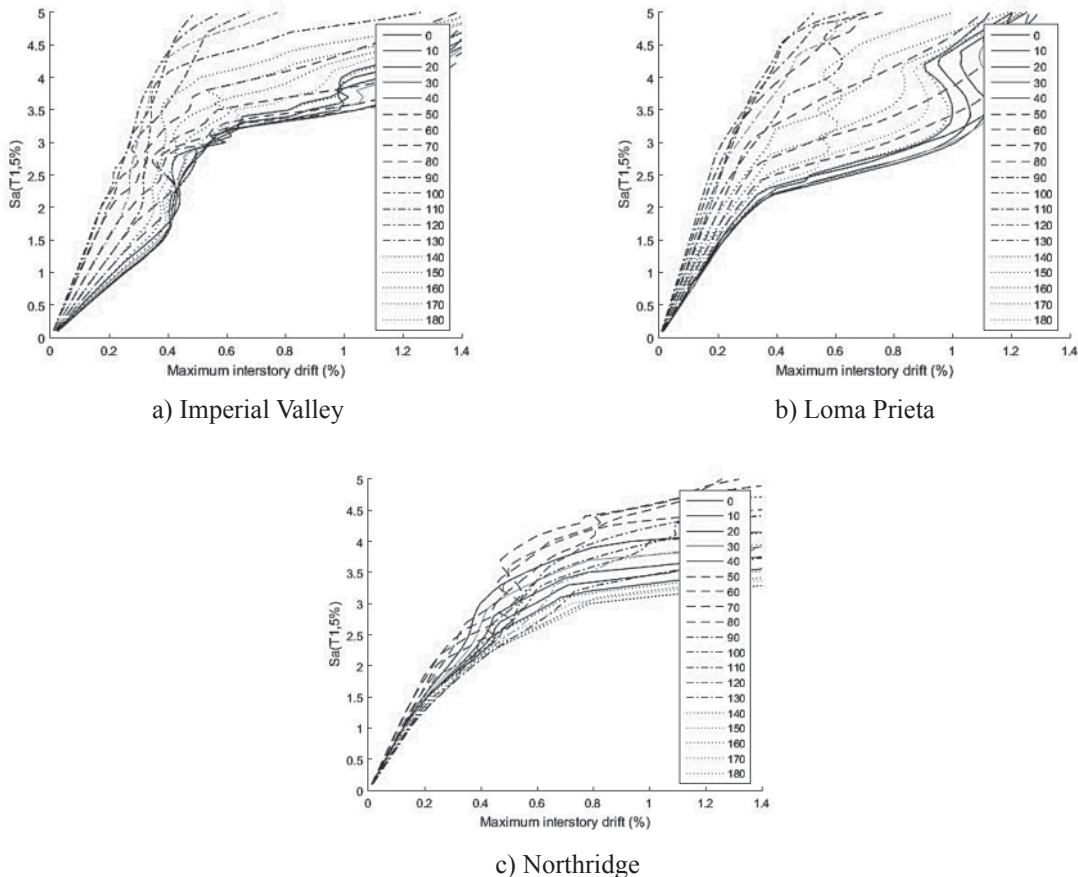


Figure 5. The MIDA curves of the 3-story building

### 3.2. Influence of Earthquake Incidence

Herein, the effects of incidence angle respected with the changes of intensity level are examined. Figure 6 displays the maximum inter-story drift relating to incident angle and intensity level. As the responses from 190 to 360 degrees coincide with the result in range of 0 and 180 degrees, so the author only shows for later value. As seen in the figure, the maximum inter-story drift for the Imperial Valley varies from 0.045% to 0.126% for 0.5g intensity level while for the 3.5g intensity level the maximum inter-story drift for the same record varies from 0.299% to 1.047%. Similar results are also observed for other ground motions. Another significant observation is that the maximum seismic response is encountered for different incident angles when a different record is considered.

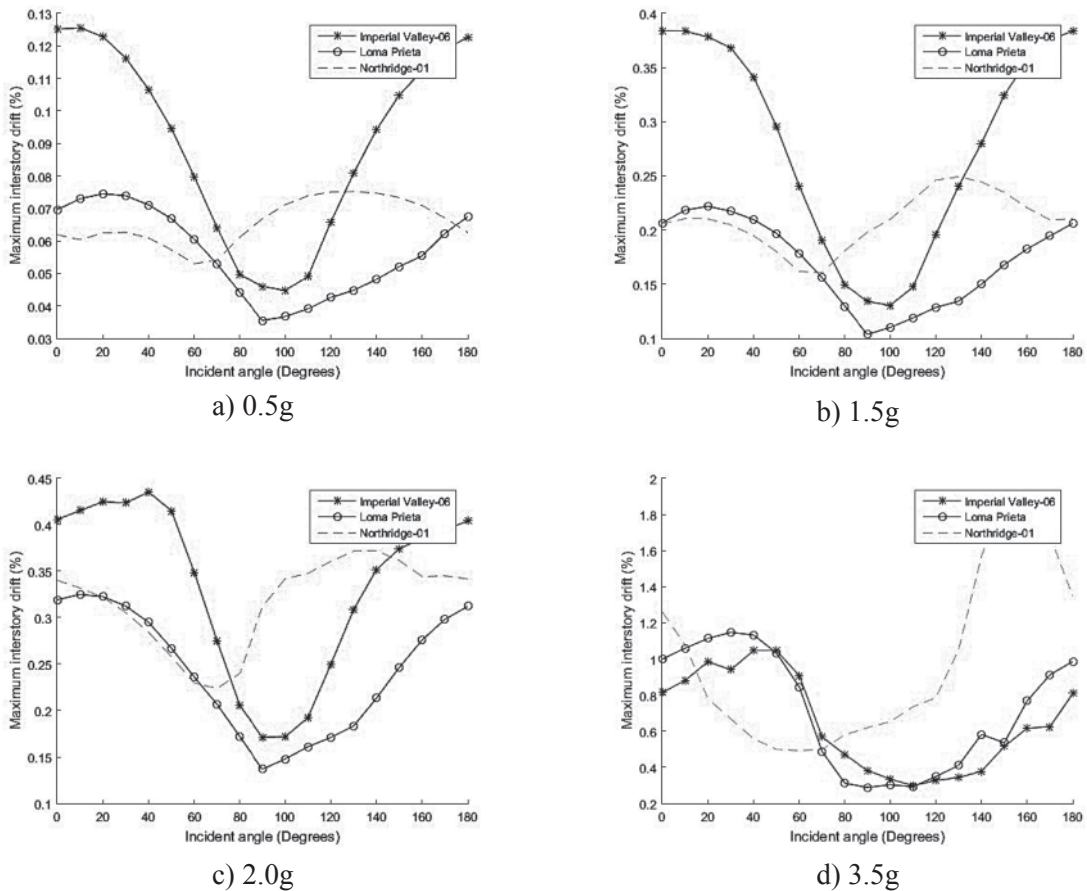


Figure 6. Maximum story-drift ratio with respect to the incident angle of the record scaled to 0.5g, 1.5g, 2g and 3.5g

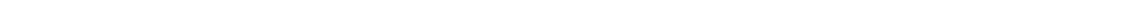
### 4. Conclusions

The nonlinear seismic response of reinforced concrete structure has been studied to estimate the seismic response of structure considering the influence of incidence angle. The 3-story building modeled using the OpenSees software is applied using. The obtained results show that the effect of incident angles of horizontal component should be considered in seismic

assessment, the performance of structural response will be dependent on the angle of incidence of the earthquake input. In addition, the critical angle under two ground motion components in structural behavior differs from one component, and performance assessment under bi-directional ground motions should be considered conservative.

## REFERENCES

1. Chopra, A. K., *Estimating seismic demands for performance-based engineering of buildings*, In 13<sup>th</sup> World Conference on Earthquake Engineering, Vancouver, Canada, (2004).
2. Vamvatsikos, D., & Cornell, C. A., *Incremental dynamic analysis*, Earthquake Engineering & Structural Dynamics, 31(3), 491-514, (2002).
3. Vamvatsikos, D., & Cornell, C. A., *Applied incremental dynamic analysis*, Earthquake Spectra, 20(2), 523-553, (2004).
4. Lagaros, N. D., *Multicomponent incremental dynamic analysis considering variable incident angle*, Structure and Infrastructure Engineering, 6(1-2), 77-94, (2010).
5. McKenna, F., *OpenSees: a framework for earthquake engineering simulation*, Computing in Science & Engineering, 13(4), 58-66, (2011).
6. Athanatopoulou, A. M., *Critical orientation of three correlated seismic components*, Engineering Structures, 27(2), 301-312, (2005).
7. Ancheta, T. D., Darragh, R. B., Stewart, J. P., Seyhan, E., Silva, W. J., Chiou, B. S. J., ... & Kishida, T. *NGA-West2 database*, Earthquake Spectra, 30(3), 989-1005, (2014).



## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THIẾT BỊ TCSC ĐẾN ROLE BẢO VỆ KHOẢNG CÁCH TRÊN ĐƯỜNG DÂY TRUYỀN TẢI ĐIỆN NĂNG

NGÔ MINH KHOA\*, ĐOÀN ĐỨC TÙNG  
Khoa Kỹ thuật và Công nghệ, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

Bài báo này nghiên cứu ảnh hưởng của thiết bị bù dọc điều khiển bằng thyristor (TCSC) đến role bảo vệ khoảng cách trên đường dây truyền tải điện năng. Các dữ liệu đo lường dòng điện và điện áp tại vị trí đặt role được thu thập và tính toán giá trị tổng trở đo trong các chế độ có và không có TCSC lắp đặt trên đường dây. Sự cố ngắn mạch xảy ra tại các vị trí khác nhau trên đường dây tải điện được khảo sát để từ đó tính toán và định vị vị trí sự cố xảy ra trên đường dây nhằm mục đích đánh giá ảnh hưởng của TCSC đến role bảo vệ khoảng cách. Phần mềm mô phỏng Matlab/Simulink được sử dụng để mô hình hóa sơ đồ hệ thống điện đơn giản bao gồm một đường dây tải điện có hai nguồn cung cấp ở hai đầu, các khối nguồn, khối đường dây, khối mô hình TCSC, khối đo lường dòng điện và điện áp, khối phân tích Fourier cũng được tích hợp trên mô hình mô phỏng hệ thống điện đơn giản đó. Các kết quả mô phỏng đã cho thấy sự ảnh hưởng của TCSC đến role bảo vệ khoảng cách trong việc xác định tổng trở đo và định vị sự cố trên đường dây truyền tải điện.

**Từ khóa:** TCSC, bảo vệ khoảng cách, tổng trở đo, đường dây truyền tải, Matlab/ Simulink.

### ABSTRACT

#### Impact of TCSC on Distance Protection Relay on Power Transmission Lines

This paper investigates the impact of thyristor controlled series capacitor (TCSC) on the distance relay on transmission lines. Voltage and current measurement data at the relay positions are collected and calculated for the apparent impedance measured in the modes with and without TCSC installed on the line. Short circuit faults occur at different locations on the power transmission lines surveyed in order to calculate and locate the fault occurring on the line for the purpose of evaluating the impact of TCSC on the distance relay. Matlab/Simulink software is used to model the schematic diagram of a simple power system consisting of a transmission line with two sources at the two ends, source blocks, line blocks, TCSC blocks, measurement of voltage and current blocks. Discrete Fourier blocks are also integrated on the model. The simulation results show that the impact of TCSC on the distance protection relay in determining the apparent impedance and location of the fault in the transmission line.

**Keywords:** TCSC, distance relay, measurement impedance, transmission line, Matlab/ Simulink.

### 1. Đặt vấn đề

Với xu thế chung trên thế giới về việc phát triển hệ thống điện thì những nghiên cứu và ứng dụng để khắc phục những vấn đề tồn tại trong quá trình vận hành hệ thống điện như: lắp đặt thiết

---

\* Email: ngominhkhoa@qnu.edu.vn

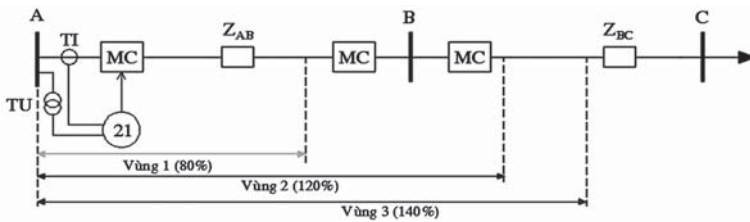
Ngày nhận bài: 8/8/2018; Ngày nhận đăng: 30/9/2018

bị truyền tải điện xoay chiều linh hoạt (FACTS) vào hệ thống để vận hành linh hoạt, điều khiển dòng công suất trên lưới truyền tải, ổn định điện áp, giảm dao động công suất và kết hợp truyền tải điện cao áp một chiều HVDC để đạt chế độ tối ưu trong truyền tải điện [1-4]. Ngoài những ứng dụng trên của thiết bị FACTS thì khi lắp đặt nó và hệ thống điện cũng có một phần ảnh hưởng đến sự hoạt động của các bảo vệ role.

Bảo vệ khoảng cách được xem như là một bảo vệ chính đối với các đường dây truyền tải điện [1, 2]. Khoảng cách dọc theo đường dây truyền tải tỷ lệ thuận với trở kháng ( $Z_L$ ) của đường dây giữa thanh cái A và B như hình 1. Bảo vệ khoảng cách đo được khoảng cách từ vị trí đặt role đến điểm ngắn mạch bằng cách tính toán tỷ số giữa điện áp và dòng điện tại vị trí đặt role khi có ngắn mạch xảy ra. Role bảo vệ khoảng cách được cài đặt theo ba vùng bảo vệ ( $Z_1$ ,  $Z_2$  và  $Z_3$ ) để bảo vệ cho đường dây truyền tải cao áp giữa thanh cái A và B với trở kháng tổng  $Z_{AB}$  [5-8] như sau:

$$\begin{aligned} Z_1 &= R_1 + jX_1 = 0,8Z_{AB} = 0,8(R_{AB} + jX_{AB}) \\ Z_2 &= R_2 + jX_2 = R_{AB} + jX_{AB} + 0,2(R_{BC} + jX_{BC}) \\ Z_3 &= R_3 + jX_3 = R_{AB} + jX_{AB} + 0,4(R_{BC} + jX_{BC}) \end{aligned} \quad (1)$$

Trong đó:  $R_{ij}$ ,  $X_{ij}$  là điện trở và điện kháng của đoạn đường dây từ nút  $i$  đến nút  $j$ .



**Hình 1.** Cài đặt các vùng bảo vệ của bảo vệ khoảng cách [6, 7]

Tuy nhiên, khi có sự tham gia của TCSC thì nó sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến tổng trở của đường dây ( $Z_{AB}$ ) và dẫn đến các vùng được cài đặt mới như sau [2]:

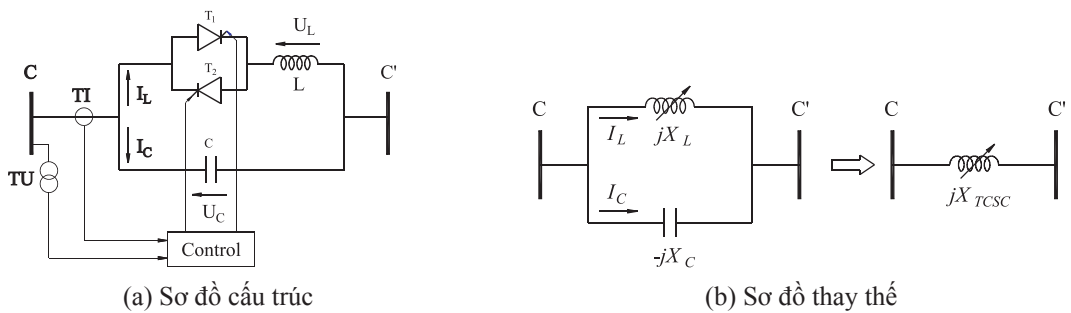
$$\begin{aligned} Z_1 &= 0,8[R_{AB} + jX_{AB} + jX_{TCSC}(\alpha)] \\ Z_2 &= R_{AB} + jX_{AB} + jX_{TCSC}(\alpha) + 0,2(R_{BC} + jX_{BC}) \\ Z_3 &= R_{AB} + jX_{AB} + jX_{TCSC}(\alpha) + 0,4(R_{BC} + jX_{BC}) \end{aligned} \quad (2)$$

Do vậy trong bài báo này, tác giả nghiên cứu về ảnh hưởng của TCSC đến role bảo vệ khoảng cách trong hệ thống điện, để xem khi có sự tham gia của TCSC vào hệ thống thì có ảnh hưởng như thế nào trong việc xác định tổng trở đo của role bảo vệ khoảng cách. Kết quả nghiên cứu của việc phân tích ảnh hưởng của TCSC đến role bảo vệ khoảng cách nhằm giúp đưa ra các giải pháp ngăn chặn các ảnh hưởng này để giúp nâng cao tính chọn lọc của role bảo vệ khoảng cách trong hệ thống điện. Việc thực hiện trên các mô hình thực nghiệm là tương đối khó khăn, do đó, tác giả đã lựa chọn cách tiếp cận bằng việc nghiên cứu mô hình hóa sơ đồ lưới điện trên phần Matlab/ Simulink để thực hiện mục tiêu nghiên cứu của bài báo này. Do đó, tác giả tiến hành xây dựng một mô hình mô phỏng của role bảo vệ khoảng cách trên Matlab/ Simulink để thu thập kết quả và phân tích sự hoạt động của role bảo vệ khoảng cách khi có TCSC.

## 2. Nguyên lý làm việc của TCSC

### 2.1. Cấu tạo của TCSC

Thiết bị TCSC là thiết bị điều khiển trở kháng nhanh của đường dây và hoạt động trong điều kiện ổn định của hệ thống điện, nó có các chức năng cơ bản bao gồm: *Giám dao động điện áp; tăng khả năng truyền tải đường dây bằng cách bù CSPK;...* TCSC gồm một tụ điện C có giá trị không đổi mắc song song với một điện cảm L được điều khiển bằng cách thay đổi góc mở van thyristor như hình 2(a). Giá trị góc mở thay đổi giữa  $90^\circ < \alpha < 180^\circ$  thì TCSC có thể được mô tả như sơ đồ thay thế hình 2(b).



**Hình 2.** Sơ đồ cấu tạo của TCSC

Khi thay đổi góc mở của thyristor ta có thể thay đổi được dòng điện chạy qua tụ điện, từ đó thay đổi được dung kháng của thiết bị TCSC và được xác định theo công thức sau:

$$X_{TCSC}(\alpha) = -X_C [1 - A + B] \quad (3)$$

Trong đó: 
$$A = \frac{K^2}{K^2 - 1} \left( \frac{\delta + \sin(\delta)}{\pi} \right) \quad (4)$$

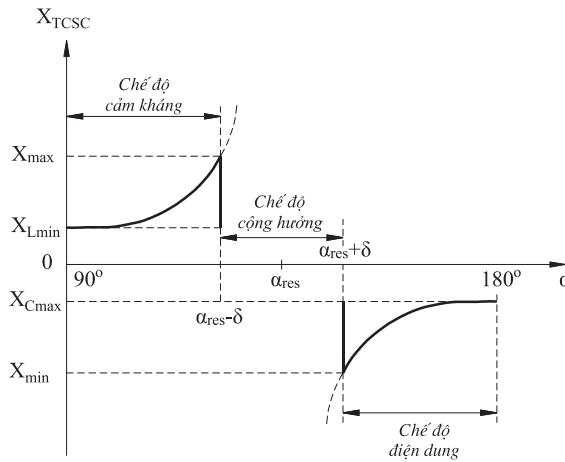
$$B = \frac{4K^2}{K^2 - 1} \cos^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \left[ \frac{K \tan \left( \frac{K\delta}{2} \right) - \tan \left( \frac{\delta}{2} \right)}{\pi} \right] \quad (5)$$

$$\delta = 2(\pi - \alpha) \quad (6)$$

$$K = \frac{\lambda}{2\pi f}; \quad (7)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (8)$$

Góc dẫn  $\delta$  là một phần của chu kỳ trong đó mỗi van thyristor đang ở trạng thái dẫn và góc mở  $\alpha$  là thời gian thể hiện bằng phép đo góc điện (từ lúc điện áp tụ là 0 đi qua đến lúc bắt đầu của dòng dẫn đi qua van thyristor). Đường đặc tính của  $X_{TCSC}$  là một hàm của góc mở  $\alpha$  được chia thành 3 vùng khác nhau là *cảm kháng, dung kháng* và *cộng hưởng* được thể hiện ở hình 3. TCSC có 3 chế độ làm việc [7] bao gồm: *Chế độ thyristor khóa, chế độ capacitor nối tắt* và *chế độ vernier*.



Hình 3. Đường cong đặc tính của TCSC

## 2.2. Cách tính chọn thông số của TCSC

Các thông số của TCSC được lựa chọn phụ thuộc theo hệ số bù  $k$ , ví dụ:  $k = 0,75$  thì ta có thể xác định các thông số của TCSC như sau:

$$X_C = 0,75X_{AB} \quad (9)$$

Trong đó:  $X_{AB}$  là điện kháng của cả đường dây AB được bảo vệ.

Giá trị điện dung của TCSC là:

$$C = \frac{1}{2\pi f X_C} \quad (10)$$

Giá trị của điện kháng TCR phụ thuộc vào yêu cầu của phạm vi hoạt động của TCSC. Bình thường  $X_L/X_C$  cho mục đích thực tế nên nằm trong khoảng từ  $0,1 \div 0,3$ . Do đó ta chọn  $X_L/X_C = 0,25$ . Từ đó ta xác định được điện cảm của TCSC là:

$$L = \frac{X_L}{2\pi f} \quad (11)$$

Trong đó:  $f$  là tần số của dòng điện.

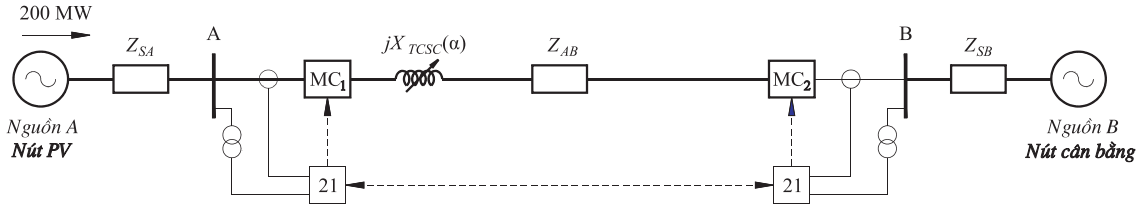
## 3. Nghiên cứu ảnh hưởng TCSC đến role bảo vệ khoảng cách

### 3.1. Mô tả đối tượng nghiên cứu

Giả sử xét hệ thống điện đơn giản như hình 4 gồm có 2 nguồn phát, đường dây 500 kV có hai nguồn cung cấp ở 2 đầu đường dây, nó được bảo vệ bằng 2 role bảo vệ khoảng cách đặt ở 2 đầu của nó và bộ bù dọc TCSC được đặt ở đầu đường dây. Các thông số của các phần tử trong sơ đồ được thể hiện như trong bảng 1. Ở chế độ xác lập ban đầu nguồn A được giả định như là nguồn PV đang phát công suất 200 MW về phía nguồn B và giữ vai trò là nút điều khiển điện áp, còn nguồn B giữ vai trò là nút cân bằng có điện áp và góc pha tham chiếu. Đường dây có chiều dài 200 km được khảo sát sẽ xảy ra sự cố ngắn mạch tại các vị trí khác nhau để nghiên cứu sự ảnh hưởng của các thông số của TCSC đến việc xác định tổng trở đo và vị trí sự cố của role bảo vệ khoảng cách ở đầu A. Tín hiệu dòng điện và điện áp đo được từ các TI, TU sẽ đưa về role bảo vệ khoảng cách



và từ thông số dòng điện và điện áp đó sẽ tính ra được tổng trở đo cũng như vị trí ngắn mạch tính từ vị trí đặt bảo vệ đến điểm ngắn mạch.



Hình 4. Sơ đồ hệ thống điện đơn giản

Các thông số của TCSC trên đường dây này phụ thuộc vào hệ số bù  $k$ , bài báo này giả sử hệ số bù của TCSC là  $k = 0,75$ ; theo phần lựa chọn tính toán các thông số ta đã chọn tỷ số  $X_L/X_C = 0,25$  từ đó ta tính được giá trị điện kháng  $X_{TCSC}$  theo góc mở  $\alpha$  như sau:

$$X_C = 0,75 \cdot X_{AB} = 0,75 \cdot 58,67 = 44 \text{ (}\Omega\text{)}; C = \frac{1}{2\pi \cdot 50 \cdot X_C} = \frac{1}{2\pi \cdot 50 \cdot 44} = 0,723 \cdot 10^{-6} \text{ (F)}$$

$$X_L = 0,25 \cdot X_C = 0,25 \cdot 44 = 11 \text{ (}\Omega\text{)}; L = \frac{X_L}{2\pi f} = \frac{11}{2\pi \cdot 50} = 0,035 \text{ (H)}$$

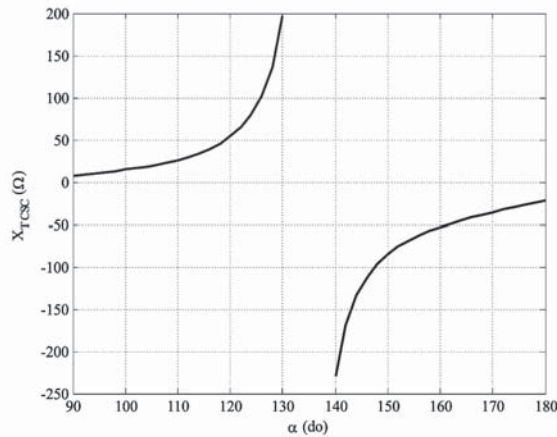
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{\sqrt{0,035 \cdot 0,723 \cdot 10^{-6}}} = 628,32; K = \frac{\lambda}{\omega} = \frac{628,32}{2\pi \cdot 50} = 2$$

Bảng 1. Thông số của hệ thống điện đơn giản

Stt	Phần tử	Thông số
1	Nguồn A	Điện áp: $U = 500 \text{ (kV)}$ Công suất ngắn mạch: $S_N = 8000 \text{ (MVA)}$ Tỷ số: $X/R = 10$ Nút PV: $P = 200 \text{ MW}$
2	Nguồn B	Điện áp: $U = 500 \text{ (kV)}$ Công suất ngắn mạch: $S_N = 10000 \text{ (MVA)}$ Tỷ số: $X/R = 10$ Nút cân bằng
3	Đường dây	Chiều dài: $L = 200 \text{ (km)}$ Tổng trở thứ tự không và thứ tự thuận: $z_0 = 0,3864 + j1,2963 \text{ (}\Omega/\text{km)}$ $z_1 = 0,01273 + j0,32798 \text{ (}\Omega/\text{km)}$

Từ các thông số của mô hình hệ thống điện như trên ta tính toán được giá trị điện kháng  $X_{TCSC}$  theo các giá trị góc mở  $\alpha$  khác nhau và xây dựng được đặc tính dung kháng của TCSC như trong hình 5. Trên hình 5, đường đặc tính màu đỏ nằm ở góc phần tư phía trên bên trái là giá trị điện kháng TCSC làm việc ở chế độ cảm kháng ứng với góc mở  $\alpha$  từ  $90^\circ$  đến  $130^\circ$ , ở chế độ này TCSC là điện kháng có tính cảm nên điện kháng  $X_{TCSC} > 0$ . Còn đường đặc tính màu xanh nằm ở

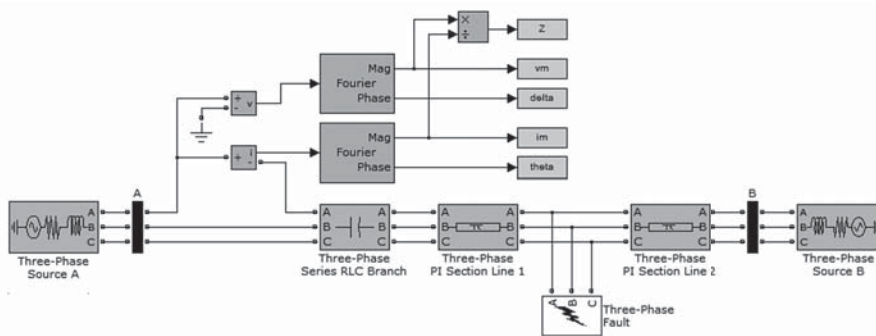
góc phần tư phía dưới bên phải là giá trị điện kháng TCSC làm việc ở chế độ dung kháng ứng với góc mở  $\alpha$  từ  $140^\circ$  đến  $180^\circ$ , ở chế độ này TCSC là điện kháng có tính dung nên  $X_{TCSC} < 0$ , tương ứng với chế độ bù dọc. Rõ ràng phạm vi góc mở của thyristor từ  $130^\circ$  đến  $140^\circ$  tương ứng với chế độ cộng hưởng của TCSC. Như vậy kết quả đặc tính này giúp ta có thể lựa chọn được góc mở  $\alpha$  phù hợp cho các chế độ vận hành của TCSC mong muốn.



Hình 5. Đặc tính dung kháng của TCSC theo góc mở thyristor

### 3.2. Xây dựng mô hình mô phỏng trên Matlab/ Simulink

Để thuận tiện cho việc kiểm tra cũng như phân tích ảnh hưởng của TCSC khi có ngắn mạch xảy ra, tác giả đã xây dựng một mô hình mô phỏng hoạt động của role bảo vệ khoảng cách trên phần mềm Matlab/Simulink như trong hình 6. Tín hiệu điện áp, dòng điện pha A sau khi qua các khối phân tích Fourier rời rạc sẽ là các giá trị biên độ và góc pha của điện áp và dòng điện pha A. Từ đó sẽ xác định được tổng trở đo tại vị trí đặt role ở đầu đường dây. Tất cả những thông số trên được lưu vào workspace của Matlab sau mỗi lần mô phỏng sự cố ngắn mạch xảy ra trên đường dây. Từ kết quả đó, tổng trở đo được tại mỗi vị trí đặt role sẽ được tính toán và để so sánh giữa hai trường hợp có và không có đặt TCSC trên đường dây.

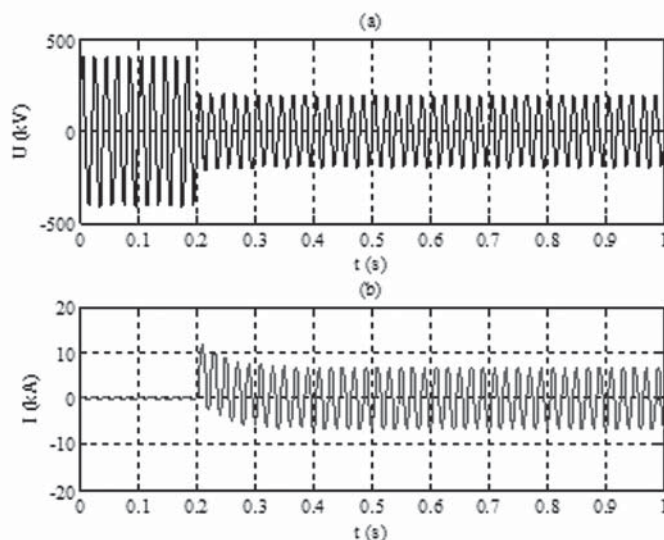


Hình 6. Mô hình mô phỏng hệ thống khi có TCSC trên Simulink

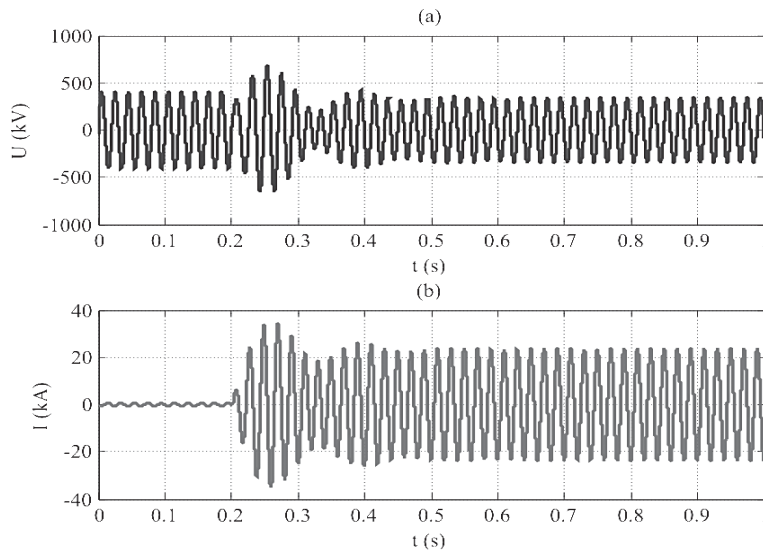
Trong hình 6, khối *Three-phase source A* and *Three-phase source B* là các khối nguồn 3 pha ở hai đầu đường dây truyền tải tại thanh cái A và B. Đường dây truyền tải ba pha được mô hình dưới dạng sơ đồ hình  $\pi$  được chia thành hai đoạn *Three-Phase PI Section Line 1* và *Three-Phase*

*PI Section Line 2*. Khối *Three-Phase Series RLC Branch* mô tả cho thiết bị TCSC mà trong đó giá trị dung kháng có thể điều chỉnh được theo góc mở  $\alpha$ . Các dạng ngắn mạch được giả lập bằng khối *Three-Phase Fault* nối vào điểm giữa hai đoạn đường dây. Điện áp và dòng điện tại thanh cái A được đo lường bởi khối đo áp và dòng. Sau đó tín hiệu điện áp và dòng điện tại thanh cái A sẽ được đưa qua khối Fourier để thực hiện việc xử lý tín hiệu và tính toán điện áp và dòng điện ở tần số cơ bản đưa đến các khối biên độ điện áp  $vm$ , góc pha điện áp  $delta$ , biên độ dòng điện  $im$  và góc pha dòng điện  $theta$ . Tổng trở được tính bằng thương số giữa biên độ điện áp và biên độ dòng điện, sau đó đưa giá trị đó đến khối Z.

Giả sử ngắn mạch ba pha trực tiếp bắt đầu tại thời điểm 0,2 s xảy ra tại vị trí chính giữa đường dây trong trường hợp có và không có TCSC đặt nối tiếp vào đường dây, tín hiệu dạng sóng điện áp và dòng điện pha A ở vị trí role đầu đường dây được thu thập để phân tích tính toán tổng trở đo tại vị trí role đó. Các đồ thị dạng sóng điện áp, dòng điện pha A được thể hiện như trong hình 7 và hình 8. Ở chế độ xác lập trước sự cố ứng với khoảng thời gian từ 0 đến 0,2 s thì điện áp và dòng điện pha A đều bình thường. Nhưng khi tại thời điểm  $t = 0,2$  s bắt đầu xảy ra ngắn mạch thì điện áp và dòng điện bắt đầu thay đổi như trong hình 7 (đối với trường hợp không có TCSC) và hình 8 (đối với trường hợp có TCSC với hệ số bù  $k = 0,75$  và góc mở  $\alpha = 180^\circ$ ). Rõ ràng kết quả mô phỏng trên hình 7 và hình 8 cho thấy rằng vì có TCSC mắc nối tiếp vào đường dây nên đã làm ảnh hưởng đến điện áp và dòng điện đo được bởi role, cụ thể điện áp và dòng điện dao động nhiều hơn trong khoảng thời gian quá độ, biên độ dòng điện ngắn mạch cũng tăng lên so với trường hợp không có TCSC. Chính vì điều này sẽ làm ảnh hưởng đến tổng trở quá độ đo được bởi role và ảnh hưởng đến khả năng xác định vị trí sự cố của role sẽ được nghiên cứu trong các nội dung tiếp sau.

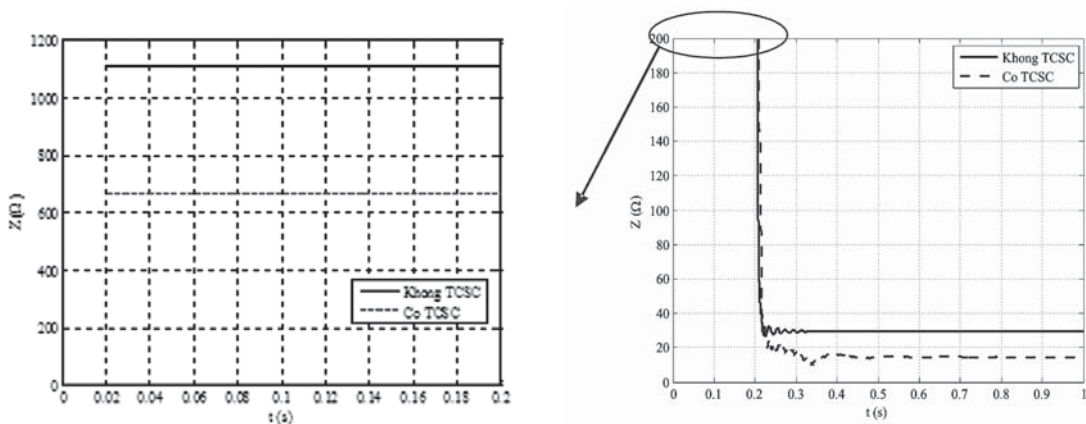


**Hình 7.** Điện áp và dòng điện pha A ngắn mạch ba pha giữa đường dây khi không có TCSC



**Hình 8.** Điện áp và dòng điện pha A ngắn mạch ba pha giữa đường dây khi có TCSC

Từ kết quả của hai trường hợp có và không có TCSC đã được mô phỏng và trình bày ở trên, kết quả tổng trở đo được tại vị trí đặt rơle được thu thập và phân tích. Hình 9 thể hiện tổng trở đo được tại vị trí đặt rơ le khi không có và có TCSC (ứng với hệ số bù  $k = 0,75$  và góc mở  $\alpha = 180^\circ$ ). Hình 9 cho thấy rằng trong giai đoạn từ 0 đến 0,2 s là chế độ xác lập trước sự cố nên tổng trở đo được phụ thuộc vào thông số chế độ xác lập trước sự cố, tức là phụ thuộc vào điện áp nguồn và công suất tải truyền trên đường dây (giả định 200 MW được truyền từ nguồn A đến nguồn B). Tổng trở này có giá trị khá lớn nên được zoom trong phạm vi từ 0 đến 0,2 s như phần bên trái của hình 9. Bắt đầu tại thời điểm 0,2 s ngắn mạch xảy ra nên tổng trở đo được tại rơle diễn ra quá trình quá độ và giảm mạnh đáng kể như phần bên phải của hình 9. Qua đó cho thấy TCSC không những làm ảnh hưởng đến tổng trở đo trong giai đoạn quá độ mà còn làm thay đổi trong giai đoạn xác lập sau sự cố. Điều này sẽ ảnh hưởng đáng kể đến quá trình làm việc của rơle bảo vệ khoảng cách trên đường dây.



**Hình 9.** Tổng trở đo khi ngắn mạch ba pha giữa đường dây

Trong các kết quả sau đây, tác giả lần lượt khảo sát sự cố ngắn mạch 3 pha trực tiếp xảy ra tại các vị trí khác nhau trên đường dây chẳng hạn như ở vị trí 0, 20, 40, 60 km, ... tính từ vị trí đặt role đến điểm ngắn mạch. Khi đó, các kết quả dòng điện và điện áp được tính toán dưới dạng biên độ và góc pha thông qua các biến đổi Fourier rời rạc và giá trị tổng trở đo tại vị trí đặt role được thể hiện trong các bảng 2. Kết quả mô phỏng trong bảng 2 cũng đã cho thấy các thông số TCSC chẳng hạn như hệ số bù và góc mở thyristor của TCSC đã ảnh hưởng đến role bảo vệ khoảng cách. Bảng 2 là kết quả tính toán các giá trị điện áp, dòng điện và tổng trở khi xảy ra ngắn mạch 3 pha trên đường dây trong hai trường hợp có và không có TCSC. Tuy nhiên giá trị góc mở  $\alpha$  của TCSC được giả sử ở một giá trị cố định để khảo sát sự thay đổi của tổng trở đo được của role. Từ kết quả cho thấy tổng trở đo của role khi có TCSC bị thay đổi rõ rệt, do đó chúng ta cần đưa ra những giải pháp nhằm ngăn chặn ảnh hưởng này để nâng cao tính chọn lọc của role bảo vệ khoảng cách.

**Bảng 2.** Kết quả điện áp, dòng điện và tổng trở đo tại role khi xảy ra ngắn mạch trên đường dây

Vị trí (km)	Không có TCSC					Có TCSC				
	$U_A$ (V)	$\delta_A$ (độ)	$I_A$ (A)	$\varphi_A$ (độ)	$Z_{do}$ ( $\Omega$ )	$U_A$ (V)	$\delta_A$ (độ)	$I_A$ (A)	$\varphi_A$ (độ)	$Z_{do}$ ( $\Omega$ )
0	12.63	-90.92	9208.90	-92.04	0.00	969496.18	-21.53	22034.63	68.47	44.00
20	45575.03	-5.05	7759.73	-92.55	5.87	1438626.69	-33.54	37727.65	56.08	38.13
40	78778.94	-5.41	6703.46	-92.92	11.75	2473250.74	-81.36	76661.50	7.73	32.26
60	104065.17	-5.69	5898.80	-93.20	17.64	1222946.04	-147.50	46350.58	-59.16	26.38
80	123979.44	-5.92	5264.92	-93.42	23.55	513305.36	-163.83	25041.56	-76.69	20.50
100	140082.20	-6.10	4752.27	-93.60	29.48	244525.52	-167.93	16742.78	-82.97	14.60
120	153383.15	-6.25	4328.74	-93.74	35.43	109308.56	-165.90	12506.50	-86.10	8.74
140	164564.47	-6.37	3972.65	-93.87	41.42	31631.58	-143.32	9953.19	-87.99	3.18
160	174103.58	-6.48	3668.83	-93.97	47.45	32996.43	-30.52	8250.23	-89.22	4.00
180	182344.67	-6.58	3406.32	-94.05	53.53	68796.30	-14.02	7035.58	-90.10	9.78
200	189542.08	-6.66	3177.03	-94.13	59.66	96993.43	-10.30	6125.29	-90.76	15.83

#### 4. Kết luận

Từ cơ sở lý thuyết của thiết bị TCSC và role bảo vệ khoảng cách trong hệ thống điện, bài báo đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của TCSC đến role bảo vệ khoảng cách. Các nghiên cứu này được thực hiện trên việc xây dựng mô hình mô phỏng bằng phần mềm Matlab/Simulink để mô hình hóa sơ đồ hệ thống điện đơn giản gồm một đường dây có hai nguồn cung cấp ở hai đầu. Các giả định ngắn mạch được thiết lập trên đường dây ở các vị trí khác nhau nhằm đánh giá sự ảnh hưởng đó của TCSC đến role bảo vệ khoảng cách. Các kết quả mô phỏng cho thấy được ảnh hưởng của TCSC đến bảo vệ khoảng cách rằng khi có đặt TCSC thì tổng trở đo được tại vị trí đặt role bị ảnh hưởng trong khoảng thời gian quá độ cũng như trong khoảng thời gian xác lập sau sự cố. Điều này gây khó khăn trong việc định vị sự cố khi có ngắn mạch xảy ra, làm chậm quá trình

khắc phục sự cố trên đường dây. Kết quả nghiên cứu của bài báo sẽ là phần tham khảo để tìm kiếm giải pháp nâng cao tính chọn lọc của role bảo vệ khoảng cách trên đường dây truyền tải điện năng trong điều kiện có lắp đặt thiết bị TCSC.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Đình Long, *Bảo vệ các hệ thống điện*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, (2007).
2. Nguyễn Hoàng Việt, *Bảo vệ role và tự động hóa trong hệ thống điện*, Nxb Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh, (2011).
3. S. Sajedi, F. Khalifeh, Z. Khalifeh, T. karimi, *Application of wavelet transform for identification of fault location on transmission lines*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Vol. 5, No. 12, pp. 1428 - 1432, (2011).
4. Amir TABATABAEI, Mohammad-Reza MOSAVI, Abdolreza RAHMATI, *Fault location techniques in power system based on traveling wave using wavelet analysis and GPS timing*, Electrical Review, pp. 347 - 350, (2012).
5. A. Kazemi, S. Jamali and H. Shateri, *Measured impedance by distance relay in presence of SVC on transmission line*, International Review of Electrical Engineering, Vol. 5, pp. 2214 - 2219, (2006).
6. Ngô Minh Khoa, Nguyễn Hữu Hiếu, and Đinh Thanh Việt, *A study of SVC's impact simulation and analysis for distance protection relay on transmission lines*, International Journal of Electrical and Computer Engineering, Vol. 7, No. 4, pp. 1686 - 1695, (2017).
7. S. Meikandasivam, R. K. Nema, and S. K. Jain, *Selection of TCSC parameters: Capacitor and inductor*, 2010 India International Conference on Power Electronics, New Delhi, India, January 28 - 30, (2011).

## FACTORS AFFECTING THE REVENUE OF THE ELECTRIC FACTORY IN IMMEDIATE MARKET AND THROUGH CONTRACT FOR DIFFERENCE

DOAN DUC TUNG, LUONG NGOC TOAN\*

Faculty of Engineering & Technology - Quy Nhơn University

### ABSTRACT

*This article investigates the factors affecting the revenue of the plant when paying through the electricity market and contract for the difference such as the affection of power, contract price and the factory's offer price. The analysis has been applied to 14 network diagrams IEEE node, from which we can see the impact and the role of contracting for differences in avoiding price risks in the electricity market. Through the analysis process, the article also suggests the way to work properly so that the factory can achieve the highest revenue.*

**Keywords:** Contract for differences, electric power system, electricity market, location marginal price, the profit in electricity market.

### TÓM TẮT

#### **Các yếu tố ảnh hưởng tới doanh thu của nhà máy điện trong thị trường điện giao ngay và thông qua hợp đồng sai khác**

*Bài báo này nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới doanh thu của nhà máy khi thanh toán qua thị trường điện giao ngay và qua hợp đồng sai khác như ảnh hưởng của công suất và giá hợp đồng, ảnh hưởng của bảng giá chào của nhà máy. Các tính toán phân tích được áp dụng cho sơ đồ lưới IEEE 14 nút, từ đó thấy được ảnh hưởng và vai trò của việc tham gia hợp đồng sai khác đối với việc tránh rủi ro giá cả trong thị trường điện, và thông qua quá trình phân tích bài báo cũng đề xuất cách thức vận hành hợp lý để nhà máy đạt doanh thu cao nhất.*

**Từ khóa:** Hợp đồng sai khác, hệ thống điện, thị trường điện, giá biên nút, doanh thu trong thị trường điện.

### 1. Introduction

According to the design, the electricity payment in the electricity market in Vietnam consists of two main components: Contract for Difference (CfD) and spot market electricity payment. On the electricity market, electricity generators directly entering the electricity market will send a bid to the System and Market Operator (SMO) to sell electricity through the market, the price is offered by the home. Machines are limited to the range from floor to ceiling.

Determining the spot price on the electricity market depends on two components: the first is System Market Prices (SMP), which is the overall price of the whole system, and is determined after the operation of the system. For the bid price of the power plant and within the limit between

---

\*Email: [Intoan@ft.edu.vn](mailto:Intoan@ft.edu.vn)

Ngày nhận bài: 25/5/2018; Ngày nhận đăng: 20/11/2018

the floor price and ceiling price. Second, Capacity price (CAN) for each trading cycle, the CAN price is calculated on the principle of ensuring that the final cost of conversion and fixed costs is best captured. Full Market Price (FMP) is defined as follows [1]:

$$\text{FMP} = \text{SMP} + \text{CAN} \quad (1)$$

Generally, the power supply unit sells electricity to customers at a fixed price, so they want to stabilize the electricity purchase price. This can be done through risk management of electricity purchase, fixing the price paid for the amount of electricity purchased from the market. Similarly, plants also want to set prices in advance based on fuel costs and other costs. The factory can do this through price risk management tools by means of financial instruments that are Contract for Difference which is the mechanism that will work to stabilize market prices in the future.

Any Electric factory (EF) participating in the market expects the highest revenue, the calculation of revenue for factories depends on many factors, there are values influence to revenue. But it is regulated by the SMO such as Quantity contract (Qc), CAN and the value of the EF itself decides as the bid power, the offer price and other factors related to the system as the change load capacity, generator faults... leading to fluctuations in market margin (SMP) [2 - 4]. So the change of these factors will affect the revenue of the EF. The paper will analyze the effects of the factors that influence the turnover of the EF in the spot electricity market and through the Contract for Difference.

## 2. The contract for difference in the electricity market

### 2.1. Contract price and contract power output

The total electricity price in the contract includes two components that apply to all direct nuclear power plants participating in the electricity market. Fixed annual prices of thermal power plants and hydropower plants are agreed on an annual fixed price basis and within the allowable limits [1]. For thermal power plants, the annual variable price is adjusted to the base year variable price, efficiency loss factor, base fuel price, fuel price at the time of payment. The monthly change price of the hydropower plants is adjusted based on the annual electricity price, base year price, environmental fee and royalty at the time of payment, total value of principal, foreign currency loans, the power output is many years at the factory's power point. Here is a detailed calculation method of the relevant quantities:

**a. The annual contract output:** The annual contract output is determined on the basis of the yearly output of the annual plan, average annual output and contract yield. They are determined through the following steps:

+ Plan the next year's power grid system according to the binding scheduling method.

+ Calculate the annual output of the power plant according to the following formula [1]:

$$\text{AGO} = \text{EGO} \quad \text{if} \quad a \times \text{GO} \leq \text{EGO} \leq b \times \text{GO} \quad (2)$$

$$\text{AGO} = a \times \text{GO} \quad \text{if} \quad \text{EGO} < a \times \text{GO} \quad (3)$$

$$\text{AGO} = b \times \text{GO} \quad \text{if} \quad \text{EGO} > b \times \text{GO} \quad (4)$$

Where:

AGO: Planned output of year N of power plant (kWh).



EGO: The estimated output in year N of the power plant (kWh), determined from the market simulation model in terms of the location of the measurement.

GO: Power yield agreement to calculate contract price (kWh).

a, b: Annual production adjustment coefficient shall be determined according to the regulations on methods of determining electricity generation prices. The order and procedures for the formulation and promulgation of power price brackets and the approval of power purchase contracts.

Where  $a = 0.9$ ;  $b = 1.1$ .

+ Calculate the annual output of the power plant [1]:

$$Q_c = \alpha \times AGO \quad (5)$$

Where:

$Q_c$ : Quantity contract of year N (kWh).

AGO: Planned output of year N of power plant (kWh).

$\alpha$ : The rate of output paid according to the contract price applied to year N (%). In the first year operating the electricity market  $\alpha = 95\%$ .

**b. Monthly contract output:** Production contract month of thermal power plants and hydropower reservoirs to regulate over 1 weeks was determined in the process of planning next year's operation were identified:

$$Q_c^t = Q_c \times \frac{Q_{dk}^t}{\sum_{t=1}^{12} Q_{dk}^t} \quad (6)$$

Where:

$Q_c^t$ : Quantity contract of the t month of the power plant (kWh).

$Q_c$ : Quantity contract of the year of the power plant (kWh).

$Q_{dk}^t$ : The Quantity in the month of the power plant t determined from market simulation models according scheduling method binding (kWh).

- The electricity system operator and the electricity market are responsible for determining the contract output hours in the next month for power plants according to:

$$Q_c^i = Q_c^t \times \frac{Q_E^i}{\sum_{i=1}^I Q_E^i} \quad (7)$$

Where:

$i$ : Trading cycle i in month.

$I$ : Total number of cycles in the month.

$Q_c^i$ : Quantity contract yield of the power plant in transaction cycle i (kWh).

$Q_c^t$ : Quantity of the power plant in the transaction cycle iis determined from the market simulation model based on the binding scheduling method (kWh).

$Q_c^t$ : Quantity contract in monthly of the power plant (kWh).

## 2.2. Payment under the contract of sale and purchase of electricity in the contract for difference

Based on the market electricity prices and market capacity announced by the operator of the electricity system and the electricity market, the electricity generating unit shall be responsible for calculating the payment under the different types of electricity purchase contracts in the billing cycle:

+ Revenue from electricity contract

$$Rc_i = (Pc - SMP_i - CAN_i) \times Qc_i \quad (8)$$

Where:

$Rc_i$ : Difference payment in transaction cycle  $i$  (VND).

$Qc_i$ : Electricity output is settled according to the contract price in transaction cycle  $i$  (kWh).

$Pc$ : The price of electricity trading contract is different (VND/kWh). For hydropower plants, this contract price does not include water resource tax and environmental fee.

$SMP_i$ : Price of electricity in the trading cycle  $i$  (VND/kWh).

$CAN_i$ : Capacity price in transaction cycle  $i$  (VND/kWh).

+ The payment for the portion of electricity that is paid at the market electricity price (market power of electricity) of the power plant in the payment cycle is determined:

$$Rsm_p_i = Qsm_p_i \times SMP_i \quad (9)$$

Where:

$Rsm_p_i$ : The payment for the output is paid at the market electricity price of the power plant in the cycle  $i$  in the payment cycle (VND);

$SMP_i$ : Price of electricity market of the  $i$ th trading cycle in the payment cycle (VND/kWh);

$Qsm_p_i$ : Electricity output is paid according to the market electricity price of the  $i$ th trading cycle in the payment cycle (kWh).

The operator of the electricity system and the electricity market shall be responsible for calculating the market capacity payment for the power plant in the payment cycle in accordance with the formula:

$$Rcan_i = CAN_i \times \sum_{g=1}^G Qcan_i^g \quad (10)$$

Where:

$Rcan_i$ : Payments for power plants in transaction cycle  $i$  (VND).

$g$ : Units of the power plant are paid according to capacity.

$G$ : The total number of units of the power plant is paid according to capacity.

$CAN_i$ : Market capacity in transaction cycle  $i$  (VND/kWh).

$Qcan_i^g$ : The amount of payment capacity of unit  $g$  in transaction cycle  $i$  (kW).

## 3. Evaluate the effect of different factors on the plant's revenue in the power market using the 14-node IEEE model

The analysis of net revenues in the electricity market is often the secret of the work of the plants themselves. In this section, we will analyze the different factors affecting the revenue of the EF based on the IEEE 14 bus system sample diagram as shown in Figure 1 with 5 plants in the system. [5]

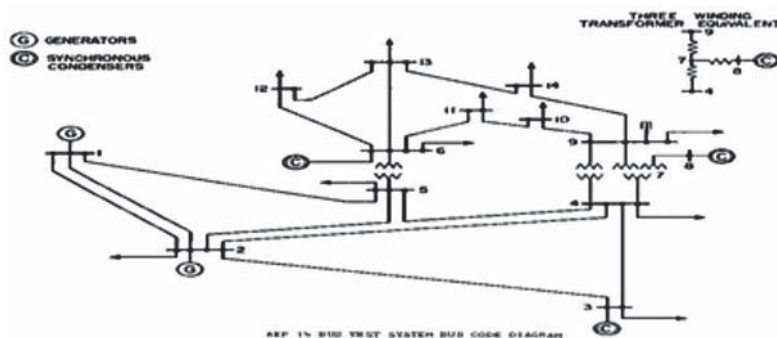


Figure 1. IEEE 14 bus system

When entering the market the plants will send the bid to SMO, but the offer must follow the principles:

- + There are up to 5 pairs of  $Pr$  (VND/kWh) and  $P$  (MW) bid for units for each trading cycle of day D.
- + The power in the bid is the power of the generator terminal.
- + The offered capacity of the following range shall not be less than the capacity of the preceding offer. The minimum bid of 3 MW, we have the price table of the EF as in table 2.

Table 1. Price quotes of factories

Electric Factory	EF <sub>1</sub>	EF <sub>2</sub>	EF <sub>3</sub>	EF <sub>4</sub>	EF <sub>5</sub>
P1 (MW)	50	80	100	20	50
Pr1 (VND/kWh)	100	110	150	305	200
P2 (MW)	70	120	120	40	60
Pr2 (VND/kWh)	210	310	300	450	500
P3 (MW)	100	160	200	60	75
Pr3 (VND/kWh)	320	400	405	510	600
P4 (MW)	150	180	220	80	80
Pr4 (VND/kWh)	402	508	506	610	700
P5 (MW)	200	200	250	100	100
Pr5 (VND/kWh)	500	550	620	710	720

Where:

EF<sub>*i*</sub>: *i*th electric factory.

P: Power of the factory.

Pr: The asking price of the factory.

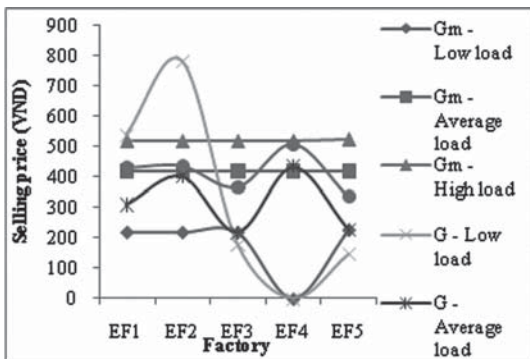
When entering into the electricity market, if the power plants want to sign a contract differently from the electricity buyer, they will be based on two components:  $Q_c$  contract yield and  $P_c$  contract price (Table 3). Capacity Charge per kWh announced by  $A_0$  for the beginning of the year for each hour of each day and regardless of the factory bid. Assuming  $Can = 20$  VND/ kWh. Factories from 1 to 5 are paid for at 20 VND/kWh.

**Table 2.** CfD Contract Input Data

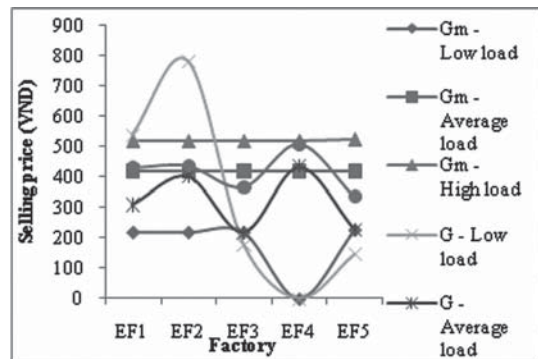
Electric Factory	Allocate the output CfD (Qc) (MW)	CfD price(Pc ) (VND/KWh)
EF <sub>1</sub>	200	300
EF <sub>2</sub>	250	400
EF <sub>3</sub>	200	200
EF <sub>4</sub>	10	450
EF <sub>5</sub>	40	180

**3.1. Effect of change of load on plant revenue**

Considering the system is operating in normal mode (average load) with a total load of 800 MW, minimum (low load) mode with load 250 MW, and maximum (high load) mode with additional load 1.400 MW. The change in load leading to the change in capacity of the plant varies and the price of SMP is 400 VND/KWh, 200 VND/kWh, and 500 VND/kWh respectively.



**Figure 2.** Revenue chart of the factory when the load changes



**Figure 3.** Price chart of the plants when the load changes

With  $R_m$ ,  $R$  be the revenue of the factory on contract and without the Contract for Difference, we see that the revenue of the plants not participating in the contract will be paid at the market price and the capacity of myself. At lower loads, power plants with CfD will have higher revenues than non-participating power plants and vice versa. Meanwhile, if the load is stable and  $Q_c$  output is reasonable, the revenue of the factories that do not participate in the contract and participate in the contract is negligible for each other by the CAN value.

When the capacity is at a minimum (low load), some plants will not be mobilized. For plants that pay in the spot electricity market, the factory’s direct dependence and ratio with an SMP marginal price. [4]

For EFs when joining CfD in case of low load, EF2 has the highest revenue and selling price while the mobilization capacity is 70 MW less than EF3. This problem is due to the high  $Q_c$  output and  $P_c$  selling price, but as load increases especially in peak load mode, EF4 has the lowest output power and the output is distributed,  $Q_c$  is the lowest but  $P_c$  price is the highest. This causes EF4 to have the highest revenue, of which EF3 and EF5 have the output of  $Q_c$ ,  $P_c$  respectively

of EF3 (200 MW, 200 VND / kWh), EF4 (40 MW, 180VND/kWh). Although Qc of EF3 is much larger than EF4, but Pc price difference is not much, so the higher the load, the higher the price Pc factory will achieve higher sales.

In fact, when demand for additional load is lower than forecast, there will be surplus due to the large amount of electricity sold through contracts and the market price will drop to the floor price, which is not good for Investors develop the source. In order to solve the problem, the output rate under the CfD contract must be less than 100%.

### 3.2. Effect of contract output (Qc) and contract price (Pc) on revenue of factory

Qc output is allocated by  $A_0$  in 24 hours and Pc price is negotiated between the plant and the buyer. The results of EF's revenue calculation when Qc changes are shown in Figure 4. The selling price of EFs when Qc changes is shown in Figure 5.

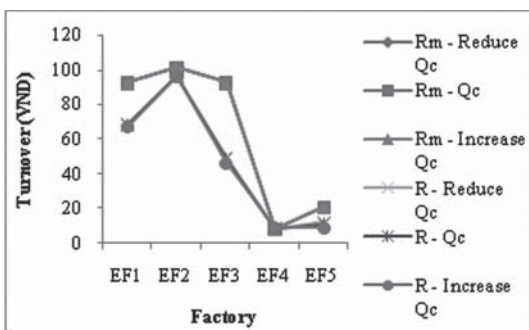


Figure 4. Turnover of factories when Qc changes

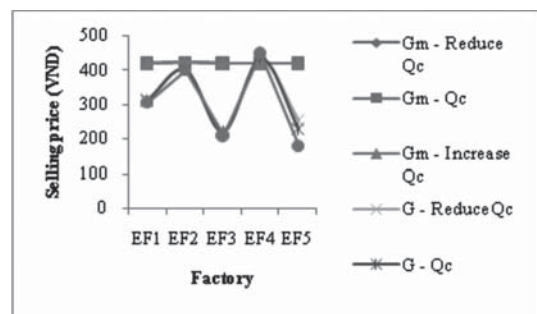


Figure 5. Selling prices of plants when Qc changes

Table 3. Contract price and contracted output of the plants

Electric Factory	Qc (MW)	Pc (VND/kWh)
EF <sub>1</sub>	200	300
EF <sub>2</sub>	250	400
EF <sub>3</sub>	200	200
EF <sub>4</sub>	10	450
EF <sub>5</sub>	40	180

Based on Figure 4 and Figure 5, it can be seen that changing Qc and Pc for noncontractors will have no effect and is equal to the marginal cost and the revenue of the EF will depend on the capacity which EF has.

For CfD plants, if Pc is equal to the marginal market price, Qc changes will not affect the factory price. The factory price is higher than the market price, the Qc increases, the price of the plant also increases. In contrast, for plants with less Pc margin, when Qc increases, the selling price of the EF decreases, so when the Pc price of the plant is smaller than the market price, the plant should generate a smaller capacity than Qc to achieve high turnover.

### 3.3. Where the incident occurred for the EF

Considering the system operating in normal mode, EF2 is the plant keeping the marginal cost with  $SMP = 400\text{VND/MWh}$ . We assume that EF2 and EF5 cannot enter the market.

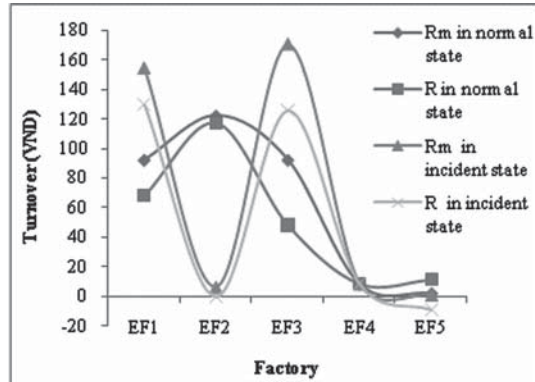


Figure 6. Factory revenue when incidents occur

When the EF entered the market in an incident, high-priced EF will be mobilized to ensure the balance of the power system, the marginal price of the market will now increase, and in this case specifically  $SMP = 405\text{ VND/kWh}$ .

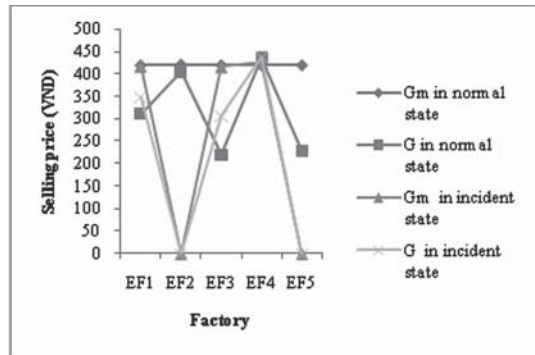


Figure 7. Selling price when the plant is affected

As SMP increases lead to higher sales and sales of non-CfD power plants, the plants that are not mobilized will have zero sales.

If the EF has a low  $P_c$  and  $Q_c$  output, the revenue of the EF will be negative, which EF will pay to the market.

### 3.4. Where the bid price and bid volume are changed

A factory may want to reduce the offer price in its bid to be mobilized in the trading cycle. However, this will affect the marginal cost of the system, assuming that all EFs are discounted to  $40\text{ VND/kWh}$ , then we will have the selling price and EF sales as shown in Figures 8 and 9.

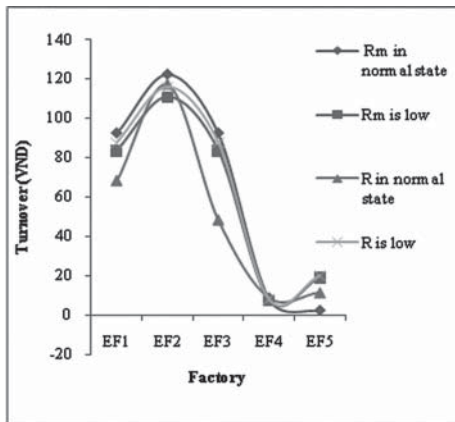


Figure 8. Turnover in case of change of the offer price

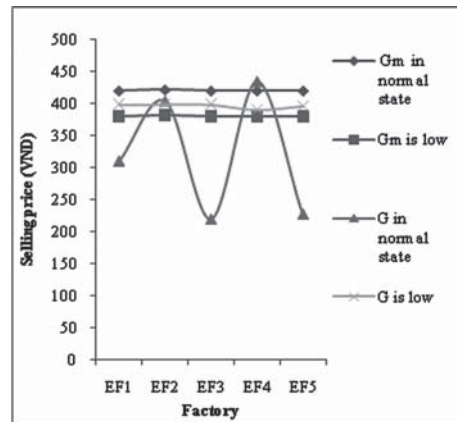


Figure 9. Selling price when changing the offer price

When the factories offering discounts on their offer will reduce the SMP to 360 VND/kWh, however, this will cause the factory prices to be approximately the same. Sell will be high (EF2) and vice versa (EF4) (Table 5).

Table 4. Result of the price of the host

Electric Factory	Qc (MW)	Pc (VND/kWh)	Selling price when keep the price	Selling price when discounted 40 VND/kWh
EF <sub>1</sub>	200	300	310.90	398.18
EF <sub>2</sub>	250	400	404.41	398.89
EF <sub>3</sub>	200	200	220	398.18
EF <sub>4</sub>	10	450	435	390
EF <sub>5</sub>	40	180	228	396

In the case of EF lowering the offered bid volume for the purpose of raising the market price, the SMP is increased to 402 VND/kWh. The lower the price, the lower the selling price (EF3, EF5). This causes the plant's revenue to decrease as shown in Figure 10. For EFs with Pc prices larger than SMP, the reduction in the plant's offered capacity will increase (Figure 11).

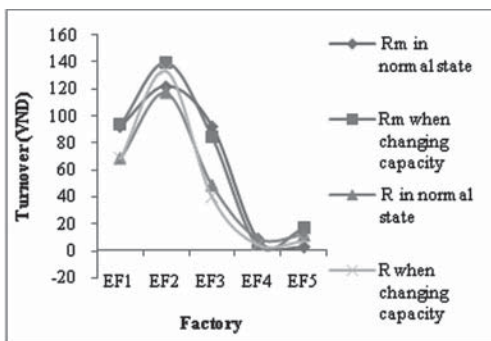


Figure 10. Factory revenue when changing capacity

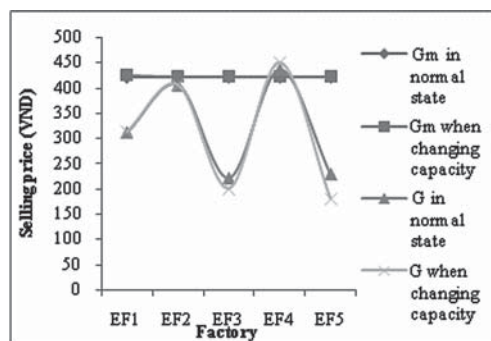


Figure 11. Selling price of factory when changing capacity

#### 4. Conclusion

Based on the IEEE 14 bus system model, the article has assessed the influence of various factors on the electricity market. We see that. When the load changes, the CfD participating plants will have higher revenues than the non-CfD plants and vice versa. When there is a change in contract output and contract price. Non-contracted plants will receive a settlement price equal to the marginal cost and the revenue of the plant will depend on the capacity the plant generates. In the event of a factory failure occurring in the electricity market.

The SMP price will increase compared to the normal state, which will cause the sales price and sales of the plant without the CfD contract to increase, which plants will not generate revenue will be zero. The impact of these factors on the plant's revenue will allow the participating factories to have an overview of the impact so that they can have a reasonable pricing plan to bring the business highest earning.

#### REFERENCES

1. Ministry of Industry and Trade, *Regulation on operation of competitive power generation*, Circular No. 03 dated, (2013).
2. Daniel Kirschen and Goran Strbac, *Fundamentals of Power Economics*, Wiley, (2004).
3. Barrie Murray, *Electricity Markets: Investment, Performance and Analysis*, John Wiley & Sons, (1998).
4. Steven Stoft, *Power System Economics: Designing Markets for Electricity*, Wiley-IEEE Press, (2002).
5. University of Washington, *Power Systems Test Case Archive*, <https://www.ee.washington.edu/research/pstca/>



## ĐIỀU KHIỂN VÀ GIÁM SÁT HỆ THỐNG TƯỚI NƯỚC TỰ ĐỘNG SỬ DỤNG MẠNG KHÔNG DÂY TRONG THỜI ĐẠI CÔNG NGHỆ IoT

LÊ THÁI HIỆP<sup>1\*</sup>, BÙI LIÊM TÙNG<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Kỹ thuật và Công nghệ, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup> Sinh viên Khoa Kỹ thuật và Công nghệ, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

*Cung cấp đủ nước theo nhu cầu sinh trưởng của cây trồng là yếu tố quyết định đến năng suất. Do đó, bài báo đề xuất cấu trúc điều khiển hệ thống tưới nước tự động theo kiểu IoT đáp ứng được yêu cầu về độ ẩm theo đặc tính sinh trưởng của cây trồng. Tại cụm cây trồng thứ i trong trang trại, các thông số về độ ẩm của đất và nhiệt độ được các cảm biến đo đạc và gửi đến mạch Arduino i. Mạch này sẽ gửi yêu cầu điều khiển đến Arduino Server qua mạng WiFi để phối hợp điều khiển tưới nước. Tất cả các Arduino kết nối với nhau qua WiFi và kết nối với các smartphone qua mạng internet hoặc mạng di động để điều khiển và giám sát từ xa. Hệ thống này cho phép người sử dụng giám sát và điều khiển quá trình tưới nước ở bất cứ nơi đâu. Kết quả của hệ thống thử nghiệm đã đáp ứng được yêu cầu về độ ẩm đất cho rau Diễn.*

**Từ khóa:** Hệ thống tưới nước tự động, độ ẩm của đất, mạng WiFi, arduino, công nghệ IoT.

### ABSTRACT

#### **Control and Supervise Automatic Irrigation System Using Wireless Network in the Time of IoT Technology**

*Providing enough water to meet the growing needs of the crops is an important element that impacts on the productivity of crops. Therefore, the article suggests a control structure of the automatic irrigation system according to IoT technology to meet the moisture requirements of the growth characteristics of crops. At the ith plant cluster on the farm, the soil moisture and temperature parameters are measured and sent to Arduino i. This circuit sends control requests to the Arduino Server via a WiFi network, after that they combine to control the irrigation system. All the Arduinos connect to each other via WiFi and connect to smartphones via the Internet or the mobile network for remote control and supervision. This system allows users to supervise and control the watering process anywhere. The results of the test system have met the moisture requirements of *Dicliptero chinensis* (L.) Ness.*

**Key words:** Automatic irrigation system, soil moisture, WIFI network, arduino, IoT technology.

### 1. Đặt vấn đề

Hiện nay nông nghiệp sạch là những vấn đề đang được nhiều người quan tâm, nhất là nông nghiệp công nghệ cao trong nhà kính đang phát triển mạnh mẽ. Trong đó chủ động điều chỉnh độ ẩm đất trong trang trại (kể cả trong nhà kính) là vấn đề quan trọng có tính quyết định đến năng suất của cây trồng [1]. Việc tưới thủ công vốn là một công việc tốn rất nhiều nhân lực mà độ ẩm thường không đúng yêu cầu kỹ thuật.

\*Email: lethaihiiep@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 03/8/2018; Ngày nhận đăng: 18/10/2018

Xu hướng công nghệ tưới nước hiện nay đang áp dụng theo công nghệ ở Israel, gồm có các công nghệ (Hình 1): tưới thấm trong lòng lớp đất canh tác; tưới nhỏ giọt; tưới phun bụi; tưới phun văng.



**Hình 1.** Hình ảnh về công nghệ tưới nước

*a) Tưới thấm trong lòng lớp đất canh tác; b) Tưới nước nhỏ giọt; c) Tưới phun sương; d) Tưới phun văng.*

Công nghệ tưới thấm trong lòng lớp đất canh tác là công nghệ cung cấp trực tiếp nước, phân bón, không khí, kể cả thuốc bảo vệ thực vật (qua rễ) vào trong lòng lớp đất canh tác. Công nghệ này có thể đạt hiệu suất sử dụng nước xấp xỉ 100%. Công nghệ này cung cấp một chế độ tối ưu về ẩm độ và dưỡng khí để tạo ra năng suất và chất lượng sản phẩm cao nhất của cây trồng.

Công nghệ tưới nhỏ giọt cấp nước thành giọt vào vùng rễ cây. Phương thức này thường kết hợp với bón phân và thuốc bảo vệ thực vật (qua rễ). Công nghệ này có thể đạt hiệu suất sử dụng nước, phân bón rất cao. Qua đó, trực tiếp góp phần làm tăng năng suất, chất lượng cây trồng.

Theo công nghệ tưới phun bụi thì một đầu phun bụi tưới cho một diện tích cây trồng nhất định. Phương thức này có thể kết hợp thực hiện các biện pháp bảo vệ thực vật và bón phân qua lá. Công nghệ tưới phun bụi chỉ thích hợp cho canh tác trong nhà kính với mật độ gốc tương đối nhiều.

Công nghệ tưới phun văng là công nghệ tưới nước đã chiến, chủ yếu áp dụng cho các cánh đồng rộng, trồng cây với mật độ cao. Hiệu quả sử dụng nước của công nghệ này không cao như các loại hình tưới nước nêu trên.

Hiện nay đã có nhiều nghiên cứu và ứng dụng hệ thống tưới nước tự động vào trong sản xuất. Ví dụ như, hệ thống tưới phun tự động đa năng gồm một cảm biến đo nhiệt độ và một cảm biến đo độ ẩm của đất đặt tại nhà màng trồng hoa, được điều khiển bởi PLC-S7-1200 [2]. PLC điều khiển để nhận nước và tưới phun đúng 05 phút sẽ ngừng tưới, hoặc khi cảm biến báo độ ẩm hoặc nhiệt độ đã đạt yêu cầu [2]. Hệ thống này có nhược điểm lớn nhất là không thể giám sát và điều khiển từ xa. Bên cạnh đó cũng có nghiên cứu đã đề xuất hệ thống giám sát nhiệt độ và độ ẩm trong nhà kính [3]. Tuy nhiên hệ thống này chưa đáp ứng nhu cầu tưới tự động. Ngoài ra, có nghiên cứu đã thử nghiệm hệ thống tưới tự động sử dụng mạng lưới các cảm biến không dây kết nối với các thiết bị giám sát từ xa qua mạng GPRS [4]. Nghiên cứu này chưa chú trọng việc điều khiển hệ thống tưới tự động.

Chính vì vậy, cần một hệ thống đáp ứng được các yêu cầu công nghệ cao, có khả năng mở rộng tùy ý và giải phóng được người lao động khỏi vị trí làm việc.

## 2. Vật tư và phương pháp

### 2.1. Vật tư

Mạch Arduino Uno R3 bao gồm một vi điều khiển AVR với các linh kiện bổ sung giúp dễ dàng lập trình và có thể kết nối mở rộng với các mạch khác.

Module cảm biến độ ẩm đất FC-28 với phần đầu đo của cảm biến được cắm vào đất tương ứng với độ sâu có nhiều rễ của cây trồng để phát hiện độ ẩm của đất. Để đặt được thông số theo chương trình một cách linh hoạt thì cần lấy giá trị tương tự ở AO của cảm biến qua chân Analog trên Arduino.

Cảm biến nhiệt độ loại DS18B20 đo được trong phạm vi  $-55^{\circ}\text{C}$  đến  $+125^{\circ}\text{C}$  và có độ chính xác  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  trong phạm vi  $-10^{\circ}\text{C}$  đến  $+85^{\circ}\text{C}$ . Cảm biến này có thể được nối thêm dây dẫn và bọc đầu bằng kim loại để bảo vệ.

Module WiFi ESP8266 có chức năng kết nối các Arduino vào mạng WiFi tạo thành một hệ thống. Module này chuẩn 802,11 b/g/n, tần số 2,4 GHz, có 3 chế độ hoạt động: Client, Access Point, cả Client và Access Point.

Router WiFi TP-Link TL-WR841N, tốc độ 300 Mbps, chuẩn không dây IEEE 802.11 b/g/n, tần số phát tín hiệu 2,4 GHz. Các router này có chức năng tạo thành một mạng WiFi để các Module WiFi ESP8266 truy cập vào.

Ngoài ra còn sử dụng modem cáp quang GPON IGATE GW040, module Sim 900A, màn hình LCD, mạch Relay, bơm nước, van điện từ, cảm biến áp suất... Module Sim 900A hoạt động ở 2 tần số: GSM EGSM 900 MHz; DCS 1800 MHz như một thiết bị đầu cuối với chức năng gọi điện thoại và nhắn tin SMS. Bài báo chọn bơm chìm để bơm nước vì loại này có độ tin cậy cao, không cần mỗi nước khi bơm.

Các thiết bị sử dụng trong hệ thống có thể thay thế tương đương tùy vào điều kiện ứng dụng.

### 2.2. Phương pháp

Từ các vấn đề gặp phải về việc tưới nước trong sản xuất nông nghiệp, kết hợp với công nghệ M2M (Machine to Machine) hiện nay và xu hướng công nghệ IoT (Internet of Things), bài báo đề xuất hệ thống tưới nước tự động trong nông nghiệp. Sau đó nhóm nghiên cứu chế tạo mô hình thử nghiệm và đánh giá tính khả thi của đề xuất về ứng dụng thực tế, cũng như khả năng mở rộng.

#### 2.2.1. Cơ sở khoa học

Việc tưới nước không chỉ cung cấp nước cho cây mà còn giúp điều hòa độ ẩm và nhiệt độ của môi trường xung quanh cây trồng, qua đó tác động đến năng suất của cây. Nhiệt độ trong nhà kính hoặc trang trại sẽ giảm thấp ở nơi có nhiều hơi nước và cây trồng tươi tốt [5]. Bên cạnh đó, trong một ngày, tương ứng với lúc độ ẩm cao vào buổi tối và buổi sáng thì nhiệt độ thấp, vào buổi trưa và buổi chiều thì ngược lại [6].

Cây trồng bị thoát mất một lượng hơi nước  $ET_c$  để duy trì quá trình sinh trưởng hàng ngày (tính theo (1)). Đồng thời mặt đất cũng bị bốc hơi mất một lượng hơi nước  $ET$  nào đó trong ngày (tính theo (2)). Nếu không được cung cấp bổ sung nước thông qua tưới, hoặc mưa, hoặc sương thì độ ẩm của đất sẽ bị giảm dần.

Lượng bốc thoát hơi nước qua lá cây  $ET_c$  được xác định theo công thức sau [7]:

$$ET_c = K_c \cdot ET_o \quad (1)$$

Trong đó:  $ET_o$  – Lượng bốc thoát hơi nước cây trồng tham chiếu được tính theo công thức FAO Penman–Monteith [6];  $K_c$  – Hệ số cây trồng.

Lượng bốc thoát hơi nước qua bề mặt đất  $ET$  được xác định theo biểu thức sau [8]:

$$ET = K \cdot ET_o \quad (2)$$

Với  $K$  là hệ số tỷ lệ, phụ thuộc vào bề mặt và độ ẩm của đất [6], [8].

### 2.2.2. Đề xuất hệ thống tưới tự động

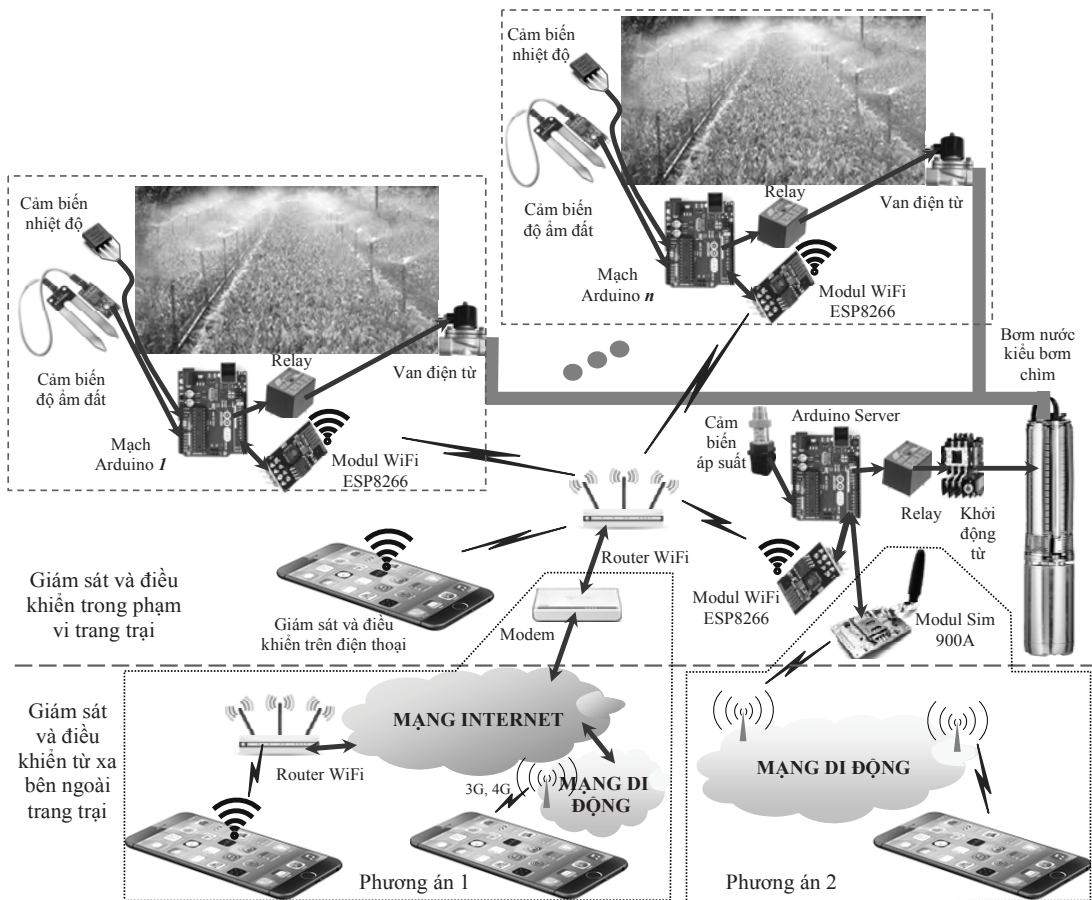
Trong một trang trại nông nghiệp rộng lớn thì nhiệt độ và độ ẩm mỗi nơi sẽ khác nhau, kể cả nhu cầu nước mỗi loại cây trồng cũng khác nhau. Ứng với mỗi loại cây trồng, người sử dụng chỉ cần đặt thông số độ ẩm yêu cầu, hệ thống sẽ tự động đáp ứng. Đây chính là yêu cầu cơ bản mà hệ thống tưới nước tự động được đề xuất trong bài báo phải đáp ứng. Cấu trúc của hệ thống tưới nước tự động được đề xuất như Hình 2, hệ này có thể áp dụng cho tất cả các công nghệ tưới hiện nay. Hệ thống ứng dụng các thiết bị kỹ thuật M2M hiện có theo xu hướng công nghệ IoT.

Ở một khu vực trong trang trại, nếu độ ẩm của đất (hoặc vật liệu trồng rau, trồng nấm... trong bài báo tạm gọi là đất) được đo qua cảm biến độ ẩm có giá trị  $RH_m$  thấp hơn giá trị đặt mức thấp  $RH_{min}$  thì mạch Arduino từng khu vực sẽ điều khiển để tưới cho cây trồng. Hệ thống sẽ tưới đến khi độ ẩm đất đạt giá trị đặt mức cao  $RH_{max}$  thì có thể xử lý theo một trong hai cách sau:

*Cách thứ nhất*, tiến hành dừng tưới. Cách này áp dụng với những cây trồng có phạm vi độ ẩm phù hợp hẹp.

*Cách thứ hai*, tiếp tục kéo dài thời gian tưới thêm để chậm tưới lặp lại. Vì khi tưới thì độ ẩm của lớp đất nông nhanh chóng đạt giá trị ngưỡng trên, nếu dừng việc tưới tại thời điểm này thì đất sẽ nhanh khô. Trường hợp này áp dụng với cây trồng có dải độ ẩm phù hợp khá rộng và có khả năng chịu ngập nước tạm thời (từ 10 đến 60 phút).

Trong trường hợp hệ thống tưới phun sương, nếu nhiệt độ đo bởi cảm biến nhiệt độ có giá trị  $T_m$  cao hơn nhiệt độ đặt  $T_s$  thì sẽ tiến hành tưới để điều hòa nhiệt độ. Nếu phun đến khi độ ẩm đạt giá trị đặt  $RH_{max}$  nhưng nhiệt độ vẫn còn cao thì phải ngừng phun. Việc hỗ trợ điều hòa nhiệt độ là yếu tố phụ, còn nhiệm vụ điều chỉnh độ ẩm đất đóng vai trò chính của hệ thống tưới.



Hình 2. Sơ đồ hệ thống tưới nước tự động

Người dùng có thể giám sát thông số trạng thái của hệ thống trên smartphone, trong phạm vi trang trại thì sử dụng WiFi, còn bên ngoài phạm vi trang trại thì thực hiện theo một trong hai phương án (như Hình 2):

- *Phương án 1*, sử dụng WiFi kết nối mạng Internet để giám sát và điều khiển, cũng có thể sử dụng mạng Internet thông qua mạng 3G hoặc 4G. Phương án này phải lắp đặt thêm modem hoặc sử dụng modem kết hợp router WiFi và phải trả cước phí sử dụng Internet.

- *Phương án 2*, sử dụng mạng di động để giám sát và điều khiển. Phương án này phải lắp đặt thêm Modul sim 900A kết nối với Aduino Server, và phải trả cước phí tin nhắn cho mạng di động. Các lệnh điều khiển cũng có thể thực hiện theo hình thức nhá máy để giảm cước phí.

Trong tương lai thì sử dụng phương án 1 là chính, phương án 2 là dự phòng. Tuy nhiên hiện nay, cước phí các dịch vụ 3G, 4G, Internet còn khá cao so với cước phí tin nhắn. Nên tạm thời phương án 2 là phương án chính cho ứng dụng ở nông thôn, vì mạng Internet chưa phổ biến ở các vùng này. Tuy nhiên, đối với khu vực thành phố thì nên sử dụng phương án 1, vì rất nhiều nơi có sẵn mạng WiFi kết nối Internet.

### 2.2.3. Đề xuất thuật toán điều khiển hệ thống tưới tự động

Trong hệ thống đề xuất (trên Hình 2), mạch Arduino Server điều khiển bơm đóng vai trò là mạch chủ, chi phối hoạt động chính của hệ thống. Các mạch Arduino  $i$  (với  $i = \overline{1, n}$ ) tại các khu vực là các mạch con, có chức năng điều khiển, giám sát tại chỗ và gửi yêu cầu đến mạch Arduino Server.

Điều khiển tại hiện trường trong phạm vi trang trại: cứ mỗi khu vực (có thể chia phạm vi theo khả năng của bơm, hoặc chia theo loại cây trồng) sẽ cắm một cảm biến đo độ ẩm đất và một cảm biến nhiệt độ kết nối với một mạch Arduino. Mạch Arduino  $i$  sẽ làm việc theo chương trình đã lập trình để bật bơm nhờ truyền thông trên mạng WiFi thông qua Modul WiFi ESP8266. Bơm được bật theo lệnh từ mạch Arduino  $i$ . Đồng thời mạch Arduino  $i$  tại khu vực cũng nhận phản hồi của Arduino Server để ra lệnh mở van điện từ và dẫn nước đến các đầu phun (theo thuật toán trên Hình 3). Nếu cùng lúc có nhiều mạch Arduino tại các khu vực gửi lệnh bật bơm đến mạch Arduino Server thì thực hiện theo nguyên lý xếp hàng. Các van điện từ tại các khu vực được mở theo đúng thứ tự xếp hàng (theo thuật toán trên Hình 3).

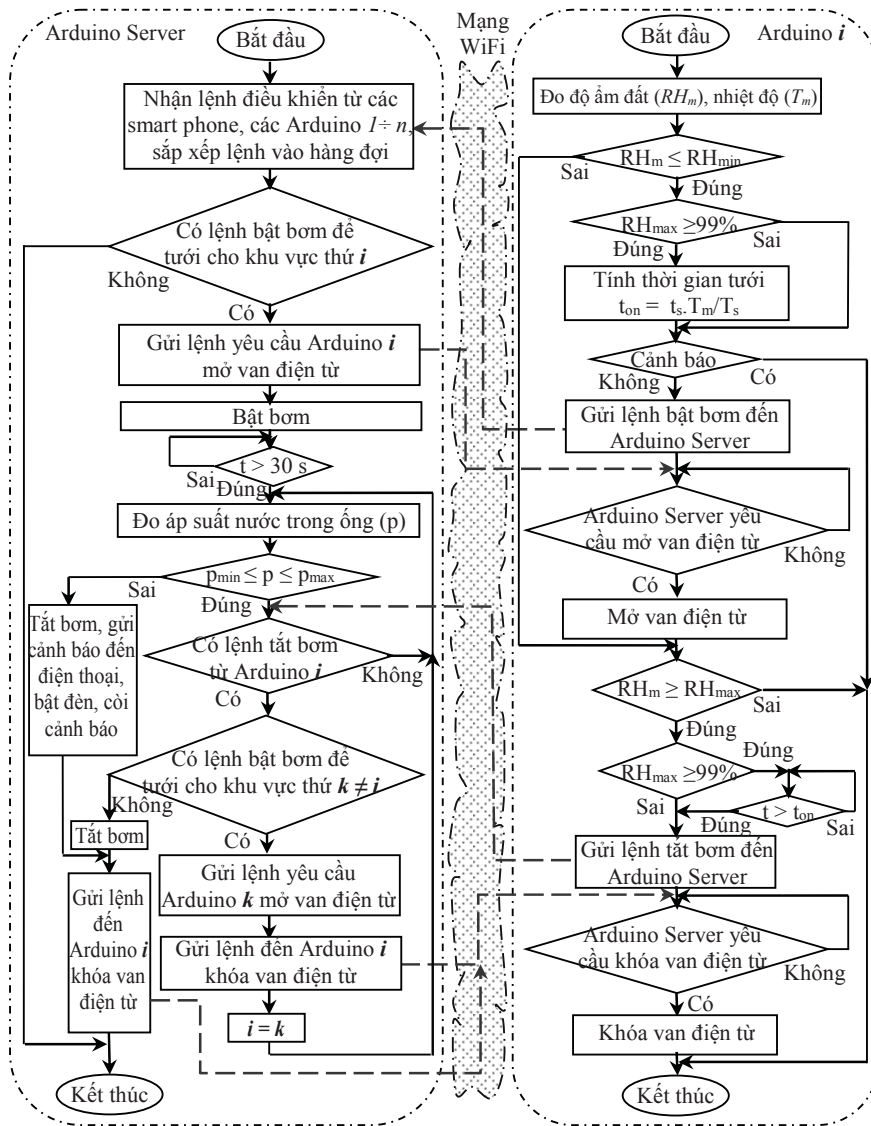
Quá trình tưới vắng được thực hiện theo một trong hai trường hợp (Hình 3):

- *Trường hợp thứ nhất*, nếu độ ẩm  $RH_{max}$  được đặt nhỏ hơn 99% thì tưới khi độ ẩm đo  $RH_m$  có giá trị thấp hơn giá trị đặt mức thấp  $RH_{min}$  và ngừng tưới khi độ ẩm đất đạt giá trị đặt mức cao  $RH_{max}$ , tương ứng với cách thứ nhất đã trình bày ở trên. Các giá trị  $RH_{min}$  và  $RH_{max}$  được cài đặt  $m$  cặp tương ứng theo từng ngày (hoặc từng giờ với cây rất ngắn ngày) phù hợp với quá trình sinh trưởng của cây trồng. Với  $m$  cài đặt bằng số ngày (hoặc số giờ) sinh trưởng của cây trồng. Nếu cây lâu năm thì đặt  $m = 1$ , nghĩa là ngày hôm sau có giá trị đặt như ngày hôm trước.

- *Trường hợp thứ hai*, nếu độ ẩm  $RH_{max}$  được đặt lớn hơn hoặc bằng 99% thì phải tính toán thời gian tưới  $t_{on}$  theo (3), tương ứng với cách thứ hai đã trình bày ở trên. Các giá trị  $RH_{min}$  và  $RH_{max}$  cũng được cài đặt linh hoạt phù hợp với quá trình sinh trưởng của cây trồng.

$$t_{on} = \frac{t_s \cdot T_m}{T_s} \quad (3)$$

Với  $t_s$  – thời gian được cài đặt,  $T_m$  – nhiệt độ đo được theo cảm biến nhiệt,  $T_s$  – nhiệt độ được cài đặt.



Hình 3. Lưu đồ thuật toán điều khiển hệ thống tưới phun văng

Trong các thuật toán, thời gian  $t$  được tính từ lúc bật bơm và  $t$  bị đặt về không khi tắt bơm. Trong quá trình hệ thống đang tưới thì áp suất nước  $p_m$  được đo nhờ cảm biến áp suất. Nếu giá trị này không thỏa (4) thì hệ thống cảnh báo đến người sử dụng qua điện thoại.

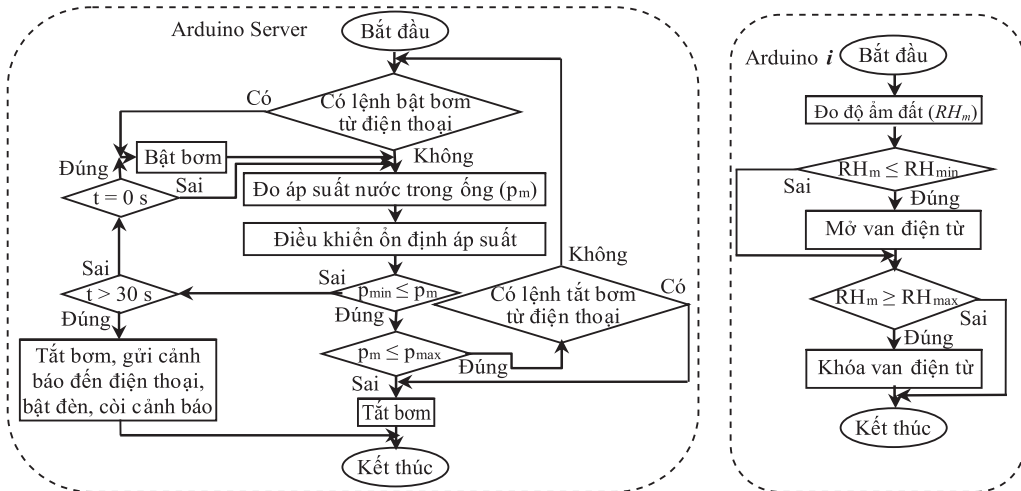
$$p_{min} \leq p_m \leq p_{max} \tag{4}$$

Trong đó  $p_{min}$  và  $p_{max}$  lần lượt là giá trị đặt nhỏ nhất và lớn nhất cho phép tưới.

Nếu áp dụng hệ thống theo kiểu tưới phun sương thì thuật toán cũng như tưới phun văng (Hình 3), nhưng bổ sung thêm trường hợp tưới để điều hòa nhiệt độ. Tưới điều hòa nhiệt độ thực hiện cho đến khi nhiệt độ đo  $T_m$  thấp hơn nhiệt độ đặt  $T_s$  hoặc khi độ ẩm đạt giá trị đặt  $RH_{max}$ .

Nếu áp dụng hệ thống theo kiểu tưới nhỏ giọt hoặc tưới thấm trong lòng đất thì các van điện từ thứ  $i$  được đóng mở trực tiếp bởi các Arduino  $i$  tại khu vực (như thuật toán trên Hình 4). Khi

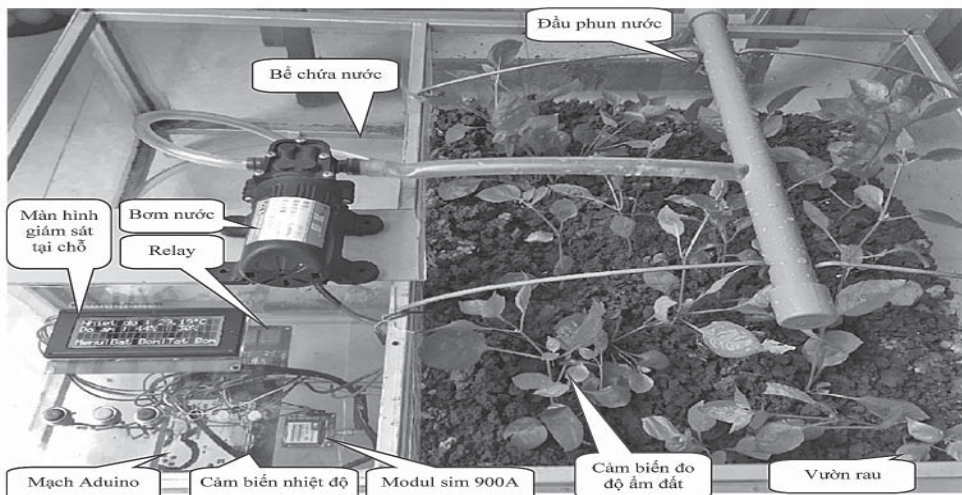
đó máy bơm có chức năng bơm điều áp cho đường ống dẫn nước chính. Khi áp suất đường ống  $p_m$  đo bởi cảm biến áp suất thấp thì Arduino Server điều khiển biến tần để bơm nhiều nước hơn để đưa áp suất về giá trị đặt mong muốn. Khi áp suất đường ống cao thì điều khiển ngược lại. Nếu giá trị áp suất đường ống đo được lớn hơn giá trị đặt  $p_{max}$  thì ngừng bơm, đây chính là lúc hệ thống không còn tưới cho khu vực nào cả. Nếu áp suất đo được  $p_m$  thấp hơn giá trị đặt  $p_{min}$  thì cảnh báo, tương ứng với trường hợp không bơm được nước.



Hình 4. Lưu đồ thuật toán điều khiển hệ thống tưới nhỏ giọt hoặc tưới thấm

#### 2.2.4. Mô hình thử nghiệm hệ thống tưới nước tự động

Mô hình thử nghiệm được lắp đặt có cấu trúc như Hình 5. Trong mô hình thử nghiệm, việc giám sát từ xa các thông số về độ ẩm, nhiệt độ, trạng thái hoạt động của hệ thống tưới, kể cả việc điều khiển bật, tắt bơm từ xa được thực hiện trên smartphone theo phương án 2 (như trên Hình 6). Mô hình thử nghiệm được thực hiện theo phương án này nhằm đáp ứng cho các ứng dụng tại thời điểm hiện nay ở nông thôn.



Hình 5. Mô hình tưới nước tự động





Hình 6. Điều khiển hệ thống tưới nước thông qua smartphone

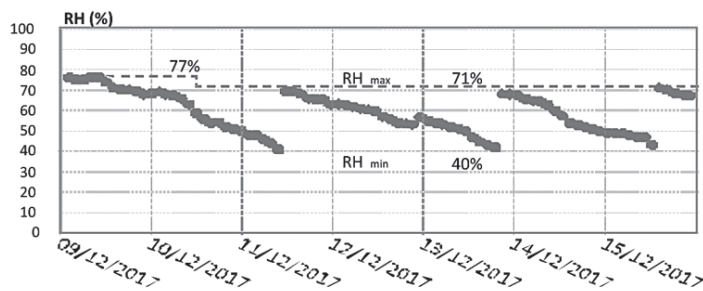
Trong mô hình này, việc điều khiển và cài đặt thông số tại hiện trường được thực hiện thông qua các nút nhấn (như Hình 7). Các hướng dẫn và thông số điều chỉnh được hiển thị trên màn hình LCD (như Hình 7). Kèm theo đó hệ thống có thông báo bằng LED: LED sáng tương ứng với đang tưới, LED tắt tương ứng với ngừng tưới.



Hình 7. Thiết lập thông số, điều khiển tại chỗ

### 3. Kết quả và bình luận

Trong mô hình thử nghiệm, lúc đang khảo sát thì độ ẩm giới hạn thấp  $RH_{min}$  được đặt ở mức 40%. Khi độ ẩm đất thấp hơn giá trị này thì hệ thống sẽ tự động tưới cho tới khi đạt giá trị  $RH_{max}$ . Giá trị  $RH_{max}$  ban đầu đặt ở mức 77%, đến trưa ngày 10/12/2017 thì đặt lại ở mức 71% (Hình 8). Hệ thống được thiết lập sẽ tự động thu thập dữ liệu độ ẩm theo chu kỳ 02 giờ 01 lần nhằm phục vụ cho quá trình khảo sát, đánh giá.

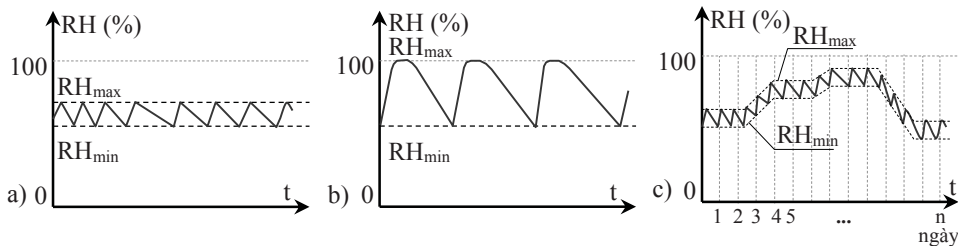


Hình 8. Đồ thị độ ẩm đo bởi mô hình thử nghiệm từ ngày 09/12/2017 đến ngày 15/12/2017

Trong quá trình thử nghiệm có những lúc hệ thống không tưới nhưng độ ẩm của đất có tăng nhẹ là do hấp thụ hơi nước trong không khí, vì mô hình được đặt ngoài trời để rau quang hợp. Rau trồng thử nghiệm là rau Diếp.

Các cây trồng thường hấp thụ nước tốt nhất trong một giới hạn được gọi là nước dễ tiêu [9]. Nếu độ ẩm thấp quá thì cây khó hút nước vì lúc này chỉ còn các phân tử nước có liên kết chặt chẽ với đất. Ngược lại, nếu độ ẩm cao quá thì ảnh hưởng xấu đến sinh trưởng của cây bởi vì lượng không khí trong đất không đủ để rễ cây hấp thụ.

Chính vì thế, có một số loại cây trồng yêu cầu phải giữ độ ẩm trong phạm vi hẹp (như Hình 9.a) thì mới sinh trưởng tốt, chẳng hạn như nấm và một số loài cây ở Bảng 1. Tuy nhiên với một số loại cây cần lúc thì phải có độ ẩm cao, sau đó phải để đất đủ khô (độ ẩm thấp) thì mới tưới lặp lại, như cây cà phê, tiêu,... (Hình 9.b). Phần lớn các loại cây lâu năm và rau đều có khả năng chịu độ ẩm 100% trong thời gian ngắn (lúc đang tưới). Bên cạnh đó có một số loại cây trồng yêu cầu phải có độ ẩm thay đổi theo quá trình sinh trưởng một cách nghiêm ngặt (như Hình 9.c).



**Hình 9.** Đồ thị biến thiên độ ẩm của đất thông qua tưới nước bởi hệ thống được đề xuất

- a) Giữ độ ẩm trong phạm vi hẹp;
- b) Giữ độ ẩm trong phạm vi rộng với  $RH_{max} = 100\%$ ;
- c) Giữ độ ẩm theo quá trình sinh trưởng của cây trồng.

**Bảng 1.** Thông số độ ẩm, nhiệt độ phù hợp cho sinh trưởng của một số loài cây trồng

Loại cây trồng	Độ ẩm	Nhiệt độ
Nấm Linh chi đỏ	90 ÷ 95% [10]	-
Nấm sò	80 ÷ 100%	25 ÷ 35°C [11]
Nấm sò vua	70 ÷ 85%	13 ÷ 22°C [12]
Cây húng tây	50 ± 5%	24 ± 2°C [13]
Hoa hồng	75%	19 ÷ 20,5°C [14]

#### 4. Kết luận

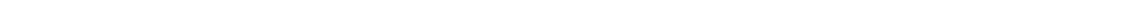
Hệ thống tưới nước tự động được đề xuất trong bài báo tự động thu thập các thông số nhiệt độ, độ ẩm. Từ đó hệ thống tiến hành tưới theo các số liệu đã thiết lập phù hợp với quá trình sinh trưởng của cây trồng. Đây là yêu cầu quan trọng trong nông nghiệp công nghệ cao. Đồng thời hệ thống cho phép người dùng giám sát và điều khiển từ xa trên smartphone. Nhờ đó người sử dụng có thể quản lý, chăm sóc trang trại của mình gián tiếp ở bất kỳ nơi đâu.

Kết quả thử nghiệm cho thấy hệ thống đề xuất hoàn toàn khả thi cho ứng dụng trong thực tế. Người sử dụng chỉ cần hiểu rõ đặc tính sinh trưởng của cây trồng. Từ đó nhập các giá trị độ ẩm  $RH_{min}$  và  $RH_{max}$  thì hệ thống sẽ tự động đáp ứng đúng nhu cầu nước cho cây trồng.

Hệ thống này có khả năng ứng dụng vào thời điểm hiện tại và cả trong tương lai khi công nghệ IoT được sử dụng phổ biến. Đây là xu hướng của cuộc cách mạng công nghệ 4.0.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Leive M. Mortensen, *Effects of air humidity on growth, flowering, keeping quality and water relations of four short-day greenhouse species*, Elsevier - Scientia Horticulturae, 86, pp. 299 - 310, (2000).
2. Le Dinh Hieu, Le Van Luan, *Prospect of automatical multi function spill S7-1200 application for Mokara Orchids productivity*, The second Vietnam Conference on Control and Automation, pp. 812 - 819, (2013).
3. Phạm Mạnh Toàn, *Xây dựng hệ thống giám sát nhiệt độ, độ ẩm trong nhà kính nông nghiệp dựa trên công nghệ mạng không dây Wi-Fi*, Tạp chí KH-CN Nghệ An, Số 8, trang 9 - 12, (2016).
4. Joaquín Gutiérrez, Juan Francisco Villa-Medina, Alejandra Nieto-Garibay, and Miguel Ángel Porta-Gándara, *Automated Irrigation System Using a Wireless Sensor Network and GPRS Module*, IEEE Trans. Instrum. Meas., vol. 63 (1), pp. 166 - 176, (2014).
5. Inge Sandholt, Kjeld Rasmussen, Jens Andersen, *A simple interpretation of the surface temperature/vegetation index space for assessment of surface moisture status*, Elsevier - Remote Sensing of Environment, 79, pp. 213 - 224, (2002).
6. Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith, M., *Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements - FAO Irrigation and drainage paper 56*, FAO, Rome, Italy, (1998).
7. Nguyễn Quang Phi, *Xác định nhu cầu nước tưới cho cây lạc bằng phương trình FAO Penman - Monteith và phương pháp hệ số cây trồng đơn*, Khoa học Kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường, số 46, trang 79 - 85, (2014).
8. Haofang Yan, Chuan Zhang, Hiroki Oue, Hideki Sugimoto, *Comparison of different methods for estimating soil surface evaporation in a bare field*, Springer - Meteorol Atmos Phys, 118, pp. 143 -149, (2012).
9. Chu Thị Thom, Phan Thị Lại, Nguyễn Văn Tó, *Độ ẩm đất với cây trồng*, Nhà xuất bản Lao động, Hà Nội, (2006).
10. Vũ Thị Phương Thảo, Bùi Thị Tươi, Phạm Văn Hưng, Nguyễn Thị Hồng Gấm, *Nghiên cứu kỹ thuật nuôi trồng nấm linh chi *Đô (ganoderma lucidum)* trên thân cây gỗ*, Hội nghị KHCN tuổi trẻ các Trường Nông, Lâm nghiệp và Thủy sản, trang 1 - 5, (2016).
11. M.I. Bhatti, M.M. Jiskani, K. H. Wagan, M.A. Pathan and M.R. Magsi, *Growth, development and yield of oyster mushroom, *pleurotus ostreatus (jacq. ex. fr.) kummer* as affected by different spawn rates*, Pak. J. Bot, 39 (7), pp. 2685 - 2692, (2007).
12. Mahbuba Moonmoon, Md. Nazim Uddin, Saleh Ahmed, Nasrat Jahan Shelly, Md. Asaduzzaman Khan, *Cultivation of different strains of king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*) on saw dust and rice straw in Bangladesh*, Saudi Journal of Biological Sciences, 17, pp. 341 - 345, (2010).
13. Nguyễn Thụy Phương Duyên, Hoàng Ngọc Nhung, Nguyễn Thị Quỳnh, *Nghiên cứu khả năng sinh trưởng của cây húng tây (*Thymus Vulgaris L.*) dưới tác động của một số yếu tố hóa học và vật lý của môi trường nuôi cấy*, Tạp chí Sinh học, 34 (3SE), trang 234 - 241, (2012).
14. L. M. Mortensen and H. R. Gislerød, *Effect of Air Humidity on Growth, Keeping Quality, Water Relations, and Nutrient Content of Cut Roses*, Gartenbauwissenschaft, 65 (1), pp. 40 - 44, (2000).



## ĐIỀU KHIỂN TỐI THIỂU TỔN THẤT HỆ TRUYỀN ĐỘNG ĐỘNG CƠ ĐỒNG BỘ NAM CHÂM VĨNH CỬU CHÌM

NGUYỄN AN TOÀN\*

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

### TÓM TẮT

Bài báo đề xuất một thuật toán tối thiểu tổn thất cho động cơ đồng bộ nam châm vĩnh cửu chìm (IPMSM). Dựa vào mô hình tổn thất của động cơ đồng bộ nam châm vĩnh cửu (PMSM), thành phần trục  $d$  tối ưu của dòng điện stator được đưa ra để giảm thiểu tổn thất công suất. Dòng điện này được xem xét trong hai trường hợp: tối thiểu tổn thất ở trong vùng giới hạn điện áp và dòng điện, và tối thiểu tổn thất trên biên giới hạn điện áp. Bảo hòa từ cũng được xét đến để tăng độ chính xác của thuật toán. Cuối cùng, kết quả mô phỏng khi sử dụng thuật toán đề xuất và một thuật toán đưa ra gần đây được so sánh và đánh giá.

**Từ khóa:** Động cơ đồng bộ nam châm vĩnh cửu, tổn thất công suất, thuật toán tối thiểu tổn thất.

### ABSTRACT

#### Loss-Minimization Control for Interior Permanent-Magnet Synchronous Motor Drives

This article proposes a loss-minimization algorithm (LMA) for interior permanent-magnet synchronous motor (IPMSM). Based on the loss model of permanent magnet synchronous motor (PMSM), the optimal  $d$ -axis component of the stator current is given to minimize power losses. This current is considered in two cases: loss minimizing in the voltage and current limit interior and loss minimizing on the voltage limit boundary. Magnetic saturation is also considered to improve the accuracy of the algorithm. Finally, the simulation results using the proposed algorithm and an algorithm introduced recently are compared and evaluated.

**Keywords:** Permanent magnet synchronous motor (PMSM), power loss, loss-minimization algorithm.

### 1. Đặt vấn đề

Với hiệu suất cao và tỷ lệ công suất trên khối lượng lớn... PMSM rất phù hợp cho các ứng dụng trong các hệ truyền động có nguồn cung cấp hạn chế như pin, ắc quy. Để tăng tính cạnh tranh của sản phẩm thì một yêu cầu đặt ra cho các ứng dụng này là phải tăng thời gian sử dụng pin (ắc quy), hoặc cũng có thể giảm kích cỡ pin (ắc quy) nếu cần thiết. Khi đó, điều khiển nâng cao hiệu suất PMSM trở thành một yêu cầu quan trọng. Vì vậy, việc điều khiển tối thiểu tổn thất cho động cơ này cần được nghiên cứu chuyên sâu.

Tổn thất động cơ bao gồm tổn thất cơ khí, tổn thất đồng, tổn thất sắt, tổn thất phụ và một số tổn thất khác. Mademlis và các cộng sự [1] đã xây dựng công thức hàm tổn thất trong hệ tọa độ  $d$ - $q$ , và suy ra cách để giảm thiểu tổn thất theo dòng điện trục  $d$ . Nhưng tối thiểu tổn thất trên biên giới hạn điện áp ở tốc độ cao chưa được xét đến. Jeong và các cộng sự [2] đã xét vùng bão hòa và tách kênh trong mô hình tổn thất, và ứng dụng phương pháp Newton online trong tìm kiếm giá trị tối ưu. Nhưng một nghiên cứu tối ưu ở vùng tốc độ cao cũng chưa được xét tới. Lee và các

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

Ngày nhận bài: 11/6/2018; Ngày nhận đăng: 30/7/2018

cộng sự [3] đã đưa ra thuật toán giảm thiểu tổn thất bằng phương pháp Lagrange dựa trên mô hình tổn thất của Mademlis [1], và đã dùng phép xấp xỉ để tìm nghiệm trên biên giới hạn điện áp.

Bài báo đề xuất một thuật toán tối thiểu tổn thất dựa trên mô hình tổn thất và được sắp xếp như sau. Mục 2 trình bày mô hình tổn thất công suất của động cơ theo hàm toàn phương của các dòng điện, cấu hình điều khiển mà tác giả sử dụng và một số phương pháp giảm thiểu tổn thất đã biết. Giải bài toán tối thiểu tổn thất với hai trường hợp riêng biệt và thuật toán tối thiểu tổn thất được đưa ra ở mục 3. Mục 4 trình bày kết quả mô phỏng khi sử dụng thuật toán đề xuất, sau đó so sánh với kết quả mô phỏng khi sử dụng một phương pháp được đưa ra gần đây [3], và đánh giá kết quả. Các ưu điểm nổi bật của thuật toán đề xuất được tổng hợp ở mục 5.

## 2. Mô hình tổn thất và một số phương pháp tối thiểu tổn thất đã biết

### 2.1. Mô hình của PMSM

Trong hệ tọa độ  $d$ - $q$  quay đồng bộ với vận tốc điện  $\omega_e$ , quan hệ điện áp và dòng điện được biểu diễn như sau [4]:

$$\begin{bmatrix} u_d \\ u_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_s + sL_d & -\omega_e L_q \\ \omega_e L_d & R_s + sL_q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_d \\ i_q \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \omega_e \psi_m \end{bmatrix}. \quad (1)$$

trong đó  $u_d, u_q$  : điện áp đầu cực theo hai trục  $d, q$ ;

$R_s$  : điện trở stator;

$L_d, L_q$  : điện cảm dọc trục và ngang trục;

$\omega_e$  : tốc độ điện;

$i_d, i_q$  : dòng điện stator theo trục  $d, q$ ;

$\psi_m$  : từ thông nam châm vĩnh cửu.

Do đặc điểm cấu tạo của rotor nên điện cảm trục  $q$  của IPMSM lớn hơn so với điện cảm trục  $d$  ( $L_q > L_d$ ). Đặt  $\xi$  là hệ số nhấp nhô:

$$\xi = \frac{L_q}{L_d} > 1. \quad (2)$$

Giới hạn từ thông rotor có thể được phản ánh qua  $L_d$  và nguồn dòng ảo  $i_f$  [5]. Khi đó, có thể xem:

$$\psi_m = L_d i_f. \quad (3)$$

Mômen điện từ của động cơ được tính theo công thức sau [3]:

$$T_e = \frac{3}{2} P_n L_d [i_f - (\xi - 1)i_d] i_q \quad (4)$$

trong đó  $P_n$  là số đôi cực.

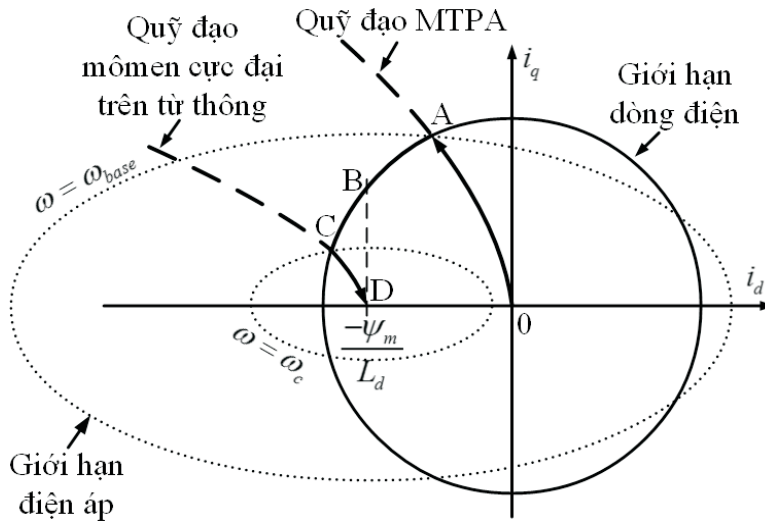
Gọi  $I_{s \max}$  là biên độ dòng điện lớn nhất. Lúc đó, giới hạn dòng điện được biểu diễn là một đường tròn (Hình 1) có phương trình như sau:

$$i_d^2 + i_q^2 \leq I_{s \max}^2. \quad (5)$$

Điện áp rơi  $R_s i_d$  và  $R_s i_q$  trên điện trở cuộn dây stator là nhỏ so với các thành phần khác trong vùng tốc độ cao, chúng thường được bỏ qua khi chọn giới hạn điện áp. Ràng buộc điện áp trong (1) trở thành:

$$\frac{(i_d + i_f)^2}{U_{s\max}^2 / \omega_e^2 L_d^2} + \frac{i_q^2}{U_{s\max}^2 / \omega_e^2 L_q^2} \leq 1 \quad (6)$$

trong đó  $U_{s\max} = U_{dc} / \sqrt{3}$  là điện áp đỉnh lớn nhất của bộ nghịch lưu. Giới hạn điện áp (6) là một ellipse (Hình 1) trong mặt phẳng  $(i_d, i_q)$ . Ellipse này co lại tại  $(-\psi_m / L_d, 0)$  khi tốc độ  $\omega_e$  tăng [3].



Hình 1. Đường tròn giới hạn dòng điện và ellipse giới hạn điện áp đối với IPMSM

## 2.2. Mô hình tổn thất của PMSM

Tổn thất của PMSM bao gồm tổn thất đồng, tổn thất sắt, tổn thất phụ, và một số tổn thất khác.

Tổn thất đồng của PMSM phụ thuộc điện trở của cuộn dây stator và được tính theo công thức [3]:

$$P_{cu} = \frac{3}{2} R_s I_s^2 = \frac{3}{2} R_s (i_d^2 + i_q^2). \quad (7)$$

Tổn thất sắt, ngoài phụ thuộc vào cấu tạo và vật liệu còn phụ thuộc vào tần số làm việc của động cơ, nên tổn thất sắt thường được xác định theo công thức thực nghiệm [1], [3]:

$$\begin{aligned} P_{fe} &= C_{fe} \omega_e^\gamma \left[ (\psi_m + L_d i_d)^2 + L_q^2 i_q^2 \right] \\ &= C_{fe} \omega_e^\gamma L_d^2 \left[ (i_f + i_d)^2 + \xi^2 i_q^2 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

trong đó  $\gamma = 1,5 \div 1,6$  và  $C_{fe}$  là hệ số tổn thất sắt.

Việc tính toán tổn thất phụ là rất khó khăn và thường không đảm bảo độ chính xác, nên trong thực tế tổn thất này được ước lượng theo công thức [6]:

$$P_{str} = C_{str} \omega_e^2 (i_d^2 + i_q^2) \quad (9)$$

trong đó  $C_{str}$  là hệ số tổn thất phụ.

Tổng các tổn thất của PMSM đã đưa ra ở trên mà có thể điều khiển được:

$$P_t = P_{cu} + P_{fe} + P_{str}$$

$$= A(i_d^2 + i_q^2) + B[(i_f + i_d)^2 + \xi^2 i_q^2] \quad (10)$$

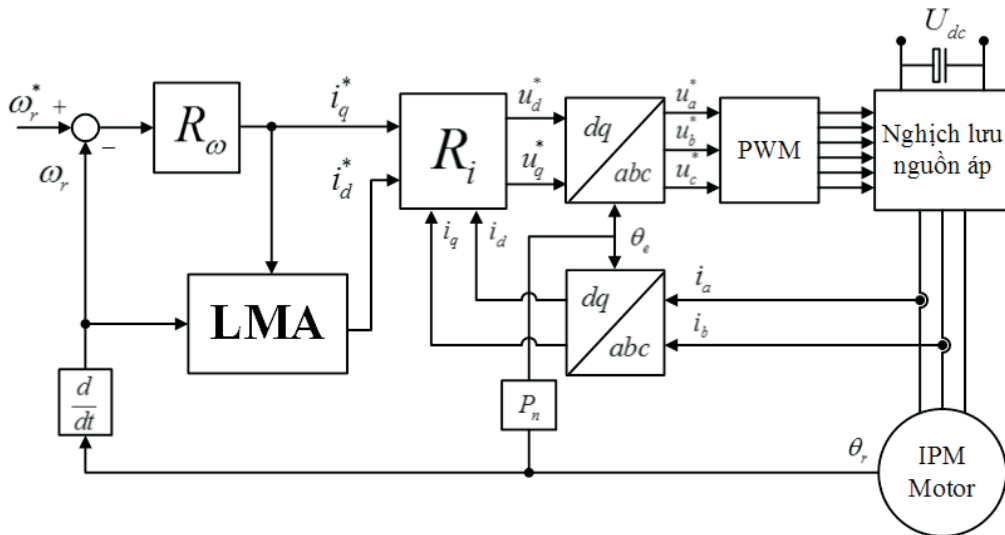
trong đó: 
$$A = \frac{3}{2}R_s + C_{str}\omega_e^2 \quad (11)$$

và 
$$B = C_{fe}\omega_e^2 L_d^2. \quad (12)$$

### 2.3. Cấu hình điều khiển

Sơ đồ khối cấu trúc của một hệ truyền động điện điều khiển tựa theo từ thông rotor (FOC) sử dụng PMSM được thể hiện trên **Hình 2**. Sơ đồ gồm hai mạch vòng điều khiển: mạch vòng dòng điện và mạch vòng tốc độ. Động cơ được nuôi bằng biến tần nguồn áp. Khối PWM sử dụng phương pháp điều chế vector không gian. Khối  $R_i$  là bộ điều khiển dòng điện tách kênh thông dụng PI. Khối LMA chứa thuật toán điều khiển tối thiểu tổn thất. Giá trị đặt tốc độ trực động cơ  $\omega_r^*$  (\* tượng trưng cho giá trị đặt), qua bộ điều khiển tốc độ  $R_\omega$ , đưa ra giá trị dòng điện đặt  $i_q^*$ . Giá trị đặt  $i_q^*$  và tốc độ thực của rotor  $\omega_r$  được đưa vào khối LMA, đầu ra cho giá trị dòng điện đặt tối ưu  $i_d^*$ .

**Hình 2** chỉ ra rằng để điều khiển tối thiểu tổn thất động cơ cần phải tìm ra một thuật toán điều khiển đưa ra được dòng điện đặt  $i_d^*$  tối ưu để giảm thiểu tổn thất nhưng vẫn tạo ra mômen xác lập tại tốc độ đặt.



**Hình 2.** Cấu trúc điều khiển tối thiểu tổn thất cho IPMSM

### 2.4. Một số phương pháp tối thiểu tổn thất đã biết

Các nghiên cứu để giảm thiểu tổn thất nhằm nâng cao hiệu suất của hệ truyền động rất được quan tâm trong nhiều thập kỷ qua, đặc biệt là cho hệ truyền động dùng động cơ không đồng bộ.



Với sự phát triển mạnh mẽ của PMSM, các nghiên cứu về điều khiển tối thiểu tổn thất cho IPMSM cũng được đưa ra.

Mademlis và các cộng sự đã đưa ra bộ điều khiển theo mô hình tổn thất nhằm xác định thành phần trực  $d$  tối ưu của dòng điện stator để tổn thất công suất là nhỏ nhất [1]. Để ứng dụng bộ điều khiển này, thì không yêu cầu phải hiểu biết về mô hình tổn thất vì biện pháp thực nghiệm cho phép xác định các tham số bộ điều khiển. Hơn nữa, mô hình tổn thất của IPMSM mà Mademlis xây dựng [1], [7] có thể được sử dụng như một cơ sở để suy ra điều kiện giảm thiểu tổn thất cho động cơ đồng bộ nam châm vĩnh cửu bề mặt (SPMSM). Tuy nhiên, phương pháp cũng có một số nhược điểm: 1) Vì dùng thực nghiệm để tìm các tham số của bộ điều khiển, nên yêu cầu các thiết bị đo phải có độ chính xác cao và người tiến hành thực nghiệm phải có kinh nghiệm; 2) Phương pháp chưa xét đến việc tối thiểu tổn thất trong vùng tốc độ cao.

Gần đây, Lee và các cộng sự đã dùng phương pháp giải tích để tìm nghiệm cho bài toán tối thiểu tổn thất IPMSM [3]. Bài toán được Lee chia làm hai trường hợp: 1) tìm lời giải từ các ràng buộc điện áp và dòng điện, và 2) tìm lời giải trên biên giới hạn điện áp.

Ở trong vùng giới hạn dòng điện (5) và điện áp (6), Lee sử dụng phương pháp Lagrange để tìm giá trị dòng điện đặt  $i_d^*$  và  $i_q^*$  với giá trị đầu vào là mômen đặt  $T_0$  và tốc độ điện  $\omega_e$  (có được từ tốc độ thực của rotor  $\omega_r$ ). Việc tìm nghiệm tối ưu dẫn đến bài toán tìm nghiệm của phương trình bậc 4:

$$f_{\omega_e, T_0}(i_d) = A_L i_d^4 + B_L i_d^3 + C_L i_d^2 + D_L i_d + E_L = 0 \quad (13)$$

trong đó  $A_L, B_L, C_L, D_L, E_L$  là các hệ số phụ thuộc vào tốc độ và các thông số của động cơ [3].

Đối với các PMSM hoạt động ở tốc độ cao, các hệ số  $A_L$  và  $B_L$  là rất nhỏ so với các hệ số khác, do vậy Lee xấp xỉ gần đúng (13) thành phương trình bậc hai  $C_L i_d^2 + D_L i_d + E_L = 0$  và có nghiệm là:

$$i_{d1} = \frac{-D_L + \sqrt{D_L^2 - 4C_L E_L}}{2C_L} \quad (14)$$

$$i_{q1} = \frac{T_0}{(3P_n / 2)(\psi_m + (L_d - L_q)i_{d1})} \quad (15)$$

Sau đó, Lee dùng phép khai triển chuỗi Taylor để cải thiện độ chính xác của nghiệm tìm được. Bảo hòa từ trực  $q$  được xét đến bằng cách thay  $L_q$  bằng  $L_{q0}(1 - \alpha_L i_{q1})$  vào các hệ số  $A_L, B_L, C_L, D_L, E_L$  của (13). Khi đó, giá trị nghiệm được tính lại lần hai:

$$i_{d2} = i_{d1} - \frac{f_{\omega_e, T_0}(i_{d1})}{f'_{\omega_e, T_0}(i_{d1})} \quad (16)$$

$$i_{q2} = \frac{T_0}{(3P_n / 2)(\psi_m + (L_d - L_{q0}(1 - \alpha_L i_{d1}))i_{d2})} \quad (17)$$

Khi nghiệm (16) và (17) không còn nằm trong vùng giới hạn điện áp và dòng điện, thì Lee tìm nghiệm xấp xỉ trên biên giới hạn điện áp (6):

$$i_d^\# = \frac{\mu - \sqrt{\mu^2 - (1 - \eta / \mu^4)(\mu^2 - \rho + 2\eta / \mu^2)}}{(1 - \eta / \mu^4)(L_d - L_q)} - \frac{\psi_m}{L_d - L_q} \quad (18)$$

$$i_q^\# = \frac{T_0}{(3P_n / 2)(\psi_m + (L_d - L_q)i_d^\#)} \quad (19)$$

trong đó  $\mu = \xi \psi_m$ ,  $\eta = L_q^2 (1 - \xi)^2 \frac{4T_0^2}{9P_n^2}$  và  $\rho = (1 - \xi)^2 \frac{U_{s\max}^2}{\omega_e^2}$ .

Thuật toán của Lee có thể được tóm tắt như sau. Đầu tiên, Lee tính toán  $i_{d2}$  (16) và  $i_{q2}$  (17). Sau đó, điều kiện giới hạn điện áp (6) được kiểm tra. Nếu thỏa mãn, thì  $i_d^* = i_{d2}$  và  $i_q^* = i_{q2}$ . Nếu không thỏa mãn, thì  $i_d^* = i_d^\#$  (18) và  $i_q^* = i_q^\#$  (19).

Ta thấy rằng, đây là một phương pháp không phức tạp, nhưng kết quả giảm thiểu tổn thất là rất khả quan [3] và cả bảo hòa từ cũng được đề cập đến. Tuy nhiên, trong quá trình đưa ra công thức nghiệm thì Lee và các cộng sự đã sử dụng nhiều phép xấp xỉ gần đúng, đặc biệt là đường xấp xỉ giá trị điện cảm trục  $q$ , điều này có thể dẫn đến kết quả nghiệm cuối cùng chưa làm cho tổn thất động cơ là thấp nhất có thể.

### 3. Phương pháp tối thiểu tổn thất đề xuất

Việc tìm một nghiệm tối ưu để tổn thất của IPMSM (tổn thất đồng, tổn thất sắt và tổn thất phụ) là cực tiểu, tương đương với việc tìm cực tiểu của hàm tổn thất nhận được từ công thức (10).

Dựa trên đặc tính vận hành của động cơ, việc tối thiểu tổn thất được thực hiện trên hai vùng: vùng trong giới hạn điện áp và trên biên giới hạn điện áp.

#### 3.1. Tối thiểu tổn thất ở trong vùng giới hạn điện áp và dòng điện

Trong vùng này, dòng điện  $i_d, i_q$  thỏa mãn:

$$(L_d i_d + \psi_m)^2 \omega_e^2 + (L_q i_q)^2 \omega_e^2 \leq U_{s\max}^2 \quad (20)$$

$$\text{và} \quad i_d^2 + i_q^2 \leq I_{s\max}^2. \quad (21)$$

Theo [1] và [8], điều kiện tối thiểu tổn thất ở trạng thái ổn định theo thành phần dòng điện  $i_d$  là:

$$\left. \frac{\partial P_t}{\partial i_d} \right|_{T_e, \omega_e} = (A + B)i_d + Bi_f + (A + B\xi^2)i_q \frac{\partial i_q}{\partial i_d} = 0. \quad (22)$$

Ở trạng thái ổn định, mômen điện từ của động cơ được giữ bằng hằng số, nên từ (4) ta suy ra được:

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial i_d} \right|_{\omega_e} = [i_f - (\xi - 1)i_d] \frac{\partial i_q}{\partial i_d} - (\xi - 1)i_q = 0 \quad (23)$$

$$\text{suy ra:} \quad \frac{\partial i_q}{\partial i_d} = \frac{(\xi - 1)i_q}{i_f - (\xi - 1)i_d}. \quad (24)$$

Thay (24) vào (22), ta được:

$$(\xi - 1)i_d^2 - \frac{A + 2B - B\xi}{A + B}i_f i_d - \frac{Bi_f^2 + (A + B\xi^2)(\xi - 1)i_q^2}{A + B} = 0 \quad (25)$$

Để tồn tại của động cơ  $P_f$  là nhỏ nhất và có xét đến bão hòa từ thì nghiệm tối ưu được tìm qua hai bước: 1) tìm nghiệm  $i_d$  của phương trình bậc hai (25); và 2) xét ảnh hưởng của bão hòa từ trên trục  $q$  để đưa ra nghiệm tối ưu  $i_{d_{opt}}$ .

### 3.1.1. Bước 1: Giải phương trình bậc hai

Giải phương trình bậc hai (25) theo ẩn  $i_d$ , thu được hai nghiệm thực phân biệt. Nhưng khi thay lần lượt hai nghiệm này vào (4) thì chỉ có một nghiệm thỏa mãn tính chất của mômen động cơ đó là:

$$i_d = \frac{A + B(2 - \xi)}{2(A + B)(\xi - 1)}i_f - \sqrt{\frac{(A + B\xi)^2}{4(A + B)^2(\xi - 1)^2}i_f^2 + \frac{A + B\xi^2}{A + B}i_q^2} \quad (26)$$

### 3.1.2. Bước 2: Xét đến sự thay đổi của điện cảm

Một vấn đề cũng cần được xét là bão hòa từ. Vì khi bão hòa từ thì giá trị điện cảm của động cơ cũng thay đổi. Mà điện cảm lại ảnh hưởng đáng kể đến kết quả nghiệm (26) thông qua  $\xi$ . Khảo sát giá trị điện cảm của một IPMSM (**Bảng 1**) khi thay đổi dòng điện được thể hiện trên **Hình 3** [3]. Ta thấy rằng  $L_q > L_d$  và các điện cảm tương tác chéo  $L_{dq}$  và  $L_{qd}$  là đủ nhỏ để được bỏ qua. Cũng thấy rằng,  $L_d$  hầu như không thay đổi. Còn  $L_q$  lại khác, khi  $i_q \leq 180A$  thì  $L_q$  ít thay đổi, nhưng khi  $i_q > 180A$  thì  $L_q$  lại giảm đáng kể khi  $i_q$  tăng. Đặt  $I_{q_{sat}}$  là mốc giá trị  $i_q$  mà  $L_q$  bắt đầu giảm mạnh khi  $i_q$  tăng (trong **Hình 3** (b) thì  $I_{q_{sat}} = 180A$ ). Sự thay đổi  $L_q$  khi  $i_q > I_{q_{sat}}$  được xấp xỉ bằng một hàm tuyến tính theo  $i_q$  trên **Hình 3** (b):

$$L_q = L_{q0} - \alpha(i_q - I_{q_{sat}}) \quad (27)$$

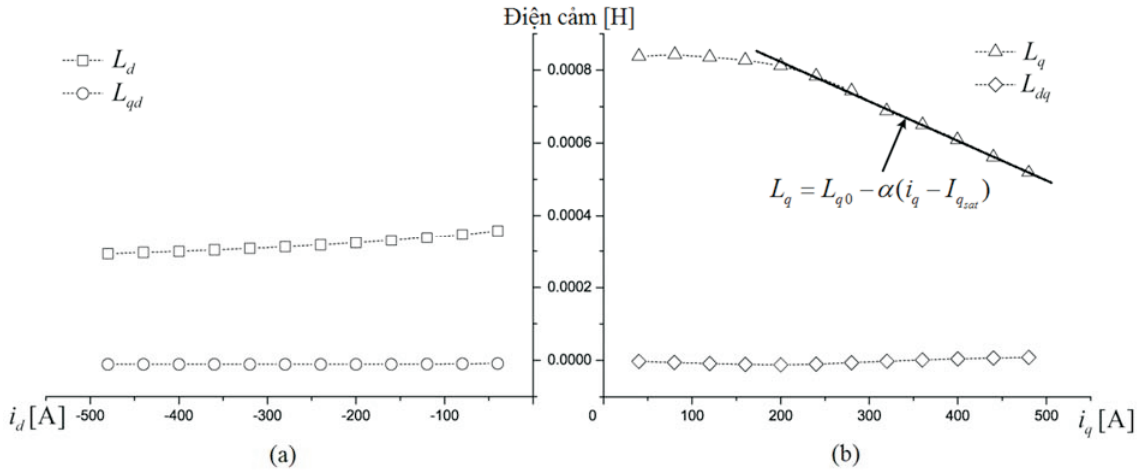
trong đó  $L_{q0}$  là giá trị của  $L_q$  khi  $i_q = 0$  và  $\alpha > 0$  là một hằng số tương ứng với độ dốc.

Vì vậy, khi tính toán giá trị hệ số nhấp nhô (2) trước khi thay vào công thức nghiệm (26) cần kiểm tra giá trị dòng điện  $i_q$ . Nếu  $i_q \leq I_{q_{sat}}$  thì:

$$\xi' = \frac{L_{q0}}{L_d} \quad (28)$$

Còn nếu  $i_q > I_{q_{sat}}$  thì:

$$\xi' = \frac{L_{q0} - \alpha(i_q - I_{q_{sat}})}{L_d} \quad (29)$$



**Hình 3.** Giá trị đo điện cảm: (a)  $L_d$  và  $L_{qd}$  theo  $i_d$  khi  $i_q = 160 A$  và (b)  $L_q$  và

$L_{dq}$  theo  $i_q$  khi  $i_d = -160 A$

Thay hệ số nhập nhô  $\xi'$  và  $i_f = \psi_m / L_d$  vào (26), ta có nghiệm tối ưu để tối thiểu tổn thất IPMSM là:

$$i_{d_{opt}} = \frac{A+B(2-\xi')}{2L_d(A+B)(\xi'-1)} \psi_m - \sqrt{\frac{\psi_m^2(A+B\xi')^2}{4L_d^2(A+B)^2(\xi'-1)^2} + \frac{A+B\xi'^2}{A+B} i_q^2} \quad (30)$$

**Bảng 1.** Các thông số và hệ số của một PMSM.

Tên thông số (hệ số)	Giá trị
Công suất đầu ra định mức [kW]	40
Mômen định mức [Nm]	133
Tốc độ định mức [r/min]	2600
Dòng điện pha định mức [A]	216
Số đôi cực ( $P_n$ )	3
Từ thông rotor ( $\psi_m$ ) [Wb]	0,07
Mômen quán tính ( $J$ ) [kgm <sup>2</sup> ]	0,02
Điện cảm trục $d$ ( $L_d$ ) [ $\mu$ H]	375
Điện cảm trục $q$ ( $L_q$ ) [ $\mu$ H]	835
Điện trở stator ( $R_s$ ) [m $\Omega$ ]	29.5
Hệ số tổn thất sắt ( $C_{fe}$ )	$2,1 \times 10^{-2}$
Hệ số tổn thất phụ ( $C_{str}$ )	$6,5 \times 10^{-9}$

### 3.2. Tối thiểu tổn thất trên biên giới hạn điện áp

Khi tốc độ tăng, giới hạn điện áp co lại. Với quá trình công suất cực đại, nếu nghiệm tối

thiếu tổn thất không còn nằm bên trong giới hạn (20), thì nghiệm được tìm trên đường cong giới hạn điện áp [3], [4].

Phương trình điện áp stator:

$$U_s = R_s I_s + E_s \quad (31)$$

với  $E_s$  là sức điện động tự cảm được tính bằng công thức:

$$E_s = \frac{d\lambda_s}{dt} + j\omega_e \lambda_s \quad (32)$$

Từ (31), suy ra:

$$E_s \leq U_{dm} - R_s I_{dm} \quad (33)$$

Từ thông stator  $\lambda_s$  trên hai trục  $d, q$ :

$$\begin{cases} \lambda_d = L_d i_d + \psi_m \\ \lambda_q = L_q i_q \end{cases} \quad (34)$$

Do đó:

$$\begin{cases} E_{sd} = L_d \frac{di_d}{dt} - \omega_e L_q i_q \\ E_{sq} = L_q \frac{di_q}{dt} + \omega_e L_d i_d + \omega_e \psi_m \end{cases} \quad (35)$$

Xét ở trạng thái ổn định:

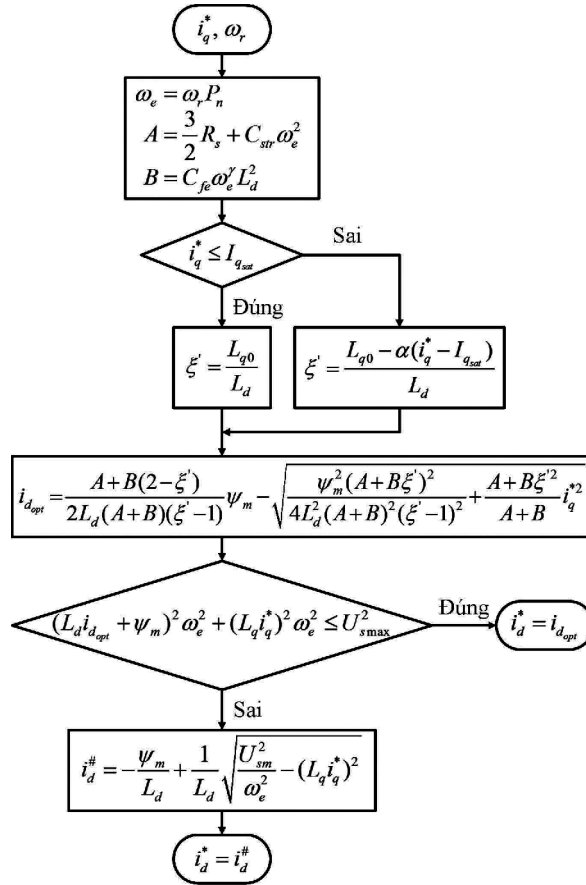
$$\begin{cases} E_{sd} = -\omega_e L_q i_q \\ E_{sq} = \omega_e L_d i_d + \omega_e \psi_m \end{cases} \quad (36)$$

Từ (33) và (36), ta có:

$$\begin{aligned} E_s &= \sqrt{E_{sd}^2 + E_{sq}^2} \leq U_{dm} - R_s I_{dm} \\ \Leftrightarrow (L_q i_q)^2 + (L_d i_d + \psi_m)^2 &\leq \left( \frac{U_{dm} - R_s I_{dm}}{\omega_e} \right)^2 \end{aligned} \quad (37)$$

Đặt  $U_{sm} = U_{dm} - R_s I_{dm}$ , và từ (37) rút ra được công thức tính  $i_d^\#$  như sau:

$$i_d^\# = -\frac{\psi_m}{L_d} + \frac{1}{L_d} \sqrt{\frac{U_{sm}^2}{\omega_e^2} - (L_q i_q)^2} \quad (38)$$



Hình 4. Thuật toán tối thiểu tổn thất (LMA) đề xuất

Các kết quả trình bày ở trên được tổng hợp và xây dựng thành lưu đồ thuật toán tối thiểu tổn thất (LMA đề xuất) như Hình 4. Như đã phân tích ở mục 2.3, đầu vào LMA là dòng điện đặt  $i_q^*$  và tốc độ thực của rotor  $\omega_r$ , đầu ra là dòng điện đặt tối ưu  $i_d^*$ . Ngoài ra, đầu ra của LMA còn cần một khâu giới hạn theo điều kiện giới hạn dòng điện (21).

#### 4. Mô phỏng và đánh giá kết quả

Xây dựng mô hình có cấu trúc như Hình 2 trong MATLAB/SIMULINK với động cơ có các thông số và hệ số như trong Bảng 1. Động cơ này có  $I_{q_{sat}} = 180A$  và  $\alpha = 1,07 \times 10^{-6}$ . Dựa vào [4], tính được mômen cực đại của động cơ  $T_{max} = 101Nm$  và tốc độ  $n_{base} = 3342r/min$  tại điểm A ( $i_{dA} = -119A$ ;  $i_{qA} = 180A$ ) trên Hình 1. Ta cũng tính được mômen của động cơ  $T_B = 76,1Nm$  và tốc độ  $n_B = 5405r/min$  tại điểm B ( $i_{dB} = -\psi_m / L_d = -186,7A$ ;  $i_{qB} = 108,6A$ ) trên Hình 1. Thực hiện mô phỏng với các giá trị đặt như trong Bảng 2. Trong đó, ở dải tốc độ  $n \leq n_{base}$ , thì LMA đưa ra nghiệm trong vùng giới hạn điện áp  $i_{d_{opt}}$  (30). Còn ở dải tốc độ  $n > n_{base}$ , thì LMA đưa ra nghiệm trên biên điện áp  $i_{d}^{\#}$  (38).

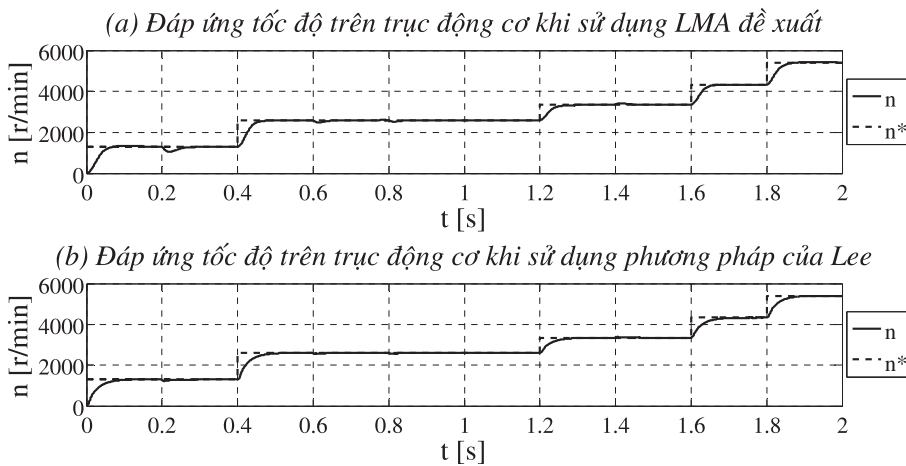
Để đánh giá hiệu quả của LMA đề xuất, tác giả tiến hành mô phỏng LMA đề xuất và phương pháp điều khiển tối thiểu tổn thất cho PMSM sử dụng phép xấp xỉ đa thức (mục 2.4) của Lee và các cộng sự (phương pháp của Lee) [3] trên cùng một mô hình xây dựng trong

MATLAB/SIMULINK. Các kết quả mô phỏng được thể hiện trên các đồ thị dưới đây. Dựa vào đó, có một số nhận xét sau:

- Tốc độ và mômen của động cơ ở cả hai phương pháp đều đạt giá trị đặt và ổn định trong thời gian ngắn (**Hình 5** và **Hình 6**). Tuy nhiên, độ quá điều chỉnh mômen khi sử dụng LMA đề xuất trên **Hình 6** (a) là nhỏ hơn so với khi sử dụng phương pháp của Lee trên **Hình 6** (b).

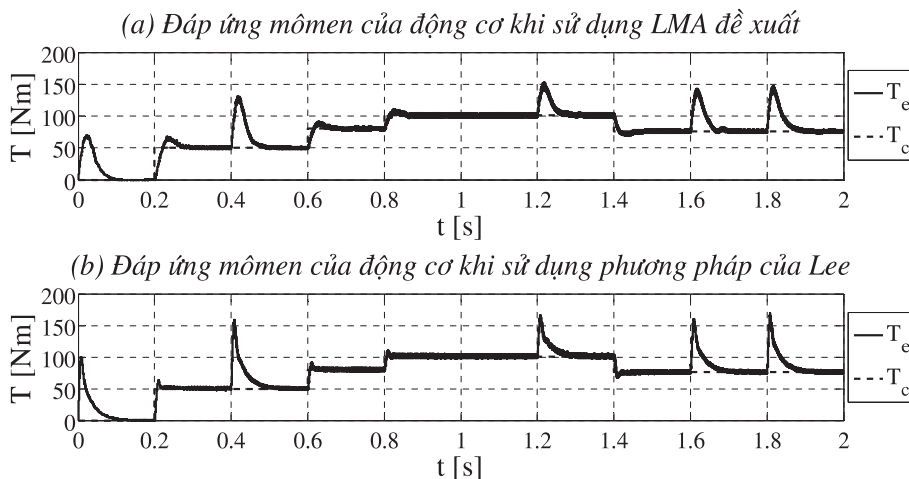
**Bảng 2.** Giá trị đặt tốc độ và mômen cần trên trục động cơ theo thời gian

$t[s]$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$n^*[r/min]$	1300		2600				3342		4326	5405	
$T_c[Nm]$	0	50		80		101		76,1			

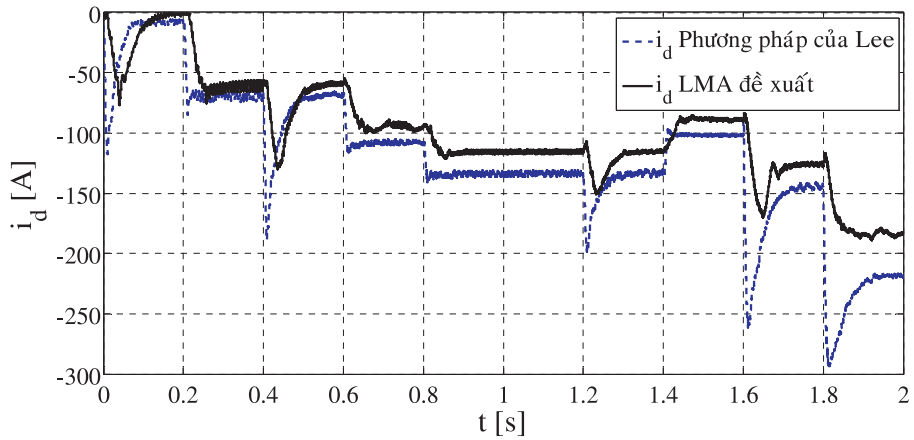


**Hình 5.** Đồ thị đáp ứng tốc độ trên trục động cơ

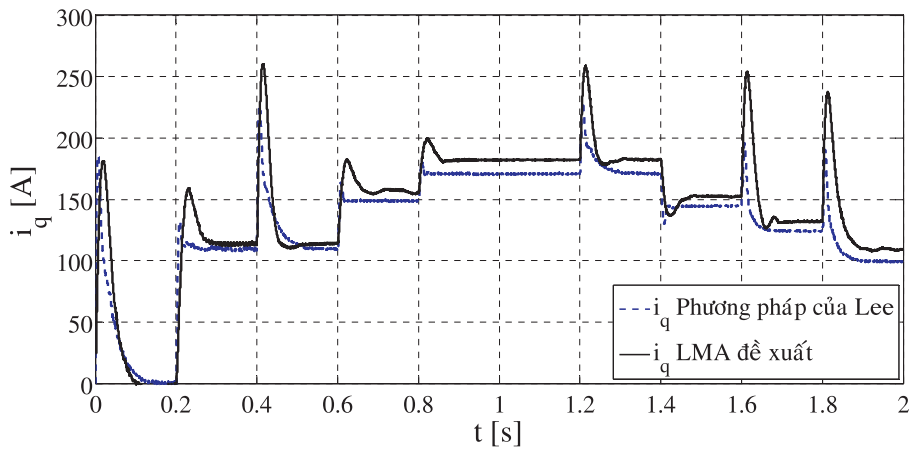
- Đáp ứng dòng điện  $i_q$  khi sử dụng LMA đề xuất (nét liền) trên **Hình 7** thì nhỏ hơn so với khi sử dụng phương pháp của Lee (nét đứt). Còn dòng điện  $i_q$  khi sử dụng LMA đề xuất (nét liền) trên **Hình 8** thì lại lớn hơn so với khi sử dụng phương pháp của Lee (nét đứt).



**Hình 6.** Đồ thị đáp ứng mômen của động cơ

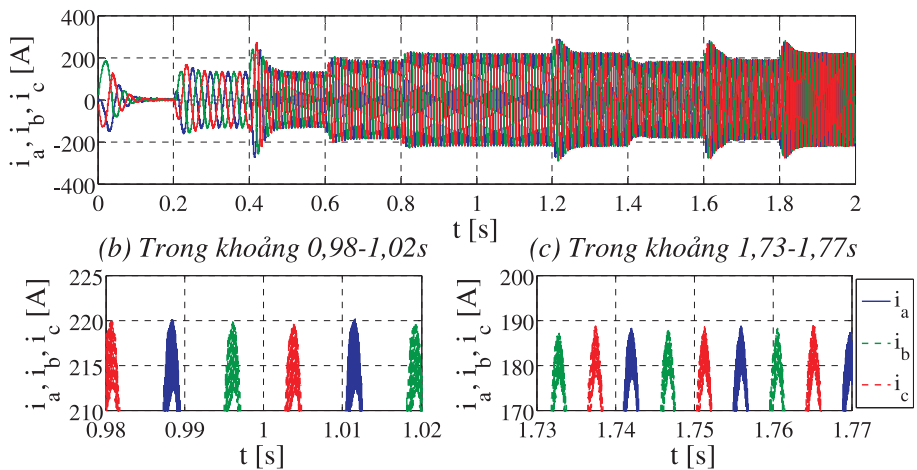


**Hình 7.** Đồ thị đáp ứng dòng điện  $i_d$  của động cơ ở các tốc độ và mômen khác nhau



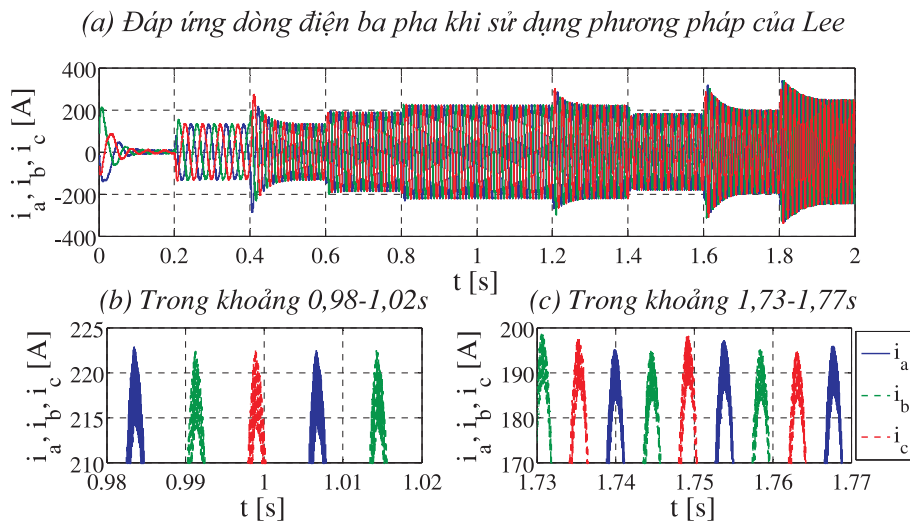
**Hình 8.** Đồ thị đáp ứng dòng điện  $i_q$  của động cơ ở các tốc độ và mômen khác nhau

(a) Đáp ứng dòng điện ba pha khi sử dụng LMA đề xuất



**Hình 9.** Đáp ứng dòng điện ba pha ở các tốc độ và mômen khác nhau khi sử dụng LMA đề xuất.

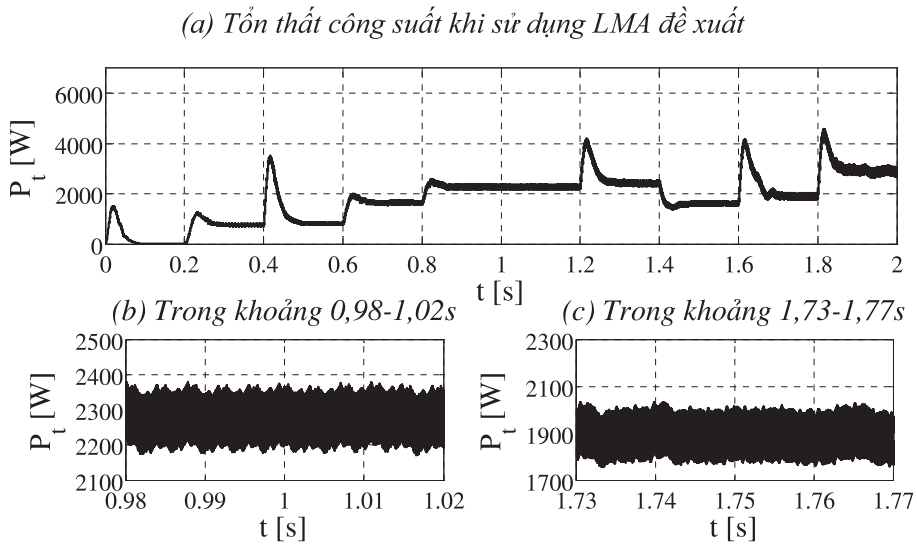




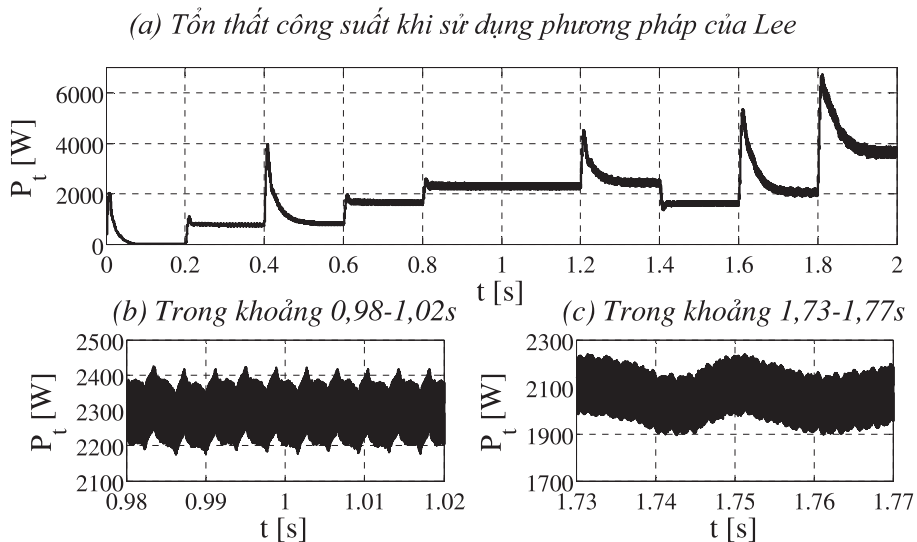
**Hình 10.** Đáp ứng dòng điện ba pha ở các tốc độ và mômen khác nhau khi sử dụng phương pháp của Lee

- Biên độ dòng điện ba pha khi sử dụng LMA đề xuất trên **Hình 9** nhỏ hơn so với khi sử dụng phương pháp của Lee trên **Hình 10**. Ở tốc độ định mức  $n_{dm} = 2600 \text{ r/min}$  và mômen  $T_{\max} = 101 \text{ Nm}$  (tối thiểu tổn thất trong vùng giới hạn điện áp), biên độ dòng điện ba pha khi sử dụng LMA đề xuất trên **Hình 9** (b) nhỏ hơn  $2 \div 3 \text{ A}$  so với khi sử dụng phương pháp của Lee trên **Hình 10** (b). Ở vùng tốc độ cao  $n = 4326 \text{ r/min}$  và  $T_c = 76,1 \text{ Nm}$  (tối thiểu tổn thất trên biên giới hạn điện áp), biên độ dòng điện ba pha khi sử dụng LMA đề xuất trên **Hình 9** (c) nhỏ hơn tới  $8 \div 10 \text{ A}$  so với phương pháp của Lee trên **Hình 10** (c). Điều này chứng tỏ rằng, LMA mà bài báo đưa ra sẽ cho tổn thất đồng thấp hơn phương pháp của Lee.

- Tổn thất công suất khi sử dụng LMA đề xuất trên **Hình 11** là nhỏ hơn so với khi sử dụng phương pháp của Lee trên **Hình 12**. Ở tốc độ định mức  $n_{dm} = 2600 \text{ r/min}$  và mômen  $T_{\max} = 101 \text{ Nm}$  (tối thiểu tổn thất trong vùng giới hạn điện áp), tổn thất công suất khi sử dụng LMA đề xuất trên **Hình 11** (b) nhỏ hơn  $20 \div 30 \text{ W}$  so với phương pháp của Lee trên **Hình 12** (b). Ở vùng tốc độ cao  $n = 4326 \text{ r/min}$  và  $T_c = 76,1 \text{ Nm}$  (tối thiểu tổn thất trên biên giới hạn điện áp), tổn thất công suất khi sử dụng LMA đề xuất trên **Hình 11** (c) nhỏ hơn tới  $80 \div 100 \text{ W}$  so với phương pháp của Lee trên **Hình 12** (c).



**Hình 11.** *Tổn thất công suất của động cơ ở các tốc độ và mômen khác nhau khi sử dụng LMA đề xuất*



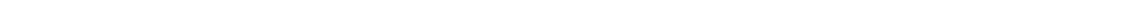
**Hình 12.** *Tổn thất công suất của động cơ ở các tốc độ và mômen khác nhau khi sử dụng phương pháp của Lee*

## 5. Kết luận

Bài báo đã đề xuất một thuật toán tối thiểu tổn thất (LMA) cho IPMSM. Thuật toán này có một số ưu điểm nổi bật. Thứ nhất, dòng điện đặt trực  $d$  tối ưu của LMA đưa ra được xét trên một dải tốc độ rộng và không phức tạp hơn so với phương pháp của Lee, đồng thời hiệu quả giảm thiểu tổn thất lại tốt hơn. Thứ hai, bài báo đã xét đến hiện tượng bão hòa từ của động cơ và đưa ra một luật xấp xỉ gần đúng cho điện cảm trực  $q$ . Cuối cùng, thuật toán mà tác giả đưa ra không đòi hỏi khối lượng tính toán lớn, và hoàn toàn có thể triển khai trên vi điều khiển hoặc DSP thông dụng.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. C. Mademlis, I. Kioskeridis, and N. Margaris, *Optimal Efficiency Control Strategy for Interior Permanent-Magnet Synchronous Motor Drives*, IEEE Trans, Energy Convers., 19(4), 715–723, (2004).
2. Y. S. Jeong, S. K. Sul, S. Hiti, and K. M. Rahman, *Online minimum-copper-loss control of an interior permanent-magnet synchronous machine for automotive applications*, IEEE Trans, Ind, Appl., 42(5), 1222–1229, (2006).
3. J. Lee, K. Nam, S. Choi, and S. Kwon, *Loss-minimizing control of PMSM with the use of polynomial approximations*, IEEE Trans, Power Electron., 24(4), 1071–1082, (2009).
4. S. Morimoto, M. Sanada, and Y. Takeda, *Wide-speed operation of interior permanent magnet synchronous motors with high-performance current regulator*, IEEE Trans, Ind, Appl., 30(4), 920–926, (1994).
5. K. H. Nam, *AC motor control and electric vehicle applications*, 1st ed. CRC Press, (2010).
6. J. F. Gieras, *Permanent Magnet Motor Technology*, 3rd ed. CRC Press, (2010).
7. C. Mademlis, J. Xypteras, and N. Margaris, *Loss minimization in surface permanent-magnet synchronous motor drives*, IEEE Trans, Ind, Electron., 47(1), 115–122, (2000).
8. S. Morimoto, Y. Tong, Y. Takeda, and T. Hirasaka, *Loss minimization control of permanent magnet synchronous motor drives*, IEEE Trans, Ind, Electron., 41(5), 511–517, (1994).



## NGHIÊN CỨU LIÊN KẾT HÓA HỌC CỦA CÁC CLUSTER $Si_3M$ ( $M=Sc-Zn$ ) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC LƯỢNG TỬ

ĐOÀN THỊ SANG, PHẠM NGỌC THẠCH, LÊ THỊ CẨM NHUNG,  
HỒ QUỐC ĐẠI, VŨ THỊ NGÂN\*

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

### TÓM TẮT

Nghiên cứu hóa học lượng tử theo phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) và phân tích orbital tự nhiên NBO ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) đối với dãy cluster pha tạp  $Si_3M$  ( $M=Sc-Zn$ ) cho phép xác định cấu trúc, độ bền và hiểu rõ bản chất liên kết hóa học của chúng. Cluster  $Si_3M$  tồn tại ở 3 dạng cấu trúc hình học với một số trạng thái spin. Hầu hết cluster  $Si_3M$  bền nhất ở dạng 3M-1, riêng  $Si_3Co$  và  $Si_3Ni$  có đồng phân bền nhất ở dạng 3M-3. Đáng chú ý,  $Si_3Ti$  bền nhất dạng 3M-2 và cũng là cluster bền nhất trong dãy do có cấu hình electron bền và bậc liên kết Si-Ti cao nhất. Trong các cluster này có sự chuyển điện tích mạnh từ AO-4s của M sang khung silic. Phân tích NBO cho thấy liên kết Si-M là liên kết cộng hóa trị phân cực và chủ yếu được hình thành bởi sự tổ hợp của AO-3s, 3p của nguyên tử Si và AO-3d của M. Phân tích định tính MO cho cluster  $Si_3Ti$  biết được liên kết Si-Ti có bản chất  $\sigma$  và  $\pi$ .

**Từ khóa:** B3P86, cluster silic pha tạp kim loại,  $Si_3M$ , liên kết hóa học, orbital liên kết tự nhiên.

### ABSTRACT

#### A Quantum Chemical Study on Chemical Bonding of the Doped Clusters $Si_3M$ ( $M=Sc-Zn$ )

A quantum chemical calculations and natural bond orbital (NBO) analysis at the B3P86/6-311+G(d) level of theory are carried out for the  $Si_3M$  ( $M=Sc-Zn$ ) cluster series, allowing to identify geometrical structures, stability and revealing the nature of their chemical bondings. All of the clusters exist in three structural forms at different spin states. The global minima of most clusters are 3M-1. Three exceptions happening for  $M=Ti, Co, Ni$ . The  $Si_3Co$  and  $Si_3Ni$  clusters have the global minima of 3M-3. Remarkably, the  $Si_3Ti$  cluster has the lowest-energy isomer of 3M-2 and it is also the most stable cluster in the series due to its stable electronic structure and highest Si-Ti bond order. There is an electron transferring from AO-4s of M to silicon frame. The NBO analysis results in a polar covalent nature of the Si-M bonds which are mainly formed by the overlap between AO-3d(M) and AO-3s, 3p of Si atoms. The qualitative analysis of the MOs find that the Si-Ti in  $Si_3Ti$  is of sigma and pi bond.

**Keywords:** B3P86, metal-doped silicon cluster,  $Si_3M$ , chemical bonding, natural bonding orbital.

### 1. Giới thiệu

Silic là nguyên tố phổ biến trong vỏ trái đất, có năng lượng vùng cấm nhỏ, nên được sử dụng phổ biến để chế tạo tế bào quang điện, pin mặt trời và các thiết bị điện tử. Vì thế các nhà khoa học cluster đặc biệt quan tâm nghiên cứu tính chất của cluster silic với kỳ vọng tìm ra những vật liệu có tính chất mới hoặc ưu việt hơn những vật liệu đang có [1].

\*Email: vuthingan@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 14/8/2018; Ngày nhận đăng: 20/12/2018

Cấu trúc hình học của cluster silic tinh khiết đã được tìm thấy với độ tin cậy cao dựa vào tính toán theo thuyết phiếm hàm mật độ DFT và thực nghiệm đo phổ hồng ngoại xa [2, 3]. Nhiều công trình nghiên cứu công bố về cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cluster silic pha tạp các nguyên tố khác như kim loại chuyển tiếp V [4], Cr [5], Mn [6], Fe [7], hay kim loại quý Cu [8], Au [9]. Các nghiên cứu đó cho thấy rằng, cấu trúc và tính chất của cluster silic biến đổi mạnh theo loại nguyên tử pha tạp, do vậy với sự pha tạp phù hợp, chúng ta có thể thiết kế cluster với những tính chất mong muốn.

Mặt khác, liên kết hóa học là vấn đề cốt lõi quyết định tính chất lý hóa của cluster. Các nghiên cứu về vấn đề này chủ yếu đi tìm nguyên nhân của một số “cluster kỳ diệu” như  $\text{Si}_{16}\text{V}^+$  [4, 10] và để giải thích độ bền đặc biệt của chúng người ta thường dùng quy tắc đếm như quy tắc 20 electron cho  $\text{Si}_{16}\text{V}^+$  [11] hay dùng mô hình lớp vỏ electron như đối với  $\text{Si}_{12}\text{Cr}$  [12]. Gần đây trong một báo cáo của Li và cộng sự, tác giả đã quan tâm sâu hơn đến bản chất liên kết giữa các nguyên tử trong cluster, cụ thể là họ đã cho rằng liên kết giữa kim loại Nb và Ta với  $\text{Si}_x\text{Ge}_y$  trong cluster cation  $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{M}^+$  ( $x + y = 4$ ) vừa có bản chất  $\sigma$  định vị và không định vị [13]. Tuy nhiên, vẫn chưa có những nghiên cứu thực sự chi tiết về bản chất liên kết hóa học trong các cluster silic pha tạp. Với mong muốn giúp các nhà hóa học dễ dàng dự đoán mối liên hệ cấu trúc và tính chất của cluster, chúng tôi chọn một dãy cluster silic nhỏ  $\text{Si}_3\text{M}$  với M thuộc dãy 3d để tiến hành nghiên cứu kỹ về bản chất liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong cluster.

## 2. Phương pháp tính

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp hóa học lượng tử dựa vào thuyết phiếm hàm mật độ dùng phiếm hàm hỗn hợp B3P86 kết hợp với bộ hàm cơ sở tách ba 6-311+G(d) có bao gồm hàm khuếch tán và hàm phân cực để thực hiện các tính toán tối ưu hóa hình học phân tử và tính tần số dao động của phân tử. Mức lý thuyết này đã cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm đối với các cluster silic pha tạp kim loại chuyển tiếp kích thước lớn [6].

Đối với mỗi cluster  $\text{Si}_3\text{M}$ , nhiều dạng hình học kết hợp với các trạng thái spin đa dạng (từ singlet tới nonet) được tối ưu hóa với cấu hình spin không hạn chế. Phép tính tần số dao động được thực hiện với sự gần đúng dao động điều hòa nhằm xác định đặc trưng của cấu trúc được tối ưu trên bề mặt thế năng và tính năng lượng dao động điểm không (Zero Point Vibrational Energy, ZPE). Để tìm các đồng phân bền của cluster, chúng tôi giữ lại các cấu trúc là cực tiểu trên bề mặt thế năng. Những điểm không phải là cực tiểu trên bề mặt thế năng sẽ được giảm tính đối xứng để tìm tới điểm cực tiểu gần đó.

Để khảo sát sự phân bố điện tử trong cluster nhằm tìm hiểu liên kết giữa các nguyên tử, chúng tôi thực hiện phân tích obitan liên kết tự nhiên (Natural Bond Orbital, NBO) tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) với phần mềm NBO.5G [14]. Phân tích NBO cho phép xác định điện tích, cấu hình electron của nguyên tử và bậc liên kết Wiberg. Hình ảnh obitan Kohn-Sham cũng được xác định tại cùng mức lý thuyết. Tất cả các tính toán hóa học lượng tử được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 (C.01) [15].




### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đồng phân bền của cluster $\text{Si}_3\text{M}$

Thực hiện quá trình tìm kiếm với nhiều dạng cấu trúc và nhiều trạng thái spin cho thấy các cluster  $\text{Si}_3\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Sc-Zn}$ ) bền nhất ở 3 dạng cấu trúc gồm: cấu trúc dạng thoi phẳng (ký hiệu là 3M-1, 3M-3) và dạng tháp tam giác (ký hiệu là 3M-2). Cấu trúc 3M-1 được tạo ra bằng cách thay thế một nguyên tử Si ở góc nhọn hình thoi của cluster  $\text{Si}_4$  bằng nguyên tử M, vì thế M có số phối trí 2 và đồng phân này có đối xứng cao nhất là  $\text{C}_{2v}$ ; 3M-2 được hình thành bằng cách gắn thêm một nguyên tử M trên bề mặt tam giác  $\text{Si}_3$ , nên M có số phối trí 3 và đồng phân có đối xứng cao nhất là  $\text{C}_{3v}$ ; 3M-3 được tạo thành bằng cách thay thế một nguyên tử Si ở góc tù của cấu trúc hình thoi  $\text{Si}_4$ , do vậy M có số phối trí 3 và đồng phân có đối xứng cao nhất là  $\text{C}_{2v}$ .

Mỗi cấu trúc ứng với một trạng thái spin xác định được gọi là một đồng phân của cluster. Vì thế đối với mỗi cluster  $\text{Si}_3\text{M}$ , chúng tôi xác định được khoảng 10 - 15 đồng phân khác nhau ở 3 dạng hình học trên. Độ bền tương đối được xác định theo năng lượng tương đối của chúng đối với đồng phân có năng lượng âm nhất (gọi là đồng phân bền nhất). Do vậy, năng lượng tương đối của một đồng phân được tính bằng độ chênh lệch của năng lượng tổng đã hiệu chỉnh ZPE của đồng phân đó so với đồng phân bền nhất. Đồng phân có năng lượng thấp nhất ứng với mỗi dạng cấu trúc được liệt kê trong Bảng 1.

**Bảng 1.** Trạng thái electron và năng lượng tương đối (eV) của đồng phân bền nhất ứng với ba dạng cấu trúc của cluster  $\text{Si}_3\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Sc-Zn}$ )

M	3M-1 ( $\text{C}_{2v}, \text{C}_s$ )	3M-2 ( $\text{C}_{3v}, \text{C}_s, \text{C}_1$ )	3M-3 ( $\text{C}_{2v}$ )
			
Sc	$^2\text{A}_2$ ; <b>0,00</b>	$^4\text{A}''$ ; 0,41	$^4\text{B}_1$ ; 0,45
Ti	$^3\text{A}_2$ ; 0,20	$^3\text{A}_1$ ; <b>0,00</b>	$^5\text{B}_1$ ; 0,70
V	$^4\text{B}_2$ ; <b>0,00</b>	$^2\text{A}'$ ; 0,12	$^4\text{A}_2$ ; 0,39
Cr	$^5\text{A}'$ ; <b>0,00</b>	$^5\text{A}''$ ; 0,50	$^7\text{A}_1$ ; 0,38
Mn	$^6\text{A}_1$ ; <b>0,00</b>	$^4\text{A}''$ ; 0,65	$^4\text{B}_1$ ; 0,82
Fe	$^5\text{A}_2$ ; <b>0,00</b>	$^3\text{A}''$ ; 0,02	$^3\text{B}_1$ ; 0,04
Co	$^4\text{B}_2$ ; 0,05	$^4\text{A}$ ; 0,05	$^2\text{B}_1$ ; <b>0,00</b>
Ni	$^3\text{B}_2$ ; 0,29	$^3\text{A}''$ ; 0,17	$^1\text{A}_1$ ; <b>0,00</b>
Cu	$^2\text{A}_1$ ; <b>0,00</b>	$^2\text{A}'$ ; 0,22	$^2\text{B}_2$ ; 0,39
Zn	$^1\text{A}_1$ ; <b>0,00</b>	$^5\text{A}'$ ; 2,16	$^3\text{B}_2$ ; 1,12

Đối với cluster  $\text{Si}_3\text{Sc}$ , ba dạng hình học 3Sc-1, 3Sc-2, 3Sc-3 tồn tại ở một số trạng thái spin khác nhau. Trong đó 3Sc-1 bền nhất ở trạng thái spin doublet  $^2\text{A}_2$ , 3Sc-2 bền nhất ở trạng thái spin quartet  $^4\text{A}''$  và 3M-3 bền nhất ở trạng thái spin quartet  $^4\text{B}_1$ . Bảng 1 cho thấy 3Sc-1-doublet

là đồng phân bền nhất của cluster  $\text{Si}_3\text{M}$ , còn các đồng phân 3Sc-2-quartet và 3Sc-3-quartet kém bền hơn một lượng năng lượng lần lượt là 0,41 và 0,45 eV so với đồng phân bền nhất. Nghiên cứu của Xu và cộng sự cũng cho kết quả tương tự về đồng phân bền nhất của cluster  $\text{Si}_3\text{Sc}$  [16].

Đối với các nguyên tố pha tạp 3d khác, chúng tôi cũng tìm thấy được các đồng phân ở ba dạng cấu trúc trên. Bảng 1 cho thấy có 7 trong 10 cluster có đồng phân bền nhất ở dạng thoi phẳng 3M-1, chỉ có đồng phân bền nhất của cluster  $\text{Si}_3\text{Ti}$  bền nhất ở cấu trúc tháp tam giác 3M-2 và của  $\text{Si}_3\text{Co}$ ,  $\text{Si}_3\text{Ni}$  ở dạng thoi phẳng mà nguyên tử kim loại có ba phối trí 3M-3. Kết quả của chúng tôi phù hợp với kết quả đã công bố về đồng phân bền nhất của một số cluster trong các công bố trước đây [17, 18, 19] tuy nhiên các nghiên cứu trước đã không khảo sát một cách đầy đủ các đồng phân ở các trạng thái spin đa dạng.

Như vậy, tất cả các cluster  $\text{Si}_3\text{M}$  đều có thể tồn tại ở cả 3 dạng hình học 3M-1, 3M-2 và 3M-3. Phần lớn các cluster có đồng phân bền nhất dạng phẳng (3M-1 hoặc 3M-3), chỉ riêng  $\text{Si}_3\text{Ti}$  bền nhất ở đồng phân dạng tháp tam giác (3M-2).

### 3.2. Sự phụ thuộc của độ bền cluster vào nguyên tử pha tạp

Để nghiên cứu sự phụ thuộc của độ bền cluster dãy  $\text{Si}_3\text{M}$  vào nguyên tử pha tạp, chúng tôi khảo sát độ bền của tất cả các đồng phân liệt kê trong Bảng 1. Chúng tôi tính các đại lượng gồm năng lượng liên kết trung bình BE, năng lượng phân ly  $D(\text{M})$  và năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO để đánh giá độ bền của dãy cluster này. Năng lượng liên kết trung bình cho phép đánh giá độ bền trung bình của cluster, đại lượng này cũng được xem như năng lượng nguyên tử hóa của cluster và tính theo công thức (1). Trong đó,  $E(\text{Si}_3\text{M})$  là năng lượng tổng của cluster  $\text{Si}_3\text{M}$  đã được hiệu chỉnh bởi năng lượng điểm không ZPE.  $E(\text{M})$  và  $E(\text{Si})$  là năng lượng của nguyên tử M (M=Sc-Zn) và nguyên tử Si ở trạng thái cơ bản.

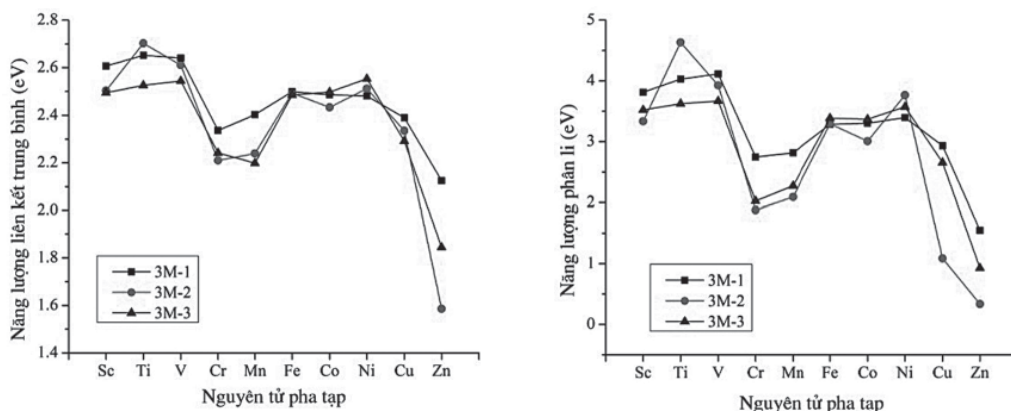
$$BE(\text{Si}_3\text{M}) = [E(\text{M}) + 3E(\text{Si}) - E(\text{Si}_3\text{M})]/4 \quad (1)$$

Bên cạnh đó, năng lượng phân ly  $D(\text{M})$  là năng lượng cần thiết để tách nguyên tử M ra khỏi cluster  $\text{Si}_3\text{M}$ , đại lượng này cho biết độ bền trung bình của các liên kết Si-M trong cluster và được tính theo công thức (2). Trong đó,  $E(\text{Si}_3\text{M})$  là năng lượng của cluster  $\text{Si}_3\text{M}$  không có hiệu chỉnh ZPE.  $E(\text{M})$  là năng lượng của nguyên tử kim loại M ở trạng thái cơ bản và  $E(\text{Si}_3)$  là năng lượng điểm đơn không hiệu chỉnh ZPE của hợp phần  $\text{Si}_3$  được tạo ra từ cluster tương ứng.

$$D(\text{M}) = E(\text{M}) + E(\text{Si}_3) - E(\text{Si}_3\text{M}) \quad (2)$$

Hình 1 mô tả sự phụ thuộc của BE và  $D(\text{M})$  của 3 dạng đồng phân vào loại nguyên tử pha tạp (chú ý sự khác nhau về tỷ lệ trong thang đo năng lượng ở hai đồ thị trong hình). Các đồ thị cho thấy giá trị BE và  $D(\text{M})$  ở 3 dạng đồng phân có xu hướng biến thiên khá tương đồng khi M chạy từ Sc đến Zn. Có thể thấy có 4 nhóm nguyên tử pha tạp với năng lượng liên kết trung bình của dãy  $\text{Si}_3\text{M}$  giảm dần như sau: (Sc-V) > (Fe-Ni) > (Cr, Mn, Cu) > Zn. Nhóm I gồm các kim loại M=Sc-V có cấu hình electron phân lớp 3d chưa tới bán bão hòa, nhóm II gồm các kim loại M=Fe-Ni có phân lớp 3d quá bán bão hòa nhưng chưa tới bão hòa, nhóm III gồm các kim loại M=Cr, Mn và Cu có phân lớp 3d hoặc là bán bão hòa hoặc là bão hòa nhưng vẫn có khả năng tương tác, còn nhóm cuối cùng (nhóm IV) chỉ có nguyên tử Zn là nguyên tử có phân lớp 3d và 4s đều bão hòa nên phân lớp 3d của Zn rất bền. Như vậy, cấu hình electron của nguyên tử pha tạp là yếu tố quyết định trực tiếp đến độ bền của cluster  $\text{Si}_3\text{M}$ .





**Hình 1.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng liên kết trung bình và năng lượng phân li của cluster  $Si_3M$  theo M ở 3 dạng đồng phân

Đáng chú ý, BE và  $D(M)$  của các đồng phân phẳng (3M-1 và 3M-3) của cluster  $Si_3M$  với M thuộc nhóm I ( $M=Sc-V$ ) có giá trị xấp xỉ nhau, nhưng các giá trị năng lượng đó đối với đồng phân 3M-2 của  $Si_3Ti$  lớn hơn hẳn hai cluster còn lại. Do vậy, có thể nói nguyên tử pha tạp Ti ưu tiên tạo cấu trúc 3D với cluster  $Si_3$ , khác biệt với các nguyên tố lân cận (Sc và V) cũng như các nguyên tố khác trong dãy 3d.

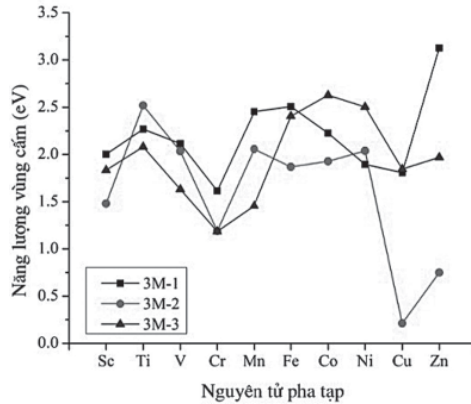
Cluster  $Si_3M$  nhóm II ( $M=Fe-Ni$ ) có BE và  $D(M)$  của 3 dạng đồng phân rất gần nhau, đặc biệt đối với  $Si_3Fe$ . Như vậy, khả năng tạo thành các dạng đồng phân khác nhau của các cluster này là tương đương nhau. Nói cách khác, khả năng tồn tại đồng thời các dạng đồng phân khác nhau của những cluster nhóm II là cao, cao nhất đối với  $Si_3Fe$ . Điều này cũng có thể nhận ra từ số liệu ở Bảng 1 với năng lượng tương đối của 3 đồng phân của cluster nhóm này rất nhỏ.

Đối với các cluster  $Si_3M$  nhóm III với  $M=Cr, Mn, Cu$ , BE và  $D(M)$  đều thấp hơn hẳn cluster nhóm I và II, cho thấy những cluster này kém bền hơn đồng thời liên kết Si-M cũng kém bền hơn các kim loại nhóm I, II ở trên. Điều này có thể là do phân lớp 3d bán bão hòa (của Cr và Mn) và bão hòa (của Cu) tương đối bền và ít tham gia xen phủ với các AO của các nguyên tử Si. Thú vị hơn, đồng phân phẳng 3M-1 với M có số phối trí 2 của những cluster này bền hơn hẳn những đồng phân khác có số phối trí 3. Điều này có thể là do AO-3d của các nguyên tố này ít tham gia nên chỉ ưu tiên số phối trí 2.

Cuối cùng, cả 3 đồng phân của cluster  $Si_3Zn$  đều kém bền hơn nhiều so với các cluster khác, trong đó kém bền nhất là đồng phân dạng tháp tam giác, điều đó có thể do phân lớp 3d của Zn không tham gia vào sự hình thành liên kết Si-Zn. Lý do này khá hợp lý do nguyên tử Zn có cấu hình electron bão hòa ở cả 2 phân lớp 3d và 4s, tương tự cấu hình electron của các nguyên tố nhóm chính. Đối với cluster này, đồng phân phẳng với M có 2 số phối trí 3M-1 được ưu tiên hơn, chứng tỏ chủ yếu AO-4s của Zn hình thành liên kết hóa học với khung silic.

### 3.3. Năng lượng vùng cấm HOMO – LUMO

Giá trị năng lượng vùng cấm  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  là một đại lượng thường được dùng để đánh giá độ bền của cấu trúc điện tử của phân tử. Giá trị này càng cao thì cấu trúc điện tử càng bền và khả năng phản ứng càng thấp và ngược lại. Sự phụ thuộc của giá trị  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  của các cluster  $Si_3M$  vào nguyên tố pha tạp  $M=Sc-Zn$  ở 3 dạng cấu trúc được minh họa trong đồ thị ở Hình 2.



**Hình 2.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng vùng cấm của cluster  $Si_3M$  vào  $M$

Hình 2 cho thấy sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào nguyên tử pha tạp ở hai dạng đồng phân phẳng (3M-1 và 3M-3) của  $Si_3M$  ( $M=Sc-Zn$ ) khá tương tự nhau. Cụ thể là khi  $M=Cr, Cu$  thì các đồng phân có năng lượng vùng cấm thấp hơn các cluster còn lại, đồng phân 3Zn-1 có năng lượng vùng cấm cao nhất. Đối với các đồng phân tháp tam giác (3M-2) thì cluster  $Si_3Ti$  có năng lượng vùng cấm cao hơn hẳn, chứng tỏ cấu trúc điện tử của nó rất bền. Điều này giúp giải thích cho độ bền đặc biệt của nó như đã thấy khi phân tích các thông số năng lượng ở phần 3.2. Như vậy,  $Si_3Ti$  vừa có độ bền hình học cao vừa có độ bền cấu trúc điện tử cao, còn  $Si_3Zn$  có độ bền hình học thấp nhưng có độ bền cấu trúc điện tử cao.

### 3.4. Phân tích NBO

#### 3.4.1. Bậc liên kết

Để tìm hiểu sâu hơn về nguyên nhân biến đổi độ bền cluster theo nguyên tử pha tạp, chúng tôi khảo sát bậc liên kết trung bình của liên kết Si-M bằng phương pháp NBO và tìm hiểu mối liên hệ giữa bậc liên kết và độ dài liên kết trung bình  $d_{Si-M}$  đối với 3 đồng phân ở trên của các cluster  $Si_3M$ . Giá trị bậc liên kết trung bình và độ dài liên kết trung bình của các cluster  $Si_3M$  ( $M=Sc-Zn$ ) được tổng hợp trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Bậc liên kết trung bình  $N_{Si-M}$  và độ dài liên kết trung bình  $d_{Si-M}$  (Å) trong cluster  $Si_3M$

Cluster	$N_{Si-M}$			$d_{Si-M}$		
	3M-1	3M-2	3M-3	3M-1	3M-2	3M-3
$Si_3Sc$	1,05	0,85	0,78	2,54	2,56	2,60
$Si_3Ti$	1,04	1,26	0,71	2,48	2,44	2,52
$Si_3V$	1,04	1,37	0,76	2,41	2,30	2,49
$Si_3Cr$	0,67	0,67	0,23	2,47	2,46	2,30
$Si_3Mn$	0,64	0,60	0,58	2,44	2,48	2,45
$Si_3Fe$	0,75	0,70	0,70	2,31	2,30	2,31
$Si_3Co$	0,72	0,60	0,67	2,27	2,30	2,26
$Si_3Ni$	0,68	0,55	0,59	2,19	2,26	2,25
$Si_3Cu$	0,52	0,35	0,36	2,31	2,36	2,38
$Si_3Zn$	0,58	0,20	0,34	2,43	2,74	2,50

Từ Bảng 2 cho thấy sự biến đổi của bậc liên kết Si-M trung bình trong ba cấu trúc 3M-1, 3M-2, 3M-3 của cluster  $Si_3M$  gần tương đồng khi nguyên tố pha tạp thay đổi khi đi từ trái sang phải trong dãy 3d. Bậc liên kết biến đổi ngược chiều với độ dài liên kết, nghĩa là bậc liên kết tăng ứng với độ dài liên kết giảm. Bậc liên kết trung bình  $N_{Si-M}$  liên hệ trực tiếp với giá trị BE, cụ thể giá trị  $N_{Si-M}$  với M từ Cr đến Zn khá thấp và giảm dần giải thích cho độ bền của những cluster giảm dần.

Số liệu ở Bảng 2 cho thấy độ dài liên kết Si-M trung bình trong các đồng phân 3M-1, 3M-2, 3M-3 biến thiên phụ thuộc vào 2 yếu tố: bán kính của nguyên tử M và độ bền liên kết Si-M. Độ dài liên kết trung bình Si-M (với M là kim loại nhóm I) giảm dần từ Sc đến V, do bán kính nguyên tử kim loại giảm dần, còn độ bền cluster và độ bền liên kết Si-M của những nguyên tử pha tạp này xấp xỉ nhau như đã phân tích BE và  $D(M)$  và bậc liên kết tương tự nhau. Độ dài liên kết Si-M của các cluster pha tạp kim loại nhóm II cũng biến đổi tương tự nhóm I do bán kính nguyên tử giảm từ Fe đến Ni. Độ dài liên kết Si-M trong các cluster pha tạp kim loại nhóm III và IV (M=Cr, Mn, Cu, Zn) khá dài bởi vì liên kết Si-M trong những kim loại này kém bền hơn.

Độ dài liên kết trung bình ở cluster  $Si_3Ni$  thấp nhất trong dãy, đặc biệt đối với đồng phân 3Ni-1. Điều này do 2 yếu tố: bán kính nguyên tử Ni nhỏ nhất trong dãy và độ bền tương đối cao của  $Si_3Ni$  so với các nguyên tố cùng nhóm với nó (Fe và Co).

### 3.4.2. Sự phân bố điện tử trong cluster

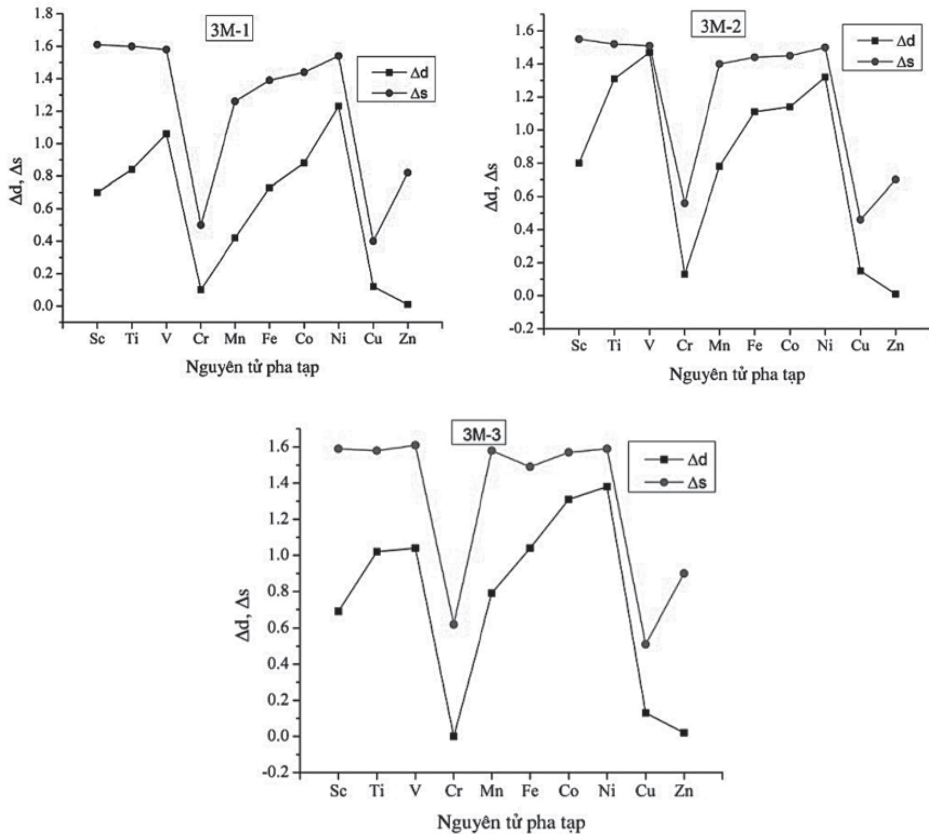
Áp dụng phương pháp NBO, chúng tôi xác định được điện tích, cấu hình electron trên nguyên tử M của các cluster  $Si_3M$ . Điện tích của nguyên tử pha tạp M trong ba dạng đồng phân của cluster  $Si_3M$  được trình bày trong Bảng 3. Trong tất cả các đồng phân khảo sát của cluster  $Si_nM$  (M=Sc-Zn), các nguyên tử M đều mang điện tích dương, điều đó cho thấy quá trình chuyển electron trong tất cả các cluster  $Si_nM$  đều theo một hướng từ M sang nguyên tử Si. Điều đó chứng tỏ các liên kết Si-M là các liên kết phân cực. Một trong những lí do gây ra sự phân cực đó là sự khác nhau về độ âm điện của Si (1,90) và nguyên tử M (nhỏ nhất đối với Sc=1,36 và lớn nhất đối với Ni=1,91). Tuy nhiên, trên thực tế Ni có độ âm điện xấp xỉ Si nhưng nguyên tử Ni trong các cluster khảo sát vẫn mang điện tích dương và trị số điện tích dương nhỏ hơn trong các cluster khác. Do vậy, độ âm điện không phải là yếu tố duy nhất quyết định hướng chuyển điện tích trong những cluster này.

**Bảng 3.** Điện tích (e) của nguyên tử pha tạp M trong 3 dạng đồng phân của  $Si_3M$

M	3M-1	3M-2	3M-3	M	3M-1	3M-2	3M-3
Sc	0,90	0,69	0,83	Fe	0,61	0,24	0,33
Ti	0,75	0,16	0,48	Co	0,52	0,25	0,18
V	0,51	0,04	0,49	Ni	0,28	0,12	0,14
Cr	0,57	0,36	0,60	Cu	0,48	0,51	0,55
Mn	0,78	0,55	0,68	Zn	0,74	0,56	0,73

Phân tích cấu hình electron của M trong trong 3 đồng phân bền của cluster  $Si_3M$  cho thấy electron chủ yếu phân bố trên AO-3d và 4s của M. Hơn nữa, mật độ electron trên AO-3d(M) trong cluster lớn hơn trong nguyên tử cô lập, ngược lại mật độ electron AO-4s(M) trong cluster nhỏ

hơn trong nguyên tử cô lập. Hay nói cách khác, khi hình thành cluster pha tạp, mật độ electron trên AO-3d tăng và trên AO-4s giảm. Để đánh giá mức độ tăng và giảm mật độ electron của các nguyên tử pha tạp khi hình thành liên kết trong cluster, chúng tôi khảo sát sự biến thiên mật độ electron trên các AO-3d và 4s của nguyên tử M trong cluster so với trạng thái cô lập cơ bản (ký hiệu là  $\Delta d$  và  $\Delta s$ ). Sự phụ thuộc của  $\Delta d$ ,  $\Delta s$  vào nguyên tử pha tạp được biểu diễn ở Hình 3.



**Hình 3.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $\Delta d$ ,  $\Delta s$  vào M ứng với 3 dạng đồng phân

Đồ thị Hình 3 cho thấy khi pha tạp M=Sc-Zn sự thay đổi mật độ electron trên AO-4s lớn hơn AO-3d. Mặt khác sự phân tích cấu hình electron của M trong cluster ở trên cho thấy số electron chuyển từ AO-4s của M sang các nguyên tử Si cao hơn so với số electron chuyển từ Si sang AO-3d của M. Do vậy tất cả các nguyên tử M trong cluster đều mang điện tích dương.

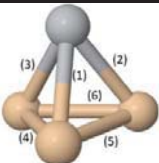







Mặt khác, các giá trị  $\Delta d$  và  $\Delta s$  cũng thể hiện mức độ tham gia tạo liên kết của các AO hóa trị của các nguyên tử tham gia liên kết và thay đổi theo nguyên tử pha tạp. Giá trị  $\Delta d$  thay đổi giảm dần theo thứ tự: (Co, Ni) > (Sc-V, Mn, Fe) > (Cr, Cu, Zn), còn giá trị  $\Delta s$  thay đổi giảm dần theo thứ tự: (Sc-V) > (Mn, Fe, Co, Ni) > (Cr, Cu, Zn).

### 3.5. Phân tích định tính hình dạng MO

Để làm rõ bản chất liên kết hóa học trong các cluster chúng tôi tiến hành phân tích sự hình thành các MO từ các AO hóa trị. Các hàm sóng toàn phần có spin  $\alpha$ ,  $\beta$  lần lượt được ký hiệu là  $\alpha MO$  và  $\beta MO$ . Khi  $\alpha MO$  và  $\beta MO$  có hình dạng tương tự nhau thì được hiểu một cách định tính

là các electron trong các orbital đó chiếm cùng một MO không gian nếu xét cấu hình vỏ mở hạn chế (ROHF). Nếu hai orbital này đều bị chiếm thì spin tổng bằng 0.

**Bảng 4.** Phân tích đóng góp của MO hóa trị vào liên kết của 3Ti-2-triplet.  
Liên kết được viết tắt là “lk”

Cặp $\alpha$ MO và $\beta$ MO		AO của Si	AO của Ti	Si-Si		Si-Ti	
				Kiểu lk ( $\sigma, \pi$ )	Bậc lk	Kiểu lk ( $\sigma, \pi$ )	Bậc lk
$\alpha$ HOMO $\beta$ HOMO		$3s_{Si_1}, 3p_x_{Si_2}, 3p_x_{Si_3}$	$3d_{x^2-y^2}$	$\sigma$	+1/4(lk6)	$\pi$	+1/4(lk1,2,3)
$\alpha$ HOMO-1 $\beta$ HOMO-1		$3p_x_{Si_1}, 3p_y_{Si_2}, 3p_y_{Si_3}$	$3d_{xy}$	$\sigma$	+1/5(lk4,5)	$\pi$	+1/5(lk1,2,3)
$\alpha$ HOMO-4 $\beta$ HOMO-3		$3p_y_{Si_1}, 3p_y_{Si_2}, 3p_y_{Si_3}$	$3d_{z^2}$	$\sigma$	+1/6(lk4,5,6)	$\pi$	+1/6(lk1,2,3)
$\alpha$ HOMO-5 $\beta$ HOMO-2		$3p_z_{Si_1}, 3p_z_{Si_2}, 3p_z_{Si_3}$	$3d_{z^2}$	$\pi$	+1/6(lk 4 5 6)	$\sigma$	+1/6(lk1,2,3)
$\alpha$ HOMO-6 $\beta$ HOMO-4		$3p_x_{Si_1}, 3s_{Si_2}, -3s_{Si_3}$	$3d_{xz}$	$\sigma$ $\sigma^*$	+1/6(lk 4,5) -1/6(lk 6)	$\sigma$ $\pi$	+1/6(lk 2,3) +1/6(lk1)
$\alpha$ HOMO-7 $\beta$ HOMO-5		$3s_{Si_1}, -3s_{Si_2}, -3s_{Si_3}$	$3d_{yz}$	$\sigma$ $\sigma^*$	+1/6(lk6) -1/6(lk4,5)	$\sigma$	+1/6(lk1,2,3)
$\alpha$ HOMO-8 $\beta$ HOMO-6		$3s_{Si_1}, 3s_{Si_2}, 3s_{Si_3}$	$3d_{z^2}$	$\sigma$	+1/6(lk 4,5,6)	$\sigma$	+1/6(lk1,2,3)
Tổng					0,70 (lk4,5) 0,75 (lk6)		1,28

Phân tích sự hình thành của 9  $\alpha$ MO bị chiếm cao nhất ( $\alpha$ HOMO-8 đến  $\alpha$ HOMO), 7  $\beta$ MO bị chiếm cao nhất ( $\beta$ HOMO-6 đến  $\beta$ HOMO) của đồng phân 3Ti-2-triplet từ AO được tổng hợp trong Bảng 4. Hai electron độc thân phân bố trên các orbital  $\alpha$ HOMO-2 và  $\alpha$ HOMO-3 không tham gia tạo liên kết. Do đó bậc liên kết của Si-Si bằng 0,70 đối với liên kết số 4 và 5; bằng 0,75 đối với liên kết số 6 và bằng 1,28 đối với liên kết Si-Ti.

Thực hiện tương tự với đồng phân phẳng 3Ti-1-triplet, chúng tôi dự đoán được bậc liên kết bằng 0,65 hoặc 0,80 đối với liên kết Si-Si và 1,05 đối với liên kết Si-Ti. Sự phân tích định tính MO cho kết quả khá hợp lý khi so sánh bậc liên kết định tính với bậc liên kết Wiberg theo phân tích NBO ở trên. Cụ thể là bậc liên kết Si-Ti định tính của đồng phân 3Ti-1-triplet và 3Ti-2-triplet lần lượt là 1,04 và 1,26, xấp xỉ các giá trị bậc liên kết Wiberg tính theo NBO bằng 1,05 và 1,28 tương ứng. Chúng tôi sự phân tích định tính ở trên là hợp lý.

Kết quả phân tích kiểu liên kết cho thấy AO-4s của nguyên tử Ti không tham gia xen phủ với AO của Si để hình thành liên kết. Nhưng phân tích ở trên cho thấy có sự giảm đáng kể mật độ electron trên AO-4s của nguyên tử pha tạp, chứng tỏ electron trên AO-4s đã chuyển sang khung silic, làm cho các nguyên tử pha tạp mang điện tích dương. Hơn nữa, phân tích MO còn cho thấy liên kết Si-Ti trong 3Ti-1-triplet chủ yếu là  $\sigma$  còn trong đồng phân 3Ti-2-triplet chủ yếu là  $\pi$ .

#### 4. Kết luận

Tóm lại, tính toán hóa học lượng tử và phân tích phân bố electron NBO cho phép chúng tôi hiểu rõ hơn về cấu trúc, độ bền và liên kết hóa học của dãy cluster  $Si_3M$  ( $M=Sc-Zn$ ) với các kết luận:

- Tất cả các cluster  $Si_3M$  đều có thể tồn tại 3 dạng đồng phân 3M-1, 3M-2 và 3M-3, phần lớn cluster có đồng phân bền nhất dạng thoi phẳng với M có 2 phối trí (3M-1), riêng  $Si_3Co$  và  $Si_3Ni$  bền nhất ở đồng phân phẳng với M có 3 phối trí (3M-3) và chỉ có  $Si_3Ti$  bền nhất ở đồng phân dạng tứ diện (3M-2).

- Độ bền cluster  $Si_3M$  biến đổi theo bản chất và cấu hình electron của nguyên tử pha tạp như sau:  $(Sc-V) > (Fe-Ni) > (Cr, Mn, Cu) > Zn$ , cluster pha tạp nguyên tử cùng nhóm có độ bền xấp xỉ nhau. Cluster  $Si_3Ti$  có độ bền cao nhất do tạo thành cấu trúc đặc khít, cấu hình electron bền và bậc liên kết Si-Ti cao nhất.

- Liên kết Si-M là liên kết cộng hóa trị phân cực, được tạo thành nhờ sự xen phủ giữa các AO-3d (M) và các AO-3s, AO-3p của các nguyên tử Si. Có sự chuyển mật độ electron từ AO-4s (M) sang khung silic, mức độ chuyển electron phụ thuộc vào độ âm điện của M. Mật độ electron trên AO-4s của M giảm mạnh, mạnh hơn sự tăng của mật độ AO-3d trên nguyên tử M nhờ sự xen phủ, nên mật độ electron tổng trên nguyên tử M giảm và M mang điện tích dương.

- Phân tích bản chất liên kết Si-Ti trong một số đồng phân của  $Si_3Ti$  cho thấy liên kết này vừa có bản chất của liên kết  $\sigma$  vừa có bản chất của liên kết  $\pi$ . Cụ thể hơn, liên kết Si-Ti trong đồng phân phẳng 3Ti-1-triplet chủ yếu mang bản chất  $\sigma$ , còn trong đồng phân tháp tam giác 3Ti-2-triplet chủ yếu mang bản chất  $\pi$ .

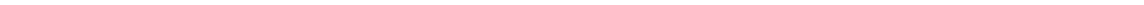
### LỜI CẢM ƠN

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. M. Ashuri, Q. He, L. L. Shaw, *Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter*, *Nanoscale*, 8, 74-103, (2016).
2. C. Xu, T. R. Taylor, G. R. Burton, D. M. Neumark, *Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of silicon cluster anions  $Si_n^-$  ( $n=3-7$ )*, *J. Chem. Phys.*, 108, 2134, (1998).
3. J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, P. Claes, P. Lievens, *Structures of silicon cluster Cations in the gas phase*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1115, (2009).
4. P. Claes, et al., *Structural identification of caged vanadium doped silicon clusters*, *Phys. Rev. Lett.*, 107, 173401, (2011).

5. K. Hiroaki, K. Vijay and K. Yoshiyuki, *Growth, magic behavior and electronic and vibrational properties of Cr-doped Si clusters*, Phys. Rev. B, 70, 245433, (2004).
6. V. T. Ngan, et al., *High magnetic Moments in Manganese – Doped Silicon Clusters*, Chem. Eur. J, 18, 15788-15793, (2012).
7. L. Ma, et al., *Growth behavior and magnetic properties of  $\text{Si}_n\text{Fe}$  clusters*, Phys. Rev. B, 73, 125439, (2006).
8. I. Katakuse, et. al., *Mass distributions of copper, silver and gold clusters and electronic shell structure*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 67, 229, (1985).
9. S. -J. Lu et al., *Structural and Electronic Properties of  $\text{AuSi}_n^-$  ( $n=4-12$ ) Clusters: Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations*, J. Phys. Chem. C, 120, 25628-25637, (2016).
10. K. Koyasu, M. Akutsu, M. Mitsui and A. Nakajima, *Selective Formation of  $\text{MSi}_{16}$  ( $M=\text{Sc, Ti, and V}$ )*, J. Am. Chem. Soc. 127, 4998-4999, (2005).
11. R. Ulises, J. and S. N. Khanna, *Electronic counting rules for the stability of metal-silicon clusters*, Phys. Rev. B, 74, 035435, (2006).
12. N. D. Phi, N. T. Trung, E. Janssens and V. T. Ngan, *Electron counting rules for transition metal-doped  $\text{Si}_{12}$  clusters*, Chem. Phys. Lett., 643, 103-108, (2016).
13. X. Li, Z. Yan, S. Li, *Nature of structure and bonding between transition metal and mixed Si-Ge tetramers: a 20-electron superatom system*, J. Comput. Chem., 37, 2316, (2016).
14. F. Weinhold, G. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, *NBO 5*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, (2004).
15. M. J. Frisch et al, *Gaussian 09 (Revision C.01)*, Gaussian, Inc. Wallingford, CT, (2016).
16. H. -G. Xu, et al., *Structural and bonding properties of  $\text{ScSi}_n^-$  ( $n=2-6$ ) clusters: photoelectron spectroscopy and density functional calculations*, Chin. Phys., 20, 4 043102, (2011).
17. L. Jun, Y. Jucai, X. Zhifei and N. Hongmei, *Study on structures and electronic properties of neutral and anionic  $\text{TiSi}_n^{(0,-1)}$  ( $n=1-8$ ) clusters using  $G4$  theory*, J. Theor. Comput. Chem., 13, 5 1450038, (2014).
18. T. V. Tan, T. Q. Tri, *Quantum chemical study of low-lying electronic states of  $\text{VSi}_3^{-/0}$  clusters and interpretation of anion photoelectron spectrum*, J. Phys. Chem. A, 1-23, (2016).
19. Y. Liu, et al., *The structures and properties of  $\text{FeSi}_n^+/\text{FeSi}_n^0/\text{FeSi}_n^-$  ( $n=1-8$ ) clusters*, Eur. Phys. J., 64, 27-35, (2011).





## CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC ĐIỆN HÓA CÓ CHỨA COBAN CHO QUÁ TRÌNH OXI HÓA GLYXEROL TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

HUỶNH THỊ LAN PHƯƠNG\*, NGUYỄN VĂN LƯỢNG

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

### TÓM TẮT

*Vật liệu điện cực coban và các vật liệu điện cực tổ hợp hai kim loại platin - coban, ba kim loại platin - paladi - coban trên nền glassy cacbon đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa điện hóa. Hình thái học bề mặt và thành phần của vật liệu biến tính và tổ hợp Co, Pt - Co và Pt - Pd - Co/GC được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS). Phương pháp phân cực vòng được sử dụng để khảo sát tính chất điện hóa của các điện cực này. Các kết quả chỉ ra rằng vật liệu tổng hợp ba kim loại thể hiện hiệu suất hoạt động xúc tác điện hóa cao hơn cho quá trình oxy hóa glycerol trong dung dịch kiềm.*

**Từ khóa:** Coban, platin, glycerol.

### ABSTRACT

#### **Synthesis and Characterization of Electrocatalyst Containing Cobalt for Glycerol Oxidation in Alkaline Medium**

*Cobalt, cobalt-platinum bimetallic modified and the trimetallic cobalt-palladium-platinum composites modified were successfully synthesized by electrodeposition method. The formation of cobalt, bimetallic Co-Pt and trimetallic Co-Pd-Pt glassy carbon electrode was surveyed on glassy carbon confirmed by SEM AND EDX. Cyclic voltammetry was used to investigate the catalytic activity of these electrodes. The results showed that the trimetallic composite materials exhibited higher electrochemical catalytic activity performance for glycerol oxidation in alkaline solution.*

**Keywords:** Cobalt, platinum, glycerol.

### 1. Mở đầu

Việc nghiên cứu chế tạo điện cực có hoạt tính xúc tác điện hóa đang thu hút được sự quan tâm của nhiều tác giả khoa học trong nước cũng như trên thế giới bởi những ứng dụng rất hiệu quả của chúng trong một số lĩnh vực như xúc tác, chuyển hóa các hợp chất hữu cơ, chế tạo điện cực cho các nguồn điện, xử lý môi trường.

Platin vẫn được biết đến là kim loại có khả năng xúc tác tốt cho nhiều phản ứng hóa học, đặc biệt là phản ứng oxy hóa ancol. Tuy nhiên, do platin có giá thành cao lại dễ bị ngộ độc bởi các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa ancol [6] cho nên người ta tìm cách thay thế platin bằng cách chế tạo vật liệu biến tính của chúng trên nền chất dẫn điện [8] hoặc chế tạo vật liệu tổ hợp có chứa chúng cùng với các kim loại khác [5, 7, 8]. Sự có mặt thêm của các kim loại trong

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

Ngày nhận bài: 30/7/2018; Ngày nhận đăng: 28/10/2018

mạng tinh thể có thể mang đến cho vật liệu tổ hợp các đặc trưng của từng kim loại cũng như sự cộng hưởng tính chất của chúng để tạo ra loại vật liệu điện cực xúc tác ưu việt hơn. Nhằm tìm ra một vật liệu tổ hợp có được những ưu điểm kể trên, một số nghiên cứu [3, 4] đã đưa Ni vào thành phần kim loại xúc tác, vì vậy Ni được đưa vào các tổ hợp điện cực và thu được kết quả rất khả quan [2]. Nhận thấy Co có nhiều đặc tính giống Ni do vậy trong các nghiên cứu Co đã đưa vào thành phần của điện cực đơn kim loại hoặc tổ hợp để khảo sát. Đây là vật liệu có nhiều tính chất ưu việt hơn hẳn các vật liệu khác nhờ kích thước tinh thể nhỏ - cỡ nanomet, diện tích bề mặt lớn nên dẫn đến một số tính chất khác của vật liệu thay đổi, rất phù hợp với mục tiêu của nghiên cứu. Với mục tiêu chế tạo vật liệu xúc tác có chứa Co với hoạt tính xúc tác cao, vật liệu biến tính Co trên nền chất dẫn điện glassy carbon (GC) và vật liệu biến tính hai, ba kim loại Pt-Co, Pt-Pd-Co trên nền GC đã được chế tạo bằng phương pháp kết tủa điện hóa và nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu thu được trong môi trường kiềm có mặt glycerol.

## **2. Thực nghiệm**

### **2.1. Hóa chất**

Hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm:  $K_2PtCl_4$ ,  $Na_2PdCl_4$  (Aldrich),  $C_3H_5(OH)_3$ , KOH,  $H_2SO_4$  (Merck),  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $H_3BO_3$ , NaCl (loại AR của Trung Quốc).

### **2.2. Phương pháp chuẩn bị điện cực**

Điện cực glassy cacbon của Metrohm với bán kính 1 mm trước khi mạ được mài bằng giấy nhám mịn C-2000 (Nhật Bản). Sau đó được tráng rửa sạch bằng nước cất và được hoạt hóa bằng cách phân cực vòng nhiều chu kỳ trong dung dịch  $H_2SO_4$  1 M tới khi đường phân cực ổn định.

Vật liệu điện cực Co/GC, và các tổ hợp điện cực Co trên GC được chế tạo bằng phương pháp kết tủa điện hóa trên thiết bị Autolab 30 (Hà Lan).

Điện cực glassy cacbon lựa chọn làm điện cực chuẩn được mài bằng giấy nhám mịn C-2000, sau đó tráng rửa sạch bằng nước cất và được mài bóng để tăng khả năng bám dính kim loại trên vật liệu nền. Sau đó tiếp tục được hoạt hóa bằng cách quét CV nhiều vòng trong dung dịch  $H_2SO_4$  1 M tới khi đường phân cực ổn định. Điện cực được đo trong dung dịch KOH 1 M có mặt glycerol 1 M. Các dung dịch được pha bằng nước cất hai lần và được chuẩn bị mới trước mỗi lần đo.

Để chế tạo vật liệu tổ hợp ba kim loại việc chọn thế điện phân cũng dựa trên các tiêu chí đã được đưa ra khi chọn thế điện phân để chế tạo vật liệu tổ hợp hai kim loại đã đưa ra trong các nghiên cứu trước [1].

### **2.3. Phương pháp nghiên cứu**

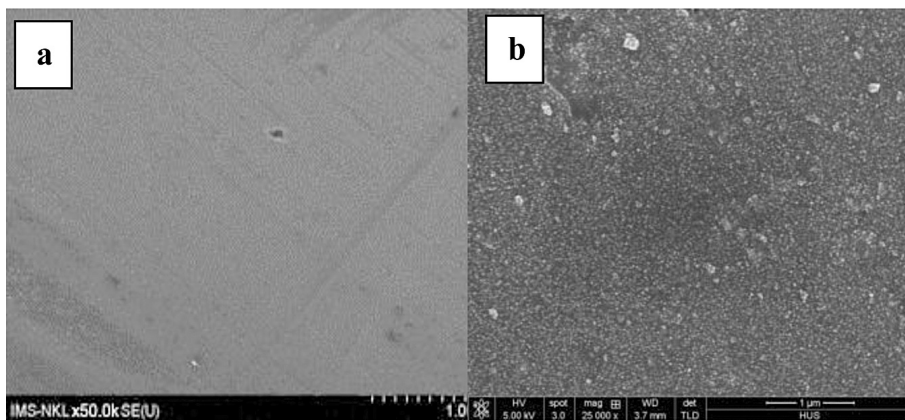
Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị đo điện hóa đa năng AUTOLAB 30 (Hà Lan). Hệ đo gồm ba điện cực: Điện cực bạc clorua được sử dụng làm điện cực so sánh, điện cực platin làm điện cực đối và điện cực làm việc là các điện cực cần khảo sát, khoảng thế quét từ -0,6 đến 0,7 V, tốc độ quét thế 50 mV/s. Ảnh chụp SEM và phân tích tán xạ năng lượng tia X (EDX) được thực hiện trên thiết bị SEM-JEOL-JSM 5410LV (Nhật Bản) tại Bộ môn Vật lý chất rắn - Khoa Vật lý - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Phân tích hình thái học bề mặt điện cực của vật liệu biến tính Co/ GC và các vật liệu điện cực tổ hợp Co trên GC.

Điện cực Co/GC được chế tạo trong điều kiện tĩnh, ở nhiệt độ phòng với giá trị thế điện phân là  $-0,713$  V. Thành phần dung dịch dùng để chế tạo điện cực là dung dịch  $\text{CoSO}_4$  1 M, dung dịch đệm ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), pH: 4 ~ 4,5.

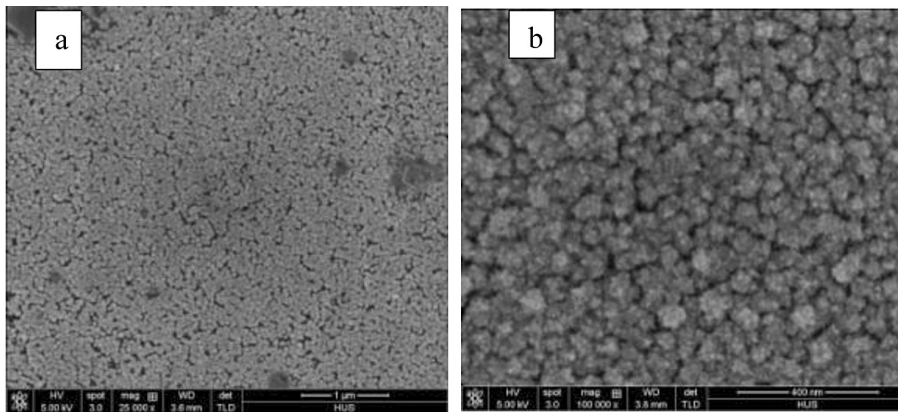
Kết quả ảnh SEM chụp trên bề mặt vật liệu cho thấy bề mặt vật liệu GC khá mịn và nhẵn (hình 1.a), so sánh với bề mặt của vật liệu biến tính Co/GC (hình 1.b) dễ dàng nhận thấy sự thay đổi của hình thái học bề mặt vật liệu sau khi thực hiện kết tủa Co. Kết quả thu được cho thấy sự tồn tại của các hạt Co trên bề mặt vật liệu nền GC. Hình 1.b cho thấy các hạt Co trên lớp phủ có kích thước nhỏ và khá đồng đều. Hình ảnh thu được đã sơ bộ cho phép kết luận đã chế tạo được lớp phủ kim loại trên nền GC bằng phương pháp kết tủa điện hóa.



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu GC (a) và Co/GC (b)

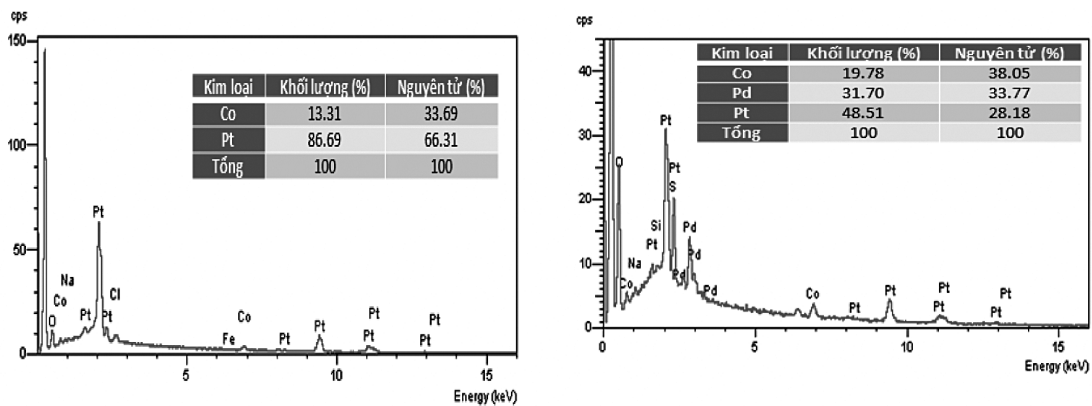
Ứng với những kết quả đã công bố trước [1,2], vật liệu hai kim loại Co-Pt/GC được tổ hợp theo tỉ lệ nồng độ muối trong dung dịch điện li là 60:1 và vật liệu ba kim loại Co-Pd-Pt/GC theo tỉ lệ là 60:1,5:1. Điện cực Co-Pt/GC và Co-Pd-Pt/GC được chế tạo trong điều kiện tĩnh, ở nhiệt độ phòng với giá trị thế điện phân lần lượt là  $-0,21$  và  $-0,18$  V. Thành phần dung dịch dùng để chế tạo điện cực Pt-Co/GC tỉ lệ 1:60 là  $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]/[\text{CoSO}_4] = 1:60$  và điện cực Pt-Pd-Co/GC tỉ lệ 1:1,5:60 là  $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]/[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]/[\text{CoSO}_4] = 1:1,5:60$  trong dung dịch đệm ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), pH: 4 ~ 4,5.

Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại được thể hiện trên hình 2. Kết quả thu được cho thấy bề mặt các vật liệu có sự khác nhau rõ rệt. Kích thước của các vật liệu tổ hợp hai kim loại được chế tạo khá nhỏ, nhỏ hơn vật liệu biến tính một kim loại. Vật liệu điện cực tổ hợp Pt-Co/GC cho lớp phủ tròn, đều, kín bề mặt nền. So sánh ảnh SEM của vật liệu tổ hợp ba kim loại với vật liệu biến tính một kim loại và vật liệu tổ hợp hai kim loại có thể thấy sự ảnh hưởng đáng kể của kim loại thứ ba đến hình thái học bề mặt của vật liệu tổ hợp. Hình ảnh thu được bước đầu cho phép kết luận đã đồng kết tủa nhóm 2, 3 kim loại lên trên nền GC.



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu Co-Pt/GC (a) và Co-Pd-Pt/GC (b)

Sự tồn tại của các kim loại trong thành phần lớp màng mỏng kim loại trên nền GC còn được khẳng định qua kết quả phân tích phổ EDX. Kết quả được biểu diễn trên hình 3.

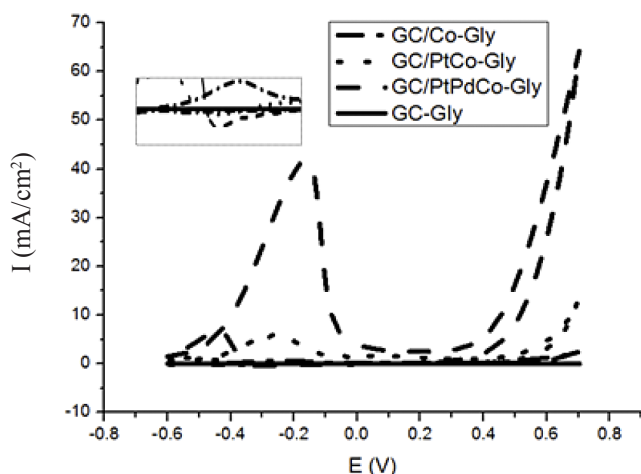


Hình 3. Phổ EDX của vật liệu điện cực Co-Pt/GC (a) và Co-Pd-Pt/GC (b)

Kết quả phân tích EDX (hình 3) cho thấy sự xuất hiện các mức năng lượng đặc trưng cho các kim loại coban, paladi và platin. Tuy nhiên, kết quả thể hiện thành phần kim loại trong vật liệu tổ hợp khác với tỉ lệ nồng độ muối của các kim loại trong thành phần dung dịch mạ (tỉ lệ thành phần dung dịch mạ theo nồng độ lần lượt là 1:60 và 1:1,5:60 đối với mẫu Pt-Co/GC và Pt-Pd-Co/GC). Hàm lượng nguyên tử Pt trong mẫu có phần cao hơn (86,69% theo khối lượng đối với mẫu Pt-Co/GC và 48,51% theo khối lượng đối với mẫu Pt-Pd-Co/GC) so với Pd (chỉ 31,70% theo khối lượng đối trong mẫu ba kim loại) và Co (lần lượt là 13,31 và 19,78% theo khối lượng), điều này có thể được giải thích là do giá trị thế phóng điện của quá trình chế tạo vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại có phần ưu tiên hơn cho quá trình kết tủa Pt với mục đích sử dụng dung dịch mạ với nồng độ muối  $[PtCl_4]^{2-}$  không lớn.

### 3.2. Đánh giá khả năng xúc tác điện hóa và độ bền hoạt động của vật liệu điện cực cho quá trình oxi hóa glycerol trong môi trường kiềm

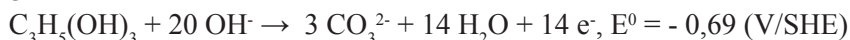
Hoạt tính xúc tác điện hóa của vật liệu Co/GC, Co-Pt/GC, Co-Pd-Pt/GC được khảo sát tại nhiệt độ phòng bằng phương pháp phân cực vòng trong môi trường KOH 1 M có mặt của glycerol với nồng độ 1 M (hình 4).



**Hình 4.** Đường phân cực vòng của các điện cực trong môi trường KOH 1 M và glycerol 1 M ( $v = 50$  mV/s)

Từ hình 4 dễ dàng nhận thấy, điện cực nền GC không thể hiện khả năng xúc tác điện hóa cho quá trình oxy hóa điện hóa glycerol (không thấy xuất hiện pic oxy hóa ( $i \sim 0,00$  mV/cm<sup>2</sup>) trong quá trình phân cực anot). Hình dạng của đường phân cực vòng Co/GC thu được khác với đường phân cực vòng của GC (tại giá trị thế  $E = -0,30$  V có pic  $i \sim 0,50$  mV/cm<sup>2</sup>), một lần nữa chứng tỏ sự có mặt của Co trên nền GC.

Về mặt lý thuyết quá trình oxy hóa hoàn toàn glycerol trong môi trường kiềm xảy ra theo phương trình [2]:

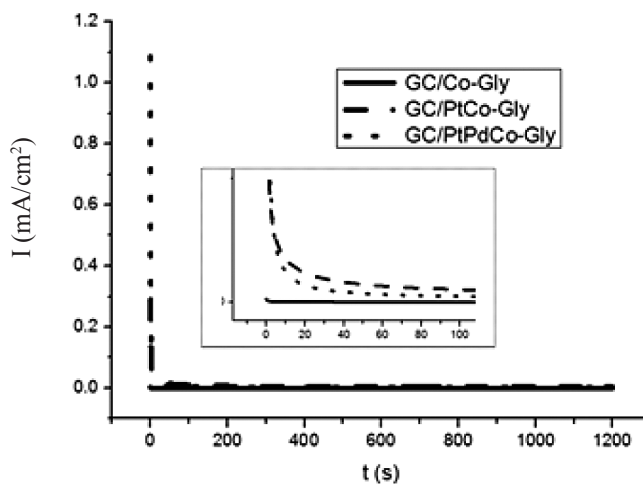


Những kết quả trên cho thấy, vật liệu Co/GC đã thể hiện hoạt tính xúc tác điện hóa cho quá trình oxy hóa glycerol trong môi trường kiềm. Tuy nhiên, khả năng xúc tác của loại vật liệu này còn kém khi so sánh với vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại Co trên nền GC. Từ hình 4 cho thấy tại pic anot đầu tiên đặc trưng của điện cực tổ hợp ba kim loại Pt-Pd-Co/GC (tại giá trị thế  $E = -0,15$  V có pic oxy hóa với giá trị mật độ dòng  $i \sim 45,00$  mV/cm<sup>2</sup>) cho mật độ dòng cao hơn so với các điện cực tổ hợp Pt-Co/GC (tại giá trị thế  $E = -0,25$  V có pic  $i \sim 7,00$  mV/cm<sup>2</sup>) và điện cực Co/GC. Quá trình oxy hóa glycerol bắt đầu xảy ra ở giá trị thế là  $-0,5$  V, pic oxy hóa tại giá trị thế  $-0,1$  V đặc trưng cho vật liệu tổ hợp chứa đồng thời Pt và Pd [2], pic ở giá trị thế  $0,6$  V đặc trưng cho khả năng oxy hóa glycerol trên xúc tác Co và Pd. So sánh chiều cao pic oxy hóa ứng với pic oxy hóa 1 của vật liệu Pt-Co/GC và của vật liệu tổ hợp Pt-Pd-Co/GC có thể kết luận vật liệu tổ hợp ba kim loại mặc dù có tỉ lệ thành phần kim loại quý thấp hơn, nhưng lại có hoạt tính cho quá trình oxy hóa điện hóa cao hơn. Kết quả thu được phù hợp với kết quả phân tích hình thái học bề mặt của vật liệu (độ xen phủ bề mặt của vật liệu 3 kim loại cao hơn so với vật liệu hai kim loại). Ngoài ra, như chúng ta biết Pt có khả năng xúc tác để hydro hóa vượt trội nhưng lại dễ bị mất hoạt tính xúc tác bởi các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa. Trong khi đó, Pd có khả năng hấp phụ OH<sup>-</sup> cao mà hoạt tính không bị ảnh hưởng bởi các sản phẩm trung gian [1]. Bên cạnh đó, sự có mặt của Pd, Pt trong thành phần điện cực tổ hợp còn làm giảm sự ngộ độc trên xúc tác nhờ sự thay thế các vị trí của Pt trong nút mạng tinh thể, do đó làm thay đổi thành phần của các phần tử hấp phụ. Và sự có

mặt kim loại Co trong thành phần mạ thể hiện vai trò xúc tác điện hóa cao trong môi trường kiềm và sự có mặt của Co trong thành phần vật liệu có thể làm tăng khả năng dẫn điện của hệ. Vì vậy, quá trình oxi hóa diễn ra với mức độ sâu hơn. Do đó, sự có mặt đồng thời của ba kim loại trong thành phần điện cực tổ hợp có thể mang đến sự cộng hưởng các yếu tố làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu so với hệ biến tính 1 kim loại hay hệ tổ hợp 2 kim loại.

Giá trị của vật liệu xúc tác điện hóa được xác định bởi khả năng xúc tác và độ bền hoạt động của vật liệu. Vì vậy, ngoài việc khảo sát hoạt tính xúc tác cần đánh giá độ bền, độ ổn định của chúng. Độ bền hoạt động của các vật liệu biến tính và vật liệu tổ hợp được đo bằng phép đo dòng - thời gian và quét phân cực nhiều vòng điện cực tổ hợp trong môi trường KOH 1 M có mặt của glycerol 1 M.

Phép đo dòng - thời gian được đo tại thế cố định (thế đỉnh pic anot trên đường phân cực vòng của các điện cực biến tính), trong khoảng thời gian  $t = 1200s$ . Kết quả đường cong dòng - thời gian của các vật liệu biến tính một kim loại và vật liệu tổ hợp hai, ba kim loại có mặt Co trên nền GC được biểu diễn trên hình 5.



**Hình 5.** Đường cong dòng - thời gian của các vật liệu Co/GC, Pt-Co/GC và Pt-Pd-Co/GC trong dung dịch KOH 1 M có mặt glycerol 1 M ( $v = 50 mV/s$ )

Từ hình 5 dễ dàng nhận thấy, các vật liệu điện cực có mật độ dòng suy giảm rõ rệt trong khoảng thời gian rất ngắn (60s đầu). Nguyên nhân dòng giảm đột ngột là do sự hình thành các hợp chất trung gian trong phản ứng oxi hóa điện hóa glycerol. Sự hấp phụ các sản phẩm trung gian như  $CO_{hp}$ ,  $RCHO_{hp}$  lên bề mặt điện cực làm khóa tâm xúc tác, ngăn cản phản ứng oxi hóa glycerol [9]. Tuy nhiên, điều đáng chú ý là sau khoảng thời gian sụt dòng, nhìn chung, giá trị mật độ dòng của các vật liệu đều ổn định.

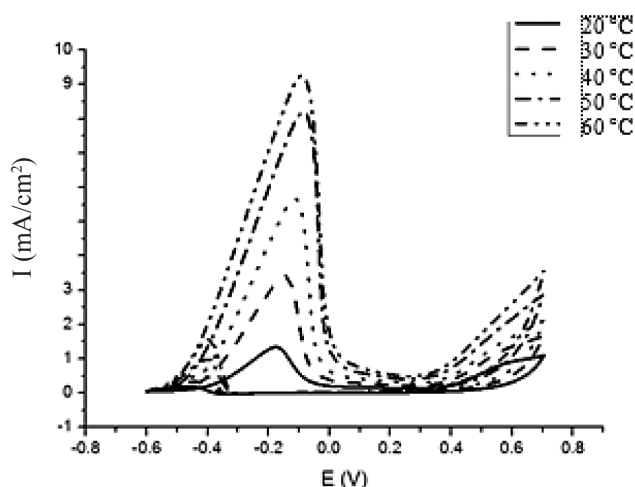
Từ các kết quả ở trên, cho thấy vật liệu tổ hợp ba kim loại Pt - Pd - Co/GC có hoạt tính xúc tác điện hóa cho quá trình oxi hóa glycerol trong môi trường kiềm tốt hơn với pic oxi hóa có giá trị mật độ dòng cao ( $i \sim 45,00 mV/cm^2$ ), đồng thời, trong thời gian khảo sát (1200 s), vật liệu tổ hợp ba kim loại có độ bền chống ngộ độc cao hơn so với vật liệu biến tính một kim loại và vật liệu

tổ hợp hai kim loại. Vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu những yếu tố ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác, độ bền và quá trình oxi hóa glycerol trong môi trường kiềm trên hệ vật liệu tổ hợp ba kim loại Pt-Pd-Co/GC với tỉ lệ 1:1,5:60.

### 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hoạt tính xúc tác của vật liệu điện cực Pt-Pd-Co/GC.

Hình 6 thể hiện đường phân cực vòng của điện cực Pt-Pd-Co (tỉ lệ 1:1,5:60) tại các nhiệt độ khác nhau (từ 20 – 60°C).

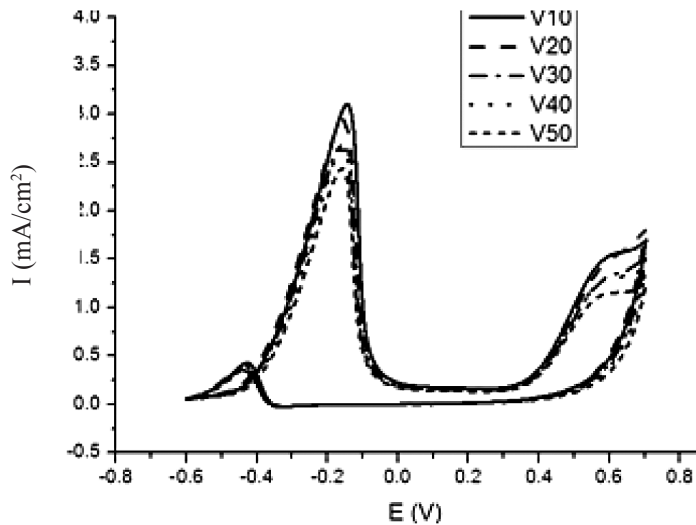
Kết quả thu được khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hoạt tính xúc tác của vật liệu (hình 6) cho thấy, khi nhiệt độ tăng, mật độ dòng cũng tăng và thế dịch chuyển dần về phía dương. Điều này có thể giải thích là: nhiệt độ tăng làm khả năng dẫn điện của các ion OH<sup>-</sup> tăng dẫn đến tăng quá trình chuyển chất. Đồng thời tăng nhiệt độ, động học phản ứng diễn ra nhanh hơn, liên kết C-C dễ dàng bị bẻ gãy, quá trình khuếch tán glycerol đến bề mặt điện cực dễ dàng hơn. Từ các đường phân cực vòng trên, ta thấy điện cực tổ hợp 3 kim loại Pt-Pd-Co/GC (tỉ lệ 1:1,5:60) có thể hoạt động ổn định trong vùng nhiệt độ khảo sát (từ 20 – 60°C).



**Hình 6.** Đường phân cực vòng của điện cực Pt-Pd-Co/GC (tỉ lệ 1:1,5:60) tại các nhiệt độ khác nhau trong dung dịch KOH 1M có mặt glycerol 1M ( $v = 50$  mV/s)

### 3.4. Khảo sát ảnh hưởng của số vòng quét thế tới hoạt tính xúc tác của vật liệu điện cực Pt-Pd-Co/GC.

Sự ổn định xúc tác còn được khảo sát bằng phép đo phân cực vòng nhiều chu kì trong dung dịch kiềm có chứa glycerol. Kết quả được biểu diễn trên hình 7.



**Hình 7.** Đường cong phân cực vòng của điện cực Pt-Pd-Co/GC trong môi trường KOH 1 M + glycerol 1 M sau 50 vòng phân cực ( $v = 50 \text{ mV/s}$ )

Kết quả đường quét phân cực nhiều vòng của điện cực tổng hợp Pt-Pd-Co/GC thu được cho thấy, sau 50 vòng phân cực thì các đường cong gần như không thay đổi so với những vòng phân cực đầu (hình 7).

#### 4. Kết luận

Bằng phương pháp kết tủa điện hóa đã chế tạo được vật liệu Co/GC và tổ hợp Co-Pt/GC, Co-Pd-Pt/GC có hoạt tính xúc tác cho quá trình oxi hóa điện hóa glycerol trong môi trường kiềm. So sánh kết quả thu được cho thấy hoạt tính xúc tác và độ bền chịu ngộ độc của vật liệu được sắp xếp theo chiều tăng dần Co/GC < Co-Pt/GC < Co-Pd-Pt/GC.

#### LỜI CẢM ƠN

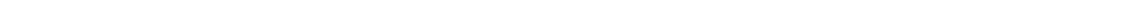
Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp Trường của Đại học Quy Nhơn, mã số T2017.509.12.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Thúc, Nguyễn Xuân Hoàn, Nguyễn Sáu Quyền, Huỳnh Thị Lan Phương, Nguyễn Thị Cẩm Hà, *Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất của xúc tác điện hóa có chứa paladi cho quá trình oxi hóa glycerol trong môi trường kiềm*, Tạp chí Hóa học, T.53 (4E1), 92-97, (2015).
2. Huỳnh Thị Lan Phương, Bùi Đình Anh, Nguyễn Văn Thúc, Nguyễn Xuân Hoàn, Nguyễn Thị Cẩm Hà, *Study on electro-oxidation of glycerol in alkaline medium using trimetallic Pt-Pd-Ni composite electrode prepared on glassy carbon*, Vietnam journal of Science and Technology 55(5B), p. 126-131, (2017).



3. M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, *Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium*, Appl Electrochem 42, p. 819-826, (2012).
4. K. Suresh Kumar, Prathap Haridoss, S. K. Seshadri, *Synthesis and characterization of electrodeposited Ni-Pd alloy electrodes for methanol oxidation*, Surface and Coatings Technology 202(9), p. 1764-1770, (2008).
5. A. Nirmala Grace, K. Pandian, *Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes - A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol*, Electrochemistry Communications 8(8), p. 1340-1348, (2006).
6. Tatyana V. Reshетенko, Keith Bethune, Miguel A. Rubio, Richard Rocheleau, *Study of low concentration CO poisoning of Pt anode in a proton exchange membrane fuel cell using spatial electrochemical impedance spectroscopy*, Journal of Power Sources 269, p. 344-362, (2014).
7. Mário Simões, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, *Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration*, Applied Catalysis B: Environmental 93(3-4), p. 354-362, (2010).
8. Adonisi Thobeka, *Electrochemical characterization of platinum based catalysts for fuel cell applications*, Magister Scientiae, Department of Chemistry, University of the Western Cape, (2012).
9. Li F., Guo Y., Yan J., Wang W., Gao J., *Excellent electrocatalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets prepared by a direct redox reaction between  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  and graphene oxide*, Carbon, 67, p. 617-626, (2013).



## NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT VÀ THĂM DÒ HOẠT TÍNH KHÁNG UNG THƯ CỦA PHỨC PLATIN(II) CHỨA ETYLEUGENOXYAXETAT VÀ 8-HYDROXYQUINOLIN

NGUYỄN TẠ NGUYỆT NỮ<sup>1</sup>, PHAN ĐẶNG CẨM TÚ<sup>1</sup>, NGUYỄN THỊ THANH CHỈ,  
NGUYỄN TIỀN TRUNG<sup>1,2</sup>, TRƯƠNG THỊ CẨM MAI<sup>2,\*</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

Nghiên cứu lý thuyết tương tác giữa  $[PtCl_3(Eteug)]$  và 8-hydroxyquinolin tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ, thu được 6 cấu trúc bền. Biến thiên enthalpy và biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các phản ứng tạo phức trong khoảng 36,28 - 113,19 kcal.mol<sup>-1</sup> và 43,05 - 113,03 kcal.mol<sup>-1</sup>. Kết quả phân tích AIM cho thấy độ bền của phức được quyết định chủ yếu bởi tương tác Pt··N, Pt··O cùng với sự hỗ trợ của liên kết hydro O-H··Cl, C-H··O, C-H··Cl. Bên cạnh đó, phức Pt(II) chứa etyleugenoxaxetat và 8-hydroxyquinolin được tổng hợp và phân tích cấu trúc dựa vào các phổ IR, <sup>1</sup>H NMR, NOESY. Đáng chú ý, các dữ liệu phổ đo được phù hợp với kết quả tính toán tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ. Phức  $[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]$  có hoạt tính kháng ung thư trên 3 dòng tế bào ung thư ở người là KB, LU và MCF-7 với giá trị IC<sub>50</sub> (μg) đều nhỏ tương ứng là 0,27, 0,34 và 0,32 μg/ml.

**Từ khóa:** Phức Pt(II), etyleugenoxaxetat, 8-hydroxyquinolin.

### ABSTRACT

#### A Theoretical Study on Structure, Stability and Biological Activity of Platinum(II) Complexes Containing Etyluegenoxacetate and 8-Hydroxyquinoline

Six stable structures are found of the interaction between  $[PtCl_3(Eteug)]$  and 8-hydroxyquinoline at B3LYP/LanL2DZ level of theory. Variations of enthalpy and Gibbs free energies of reactions forming complexes are in the range of 36.28-113.19 kcal.mol<sup>-1</sup> and 43.05-113.03 kcal.mol<sup>-1</sup>. The AIM results indicate that the stability of complexes is mainly determined by the Pt··N, Pt··O interactions with an additional complementary of O-H··Cl, C-H··O, C-H··Cl hydrogen bonds. Besides, Pt(II) complexes containing etyleugenoxacetate and 8-hydroxyquinoline are synthesized and characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, NOESY spectra. It is remarkable that data from experimental spectra are well matched with the results of the calculations using the B3LYP/LanL2DZ level of theory.  $[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]$  shows a potential anti-cancer cytotoxicity on three the human cancer cells KB, LU and MCF-7 with small IC<sub>50</sub> values of 0.27, 0.34 and 0.32 μg/ml, respectively.

**Keywords:** Pt(II) complexes, etyleugenoxacetate, 8-hydroxyquinoline.

#### 1. Giới thiệu

Ung thư là một trong những căn bệnh nguy hiểm gây tử vong cao ở người. Ngay từ những

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

Ngày nhận bài: 16/8/2018; Ngày nhận đăng: 30/9/2018

năm 60 của thế kỷ XIX, các nhà khoa học đã quan tâm nghiên cứu để tìm ra những loại thuốc chữa căn bệnh này. Các thể hệ thuốc kháng ung thư của phức Pt(II) đã được nghiên cứu và sử dụng như *cisplatin*, *cacboplatin*, *oxaliplatin* [1], [6]. Tuy nhiên, các thể hệ thuốc này chỉ có hoạt tính chống ung thư cao đối với một số dòng tế bào, đồng thời lại dễ gây tổn thương nghiêm trọng đối với một số bộ phận như thận, thính giác, tủy xương, gây mất nước...[1]. Do đó việc nghiên cứu các dẫn xuất của phức Pt(II) có khả năng giảm độc tính, ít tác dụng phụ và kháng được nhiều dòng tế bào ung thư hơn đang là vấn đề thu hút nhiều nhóm nghiên cứu về hóa học, dược học, sinh - y học [2], [3]. Bên cạnh các phức Pt(II) tương tự như *cisplatin*, các phức chất Pt(II) chứa arylolefin thiên nhiên như safron, eugenol và một số dẫn xuất của eugenol như ankyleugenoxaxetat (ankyl là methyl, ethyl, propyl) đã được tổng hợp và thử nghiệm hoạt tính kháng ung thư và cho hiệu quả khả quan đối với các dòng tế bào ung thư gan Hep-G2 và RD [4], [5]. Tuy nhiên cấu trúc không gian, bản chất và vai trò của các tương tác hình thành trong phức không thể được xác định bởi phương pháp X-ray đơn tinh thể và các tính chất vật lí của phức. Bên cạnh đó các nghiên cứu có sự kết hợp giữa lý thuyết, thực nghiệm và hoạt tính sinh học của phức Pt(II) chưa được nghiên cứu nhiều. Từ những lý do trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu phức [PtCl(Eteug)(8-HOQ)] thông qua các dữ liệu thu được từ thực nghiệm và phương pháp hóa học tính toán. Trong công trình này, phức [PtCl(Eteug)(8-HOQ)] được tổng hợp lại theo nghiên cứu của Chi và cộng sự [6] nhằm thử hoạt tính sinh học trên 3 dòng tế bào mới, đồng thời khảo sát tương tác giữa [PtCl<sub>3</sub>(Eteug)]<sup>-</sup> và 8-hydroxyquinolin (8-HOQ) bằng phương pháp hóa học tính toán. Từ đó cấu trúc hình học, bản chất và vai trò của các tương tác hình thành ảnh hưởng đến độ bền của phức được xác định. Các kết quả tính toán được so sánh với dữ liệu phân tích phổ IR, <sup>1</sup>H NMR, NOESY từ thực nghiệm. Sản phẩm tổng hợp phức [PtCl(Eteug)(8-HOQ)] được thăm dò hoạt tính kháng ung thư trên một số dòng tế bào mới.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Phương pháp tính toán

Các tính toán cho hệ nghiên cứu này được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 (phiên bản A.01) [7] trong khuôn khổ thuyết phiếm hàm mật độ DFT [8], [9]. Các phức được tối ưu ở mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ [10]. Để nghiên cứu độ bền các phức, chúng tôi tiến hành tính các thông số nhiệt động: biến thiên enthalpy ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) và biến thiên năng lượng tự do Gibbs ( $\Delta G_{298}^{\circ}$ ) cho các phản ứng tạo phức theo công thức sau:

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

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

Để tìm hiểu bản chất các tương tác hình thành, phân tích AIM được tiến hành ở cùng mức lý thuyết. Hình học topo của các phức bền 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 điểm tới hạn liên kết (BCP) được tính bằng phần mềm AIM 2000 [11], [12]. Phổ IR của phức chất thu được từ phương pháp hóa học tính toán được nghiên cứu và so sánh với kết quả thực nghiệm.

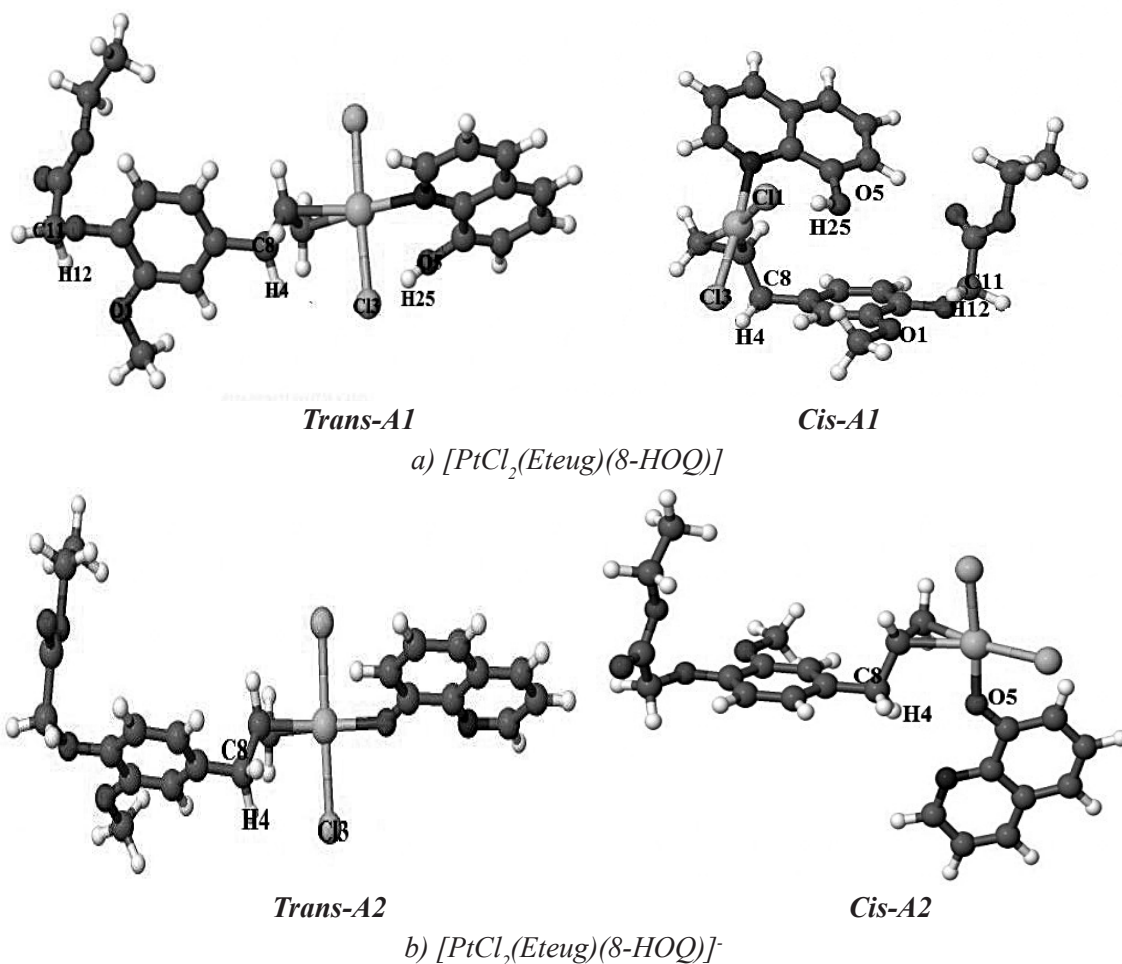
## 2.2. Thực nghiệm

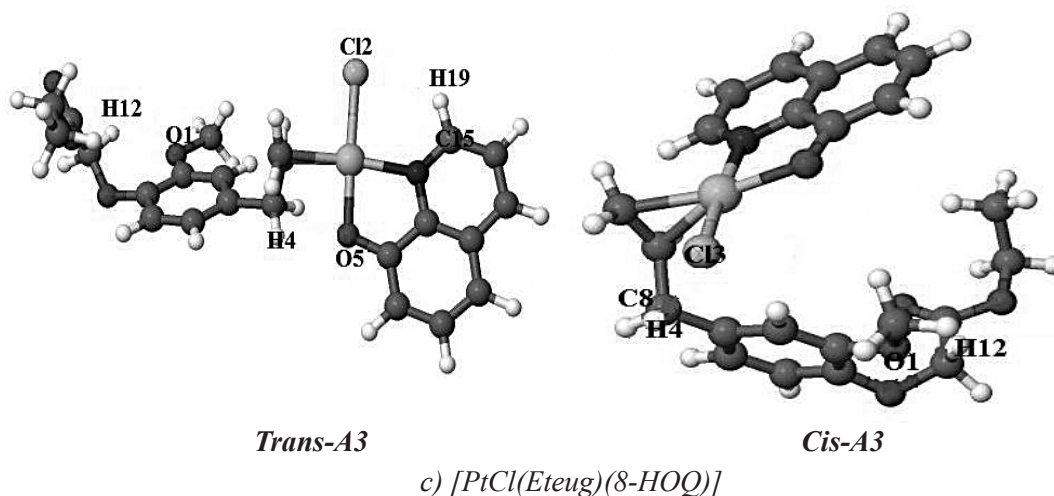
Phức  $[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]$  được tổng hợp lại dựa theo quy trình của Chi và cộng sự [6] để nghiên cứu cấu trúc dựa vào các dữ liệu phổ và thử hoạt tính sinh học trên 3 dòng tế bào mới KB, LU, MCF-7 mà nghiên cứu trước đó chưa thực hiện. Phổ IR thực nghiệm của phức chất nghiên cứu được đo bằng kỹ thuật 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. Hoạt tính sinh học của phức chất được thử nghiệm tại Phòng thử nghiệm hoạt tính sinh học-Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên trên các dòng tế bào ung thư: KB - ung thư biểu mô, LU - ung thư phổi và MCF-7 - ung thư vú.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Nghiên cứu tính toán về cấu trúc, độ bền và bản chất tương tác giữa $[PtCl_2(Eteug)]^-$ và 8-hydroxyquinolin

Tối ưu hóa hình học của tương tác giữa  $[PtCl_2(Eteug)]^-$  và 8-HOQ tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ thu được 6 cấu trúc bền được kí hiệu X-An, với X=*Trans*, *Cis*; n = 1, 2, 3 là số thứ tự các đồng phân. Hình 1 trình bày cấu trúc hình học bền của các phức.





**Hình 1.** Cấu trúc hình học bền của các phức tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ

Dựa vào Hình 1 cho thấy, Pt phối trí với 8-HOQ qua hai trung tâm phản ứng là N và O vì trên các nguyên tử này có cặp electron tự do. Trong đó, phối tử 8-HOQ ở vị trí *cis* hoặc *trans* so với nhánh allyl của phối tử eteug. Khi Pt(II) phối trí với 8-HOQ tại nguyên tử N hoặc O và thay thế 1 nguyên tử Cl trong  $[PtCl_3(Eteug)]$ , thu được các phức ***Trans-A1***, ***Cis-A1***, ***Trans-A2*** và ***Cis-A2*** tương ứng. Khi Pt(II) phối trí với 8-HOQ qua cả N và O, thay thế cả hai nguyên tử Cl, chúng tôi thu được hai phức ***Trans-A3*** và ***Cis-A3***.

Để khảo sát khả năng phản ứng giữa  $[PtCl_3(Eteug)]^-$  và 8-HOQ, biến thiên enthalpy và năng lượng tự do Gibbs được tính ở pha khí tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ (liệt kê ở Bảng 1).

**Bảng 1.** Biến thiên enthalpy ( $\Delta H_{298}^\circ$ ) và năng lượng tự do Gibbs ( $\Delta G_{298}^\circ$ ) ( $kcal.mol^{-1}$ ) tại B3LYP/LanL2DZ

Phức	$\Delta H_{298}^\circ$	$\Delta G_{298}^\circ$	Phức	$\Delta H_{298}^\circ$	$\Delta G_{298}^\circ$
<b><i>Trans-A1</i></b>	38,56	43,16	<b><i>Cis-A2</i></b>	113,19	113,03
<b><i>Cis-A1</i></b>	36,28	43,91	<b><i>Trans-A3</i></b>	50,49	43,05
<b><i>Trans-A2</i></b>	112,81	112,18	<b><i>Cis-A3</i></b>	55,19	51,09

Kết quả cho thấy khi thay thế một nguyên tử Cl ở vị trí *trans* hoặc *cis* bởi nguyên tử N của 8-HOQ, phản ứng tạo phức ***Trans-A1*** và ***Cis-A1*** có biến thiên enthalpy là thấp nhất so với các quá trình còn lại. Trong đó, ***Cis-A1*** có  $\Delta H_{298}^\circ$  nhỏ hơn ***Trans-A1*** khoảng 2,28  $kcal.mol^{-1}$ . Tuy nhiên biến thiên năng lượng tự do Gibbs của ***Cis-A1*** cao hơn ***Trans-A1*** một ít, điều này phù hợp với ảnh hưởng của hiệu ứng *trans* trong phức chất vuông phẳng [13]. Mặt khác, các thông số nhiệt động  $\Delta H_{298}^\circ$  và  $\Delta G_{298}^\circ$  của phản ứng tạo ***Trans-A2*** và ***Cis-A2*** nằm trong khoảng 112,81 - 113,19  $kcal.mol^{-1}$  và 112,18 - 113,03  $kcal.mol^{-1}$  tương ứng, lớn hơn nhiều so với các hướng còn lại. Như vậy, Pt ưu tiên phối trí với nguyên tử N hơn so với nguyên tử O của 8-HOQ. Khi Pt phối trí với cả N và O của 8-HOQ thay thế hai nguyên tử Cl, biến thiên enthalpy của phản ứng tạo phức ***Trans-A3*** là 50,49  $kcal.mol^{-1}$ , lớn hơn so với các phản ứng tạo ***Trans-A1*** và ***Cis-A1*** khoảng

11-14 kcal.mol<sup>-1</sup>. Trong khi đó biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng tạo phức **Trans-A3** thấp hơn so với **Trans-A1** và **Cis-A1** khoảng 0,75 - 0,86 kcal.mol<sup>-1</sup>. Điều này có thể giải thích dựa vào hiệu ứng chelat đối với phức **Trans-A3**. Từ kết quả Bảng 3.1, có thể dự đoán phản ứng giữa [PtCl<sub>3</sub>(Eteug)] và 8-HOQ xảy ra theo nhiều giai đoạn. Trong đó, hướng Pt(II) phối trí với 8-HOQ qua cả 2 nguyên tử N và O thuận lợi hơn so với các hướng Pt(II) chỉ phối trí qua nguyên tử N (có năng lượng xấp xỉ) hoặc nguyên tử O của 8-HOQ. Ngoài ra, 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 8-HOQ trong phức Pt(II) ở pha khí không thuận lợi về mặt nhiệt động.

Để chứng minh rõ hơn sự có mặt và vai trò của các tương tác làm bền trong phức, phân tích AIM được thực hiện ở cùng mức lý thuyết cho tất cả các phức. Kết quả cho thấy có sự tồn tại các điểm tới hạn liên kết (BCP) giữa các tiếp xúc, chứng tỏ đã xảy ra tương tác giữa phức Pt(II) với 8-HOQ. Khi phân tích AIM, nhìn chung mật độ electron ( $\rho(r)$ ) của tương tác Pt...X (X=N, O) và liên kết hydro O-H...Cl nằm trong khoảng 0,0989-0,1104 au và 0,0270-0,0275 au tương ứng. Bên cạnh đó giá trị  $\nabla^2\rho(r)$  tại BCP của những tương tác này trong các phức đều dương, đồng thời  $H(r)$  lại âm nhẹ. Điều đó chứng tỏ tương tác Pt...X và liên kết hydro O-H...Cl trong các phức tạo thành thuộc loại tương tác yếu có một phần bản chất cộng hóa trị [12]. Ngoài ra, kết quả phân tích còn xuất hiện các liên kết hydro C-H...O, C-H...Cl với giá trị  $\rho(r)$  nằm trong khoảng 0,0078 - 0,0192 au,  $\nabla^2(\rho(r)) > 0$  và  $H(r) > 0$  nên các liên kết hydro này thuộc loại tương tác yếu không cộng hóa trị [12]. Tuy nhiên giá trị  $\rho(r)$  tại BCP của các liên kết hydro nằm trong khoảng 0,0078 - 0,0275 au bé hơn nhiều so với tương tác Pt...X (X=N, O) nằm trong khoảng 0,0989-0,1104 au, chứng tỏ độ bền của các phức được quyết định chủ yếu bởi tương tác Pt...N, Pt...O và các liên kết hydro O-H...Cl, C-H...O và C-H...Cl đóng vai trò hỗ trợ.

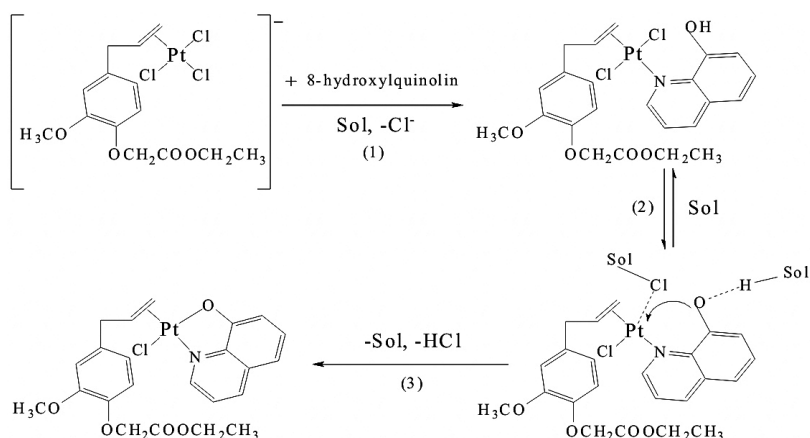
**Bảng 2.** Mật độ electron ( $\rho(r)$ ) (au), Laplacian ( $\nabla^2\rho(r)$ ) (au),  $H(r)$  (au) tại các BCP, độ dài ( $r$ , Å) của liên kết hình thành

Phức	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$r$
<b>Trans-A1</b>	Pt...N	0,1000	0,3771	-0,0255	2,11
	O5-H25...Cl3	0,0275	0,0714	-0,0013	2,17
	C11-H12...O1	0,0172	0,0784	0,0030	2,20
	C8-H4...Cl3	0,0087	0,0311	0,0013	2,83
<b>Cis-A1</b>	Pt...N	0,1029	0,3995	-0,0262	2,09
	O5-H25...Cl1	0,0270	0,0677	-0,0013	2,19
	C11-H12...O1	0,0192	0,0855	0,0028	2,15
	C8-H4...Cl3	0,0096	0,0336	0,0013	2,78
<b>Trans-A2</b>	Pt...O	0,1030	0,4625	-0,0218	2,09
	C8-H4...Cl3	0,0109	0,0374	0,0014	2,69
<b>Cis-A2</b>	Pt...O	0,0989	0,5333	-0,0178	2,08
	C8-H4...O5	0,0101	0,0497	0,0027	2,74

<b>Trans-A3</b>	Pt...N	0,1104	0,4153	-0,0302	2,06
	Pt...O	0,1015	0,4406	-0,0220	2,05
	C11-H12...O1	0,0170	0,0775	0,0030	2,20
	C15-H19...Cl2	0,0105	0,0370	0,0014	2,70
	C8-H4...O5	0,0078	0,0373	0,0022	2,57
<b>Cis-A3</b>	Pt...N	0,1104	0,4240	-0,0296	2,06
	Pt...O	0,1032	0,4489	-0,0232	2,05
	C11-H12...O1	0,0180	0,0805	0,0029	2,18
	C8-H4...Cl3	0,0099	0,0344	0,0014	2,77

Các số liệu Bảng 2 cho thấy giá trị  $\rho(r)$  tại BCP của tương tác Pt...N của phức **Cis-A1** (0,1029 au) lớn hơn so với **Trans-A1** (0,1000 au). Đối với hai phức **Trans-A2** và **Cis-A2**, giá trị  $\rho(r)$  tại tương tác Pt...O của phức **Trans-A2** (0,1030 au) lớn hơn so với phức **Cis-A2** (0,0989 au) chứng tỏ **Cis-A1** bền hơn **Trans-A1** và **Trans-A2** bền hơn **Cis-A2**, điều này phù hợp với kết quả phân tích năng lượng. Ở hai phức **Trans-A3** và **Cis-A3** ta thấy, các giá trị  $(r)$  tại các tương tác Pt...N (0,1104 au) và Pt...O (0,1015 - 0,1032 au) đều lớn hơn so với các phức **Trans-A1**, **Cis-A1**, **Trans-A2** và **Cis-A2**. Kết quả trên phù hợp với độ dài liên kết trong hai phức **Trans-A3** và **Cis-A3**, độ dài liên kết Pt-N ngắn hơn so với **Trans-A1** và **Cis-A1** (2,06 (Å) so với 2,11 (Å) và 2,09 (Å), tương ứng), độ dài liên kết Pt-O của **Trans-A3** và **Cis-A3** ngắn hơn so với **Trans-A2** và **Cis-A2** (2,05 (Å) so với 2,09 (Å) và 2,08 (Å), tương ứng). Vậy có thể kết luận rằng khi Pt(II) phối trí với 8-HOQ qua cả 2 vị trí N và O tạo hai phức **Trans-A3** và **Cis-A3**, các tương tác hình thành trong phức bền hơn so với các tương tác trong các phức còn lại và hiệu ứng chelat đóng vai trò quan trọng đối với việc làm bền phức. Trong đó phức chất bền nhất là **Trans-A3** khi Pt(II) phối trí qua cả N, O của 8-HOQ và nguyên tử N nằm ở vị trí *trans* so với nhánh allyl. Như vậy yếu tố quyết định sản phẩm chính của phản ứng giữa  $[PtCl_3(Eteug)]^-$  và 8-HOQ có thể là hiệu ứng *trans*, hiệu ứng chelat, dung môi, các yếu tố động học và điều kiện phản ứng.

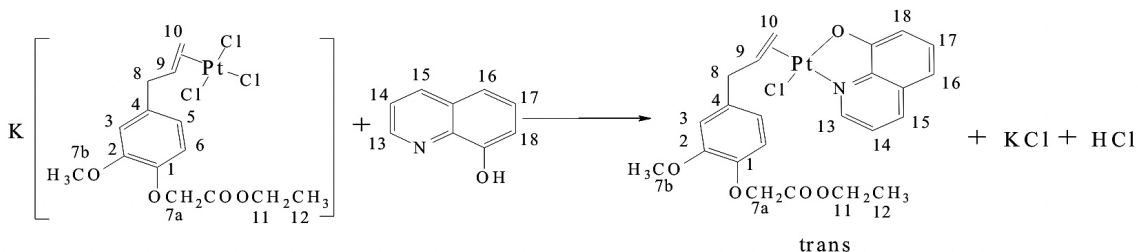
Từ những lập luận trên, chúng tôi dự đoán các giai đoạn tạo phức khi xảy ra tương tác giữa  $[PtCl_3(Eteug)]^-$  với 8-HOQ:





Giai đoạn đầu tiên của tương tác giữa  $[PtCl_3(Eteug)]^-$  và 8-HOQ là Pt(II) phối trí với nguyên tử N trong 8-HOQ và tách ion  $Cl^-$ , tạo thành phức **Trans-A1** hoặc **Cis-A1**. Sau đó phối tử Cl tương tác với nguyên tử H của nhóm hydroxyl sẽ bị tách ra dưới sự solvat hóa của dung môi, tạo thành HCl và các sản phẩm **Trans-A3** hoặc **Cis-A3** có cấu trúc vòng 5 cạnh bên, trong đó phức **Trans-A3** là sản phẩm bền nhất.

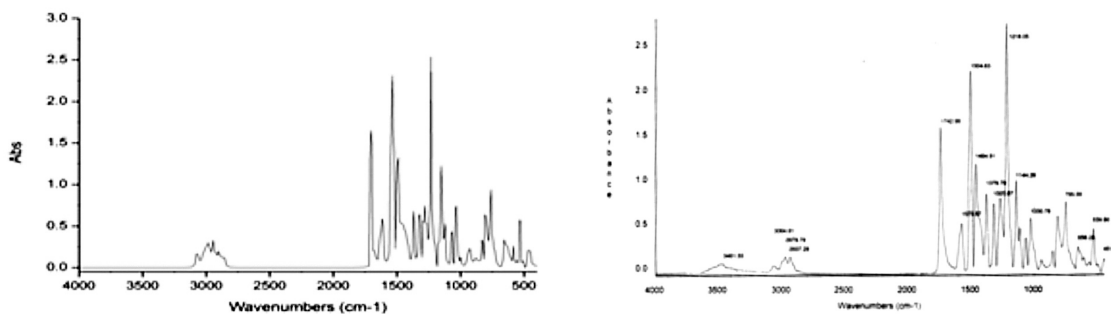
Phương trình phản ứng của tương tác giữa  $[PtCl_3(Eteug)]^-$  và 8-HOQ như sau:



### 3.2. Phân tích cấu trúc phức chất dựa vào các dữ liệu phổ

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

Để đánh giá sự phù hợp của cấu trúc bền của phức tương tác  $[PtCl_3(Eug)]^-$  với 8-HOQ tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ, phổ hồng ngoại (IR) của phức **Trans-A3** được so sánh với kết quả thu được từ thực nghiệm và trình bày ở Hình 3.



a) Phổ IR tính toán

b) Phổ IR thực nghiệm

**Hình 3.** Phổ IR tính toán và thực nghiệm của phức  $[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]$

Hình 3a và Hình 3b xuất hiện đầy đủ các vân phổ hấp thụ đặc trưng của Eteug và 8-HOQ. Ví dụ, ở cả hai phổ đều có vân hấp thụ với cường độ mạnh ở  $1704 \div 1743 \text{ cm}^{-1}$  tương ứng với nhóm C=O trong eteug. Ngoài ra, sự giảm tần số của liên kết C=C nhánh allyl ( $1504 \div 1560 \text{ cm}^{-1}$ ) so với ở dạng tự do của eteug ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) và sự xuất hiện vân hấp thụ trung bình ở tần số thấp hơn khoảng  $444 \div 490 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Pt-(C=C) chứng tỏ sự tạo phức của Pt(II) với nối đôi C=C của nhánh allyl. Bên cạnh đó, ở cả phổ IR thực nghiệm và tính toán của phức  $[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]$  không thấy xuất hiện vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH nằm trong khoảng  $3508 \div 3620 \text{ cm}^{-1}$ , chứng tỏ 8-HOQ đã mất H ở nhóm OH khi tham gia tạo phức và các vân hấp thụ của tương tác  $Pt \cdots N$ ,  $Pt \cdots O$  được nhìn thấy 2 phổ trong vùng  $510 \div 540 \text{ cm}^{-1}$ , nên Pt(II) đã tạo phức với 8-HOQ qua nguyên tử N và O. 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 giữa 2 phổ do kết quả tính phổ IR của phương pháp tính toán 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.

**Bảng 3.** Các vân hấp thụ chính của phức [PtCl(Eteug)(8-HOQ)] từ kết quả thực nghiệm và tính toán

Phức	$\nu_{\text{CH}}$ (thơm, anken)	$\nu_{\text{CH}}$ (béo)	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C, C=N}}$	$\nu_{\text{C-C, C-O}}$	$\nu_{\text{Pt-O, Pt-N}}$	$\nu_{\text{(Pt-C=C)}}$
<b>Trans-[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]</b>	3065	2980; 2937	1743	1576; 1505	1218; 1031	540	452
<b>Trans-A3</b>	3080	2984; 2944	1704	1616; 1536	1232; 1032	536	464
% sai số	0,49%	0,13 - 0,24%	2,24%	2,01 - 2,48%	0,1 - 1,14%	0,74%	2,59%

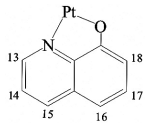
### 3.2.2. Phổ $^1\text{H}$ NMR và NOESY của phức chất

Để quy kết được các tín hiệu proton trên phổ  $^1\text{H}$  NMR của phức [PtCl(Eteug)(8-HOQ)] (kí hiệu N2), chúng tôi dựa vào phân tích tín hiệu của từng proton trong phức giữa Pt(II) với eteug của tác giả [14] và so sánh chúng với tín hiệu của từng proton trong 8-HOQ tự do dựa vào các yếu tố độ dịch chuyển hóa học, cường độ tương đối của các vân phổ và sự tách vân phổ do tương tác spin-spin và giá trị hằng số tách  $J$  đối với mỗi vân phổ. Các tín hiệu proton được quy kết thể hiện trong Bảng 4 và Bảng 5.

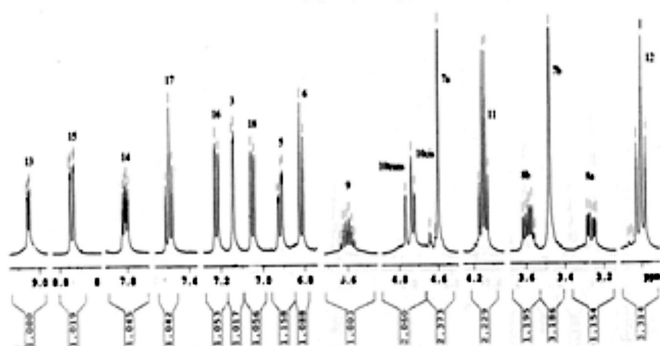
**Bảng 4.** Tín hiệu cộng hưởng của các proton của nhóm ankyl trên phổ  $^1\text{H}$  NMR trong phức chất [PtCl(Eteug)(8-HOQ)],  $\delta$ (ppm),  $J$ (Hz)

Phức	H3	H5	H6	H7a	H7b	H8a
[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]	7,14 d $^4J$ 1,5	6,92 dd $^3J$ 8,0 $^4J$ 1,5	6,82 d $^3J$ 8,0	4,60 s	3,48 s	3,27 dd $^2J$ 15,0 $^3J$ 6,0
Phức	H8b	H9	H11	H12	H10cis	H10trans
[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]	3,59 dd $^2J$ 15,0 $^3J$ 6,0	5,59 m $^2J_{\text{PH}}$ 71	4,15 q $^3J$ 7,0	1,20 t $^3J$ 7,0	4,73 d $^3J$ 8,0 $^2J_{\text{PH}}$ 70	4,76 d $^3J$ 14,5 $^2J_{\text{PH}}$ 70

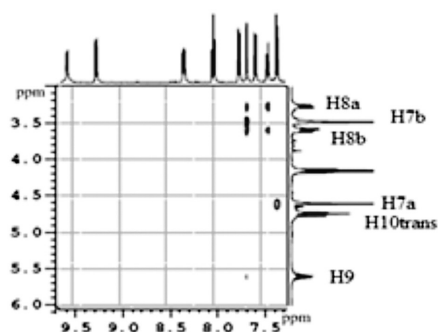
**Bảng 5.** Tín hiệu cộng hưởng của các proton của 8-hydroxyquinolin tự do và 8-hydroxyquinolin phối trí trong phức chất [PtCl(Eteug)(8-HOQ)]  $\delta$ (ppm),  $J$ (Hz)

8-HOQ	H13	H14	H15	H16	H17	H18
<b>Tự do</b>	8,76	7,38	8,10	7,29	7,44	7,18
	9,05 dd $^3J$ 5,0 $^4J$ 1,0 $^3J_{\text{PH}}$ 33	7,81 dd $^3J$ 8,5 $^3J$ 5,0	8,74 dd $^3J$ 8,5 $^4J$ 1,0	7,22 d $^3J$ 8,0	7,50 t $^3J$ 8,0	7,05 d $^3J$ 8,0

Dựa vào phổ  $^1\text{H}$  NMR của phức chất  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  chúng tôi đã quy kết được các proton trong phức chất của một bộ tín hiệu ứng với cấu hình *trans* và số liệu được đưa ra trong Bảng 4 và 5. Bảng 5 cho thấy độ chuyển dịch hóa học của các proton ở 8-HOQ đã phối trí đều lớn hơn so với độ chuyển dịch hóa học của các proton trong 8-HOQ tự do tương ứng, chứng tỏ amin đã phối trí với Pt(II) qua cả nguyên tử N và O. Bên cạnh đó, chúng tôi phân tích một phần phổ NOESY của phức chất  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  dựa trên hiệu ứng Overhauser để phát hiện các proton ở gần nhau trong không gian, kết quả quy kết ở Hình 5. Trên một phần phổ NOESY của phức  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  không thấy các pic giao giữa H9, hoặc H10*cis*, H10*trans* với H của 8-HOQ chứng tỏ 8-HOQ ở xa eteug. Kết hợp giữa phân tích phổ  $^1\text{H}$  NMR với phổ NOESY của phức chất, có thể kết luận trong phức chất  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  nguyên tử trung tâm Pt(II) đã tương tác với 8-HOQ tại hai vị trí Pt $\cdots$ N và Pt $\cdots$ O, trong đó nguyên tử N nằm ở vị trí *trans* so với nhóm allyl.



Hình 4. Phổ  $^1\text{H}$  NMR của phức  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  thực nghiệm



Hình 5. Phổ NOESY của phức  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  thực nghiệm

### 3.3. Kết quả thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất tổng hợp

Sau khi tổng hợp và xác định được công thức cấu tạo của phức chất, chúng tôi tiến hành thử hoạt tính độc tế bào của phức  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  trên 3 dòng tế bào: ung thư biểu mô (KB), ung thư phổi (LU) và ung thư vú (MCF-7). Kết quả được trình bày ở Bảng 6.

Bảng 6. Kết quả thử hoạt tính độc tế bào của phức chất tổng hợp

STT	Tên mẫu	Giá trị $\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{g}$ ) của mẫu thử trên các dòng tế bào		
		KB	LU	MCF-7
Đối chứng	Ellipticin		0,62 - 1,25	
1	$[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$	0,27	0,34	0,32

Kết quả thử hoạt tính độc tế bào đối với phức chất trên rất khả quan, phức chất có hoạt tính kháng cả 3 dòng tế bào ung thư. Đặc biệt, các giá trị  $\text{IC}_{50}$  trên cả 3 dòng tế bào ung thư của phức  $[\text{PtCl}(\text{Eteug})(8\text{-HOQ})]$  đều nhỏ hơn so với Ellipticine – một chất có hoạt tính chống ung thư mạnh.

#### 4. Kết luận

1. Xác định được 6 cấu trúc bền của phức tương tác giữa  $[PtCl_3(Eteug)]^-$  và 8-HOQ với biến thiên enthalpy và biến thiên năng lượng Gibbs trong khoảng 36,28 - 113,19 kcal.mol<sup>-1</sup> và 43,05 - 113,03 kcal.mol<sup>-1</sup>, tương ứng. Phức  $[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]$  bền nhất có cấu hình *trans* (**Trans-A3**) trong đó Pt(II) phối trí với 8-hydroxyquinolin qua cả N, O và nguyên tử N ở vị trí *trans* so với nhóm allyl.

2. Kết quả phân tích AIM cho thấy tương tác Pt...X (X= N, O) và liên kết hydro O-H...Cl là tương tác yếu và có một phần bản chất cộng hóa trị, các liên kết hydro C-H...O, C-H...Cl thuộc loại liên kết yếu không cộng hóa trị. Độ bền của các phức được quyết định bởi tương tác Pt...N, Pt...O cùng với sự hỗ trợ của liên kết hydro O-H...Cl, C-H...O và C-H...Cl.

3. Phổ IR, <sup>1</sup>H NMR và NOESY thực nghiệm cho thấy có sự phù hợp và tương đồng cao với kết quả tính toán tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ.

4. Phức  $[PtCl(Eteug)(8-HOQ)]$  có hoạt tính độc tế bào trên cả 3 dòng tế bào ung thư mới: KB, LU, MCF-7 với giá trị IC<sub>50</sub> tương ứng là 0,27, 0,34 và 0,32 µg/ml.

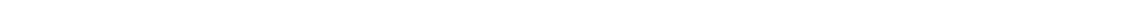
#### LỜI CẢM ƠN

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. N. T. T. Chi, T. T. C. Mai, P. V. Thong, N. Long, N. H. My, L. V. Meervelt, *Synthesis, structure and in vitro cytotoxicity of platinum (II) complexes containing eugenol and a quinolin-8-ol-derived chelator*, Acta Cryst. C73, pp. 1030-1037, (2017).
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, pp. 197-202, (2013).
3. V. K. Alice, W. H. Trevor, *Platinum drug distribution in cancer cells and tumors*, Chemical Review, 109(10), pp. 4911-4920, (2009).
4. 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*, Scientific Reports, pp. 1-13, (2017).
5. T. T. C. Mai, L. T. Dinh, L. V. Huy, N. T. T. Chi, *Novel products of reaction between  $K[PtCl_3(Eugenol)]$  and some Pyridine's derivatives*, Vietnam Journal of Chemistry, 55(6), pp. 738-743, (2017).
6. N. T. T. Chi, T. T. Da, *Synthesis, structure and biological activity of three platinum (II) complexes bearing alkyleugenoxycetate (alkyl: ethyl or propyl) and heterocyclic amine*, Vietnam Journal of Chemistry, 52(2), (2014).
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani et al., *Gaussian 09 (version A.2)*, Inc., Wallingford CT, (2009).
8. H. Pierre, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review B, 136, pp. 864-871, (1964).

9. W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review A, 140, (1965).
10. A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, The Journal of Chemical Physics, 98, pp. 5648, (1993).
11. P. L. A. Popelier, *Atoms in Molecules*, Pearson Education Ltd: Essex, UK, (2000).
12. P. Kolandaivel, V. Nirmala, *Study of Proper and Improper Hydrogen Bonding Using Bader's Atoms in Molecules (AIM) Theory and NBO Analysis*, Journal of Molecular Structure, 694, pp. 33-38, (2004).
13. J. V. Quagliano, L. Schubert, *The Trans effect in complex inorganic compounds*, Chemical Reviews, 50, 201-260, (1952).
14. Trương Thị Cẩm Mai, *Nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc, tính chất của một số phức chất platin(II) có chứa phối tử amin và ankyl eugenoxaxetat*, Luận án tiến sĩ Hóa học, (2011).



## A THEORETICAL STUDY ON INTERACTION AND STABILITY OF COMPLEXES BETWEEN DIMETHYL SULFIDE AND CARBON DIOXIDE

TRUONG TAN TRUNG<sup>1</sup>, PHAN DANG CAM TU<sup>1</sup>, HO QUOC DAI<sup>1</sup>, NGUYEN PHI HUNG<sup>2</sup>, NGUYEN TIEN TRUNG<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Computational Chemistry and Modelling, Quy Nhon University

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Quy Nhon University

### ABSTRACT

*Interactions of dimethyl sulfide with CO<sub>2</sub> are investigated using MP2 method with the 6-311++G(2d,2p) basis set. Nine stable geometries are observed, in which DMS...2CO<sub>2</sub> is found to be more stable than DMS...1CO<sub>2</sub>. Interaction energies for all the complexes with ZPE and BSSE corrections at MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p) range from -2.7 to -22.0 kJ.mol<sup>-1</sup>. The AIM and NBO results show that the stability of DMS...xCO<sub>2</sub> complexes (x=1,2) are determined by S...C=O Lewis acid-base interaction and an additional contribution of C-H...O hydrogen bond and S(O)...O chalcogen-chalcogen interaction. Remarkably, the SAPT2+ analysis indicates that the contribution of induction term to the total stabilization energy is more important than other energetic components.*

**Keywords:** Dimethyl sulfide, carbon dioxide, blue/red-shifting hydrogen bond, NBO, SAPT analysis.

### TÓM TẮT

#### Nghiên cứu tương tác của (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S với CO<sub>2</sub> bằng phương pháp hóa học lượng tử

*Tương tác giữa dimethyl sulfide với xCO<sub>2</sub> (x = 1,2) được nghiên cứu tại mức lý thuyết MP2/6-311++G(2d,2p). Kết quả tối ưu thu được chín phức bền, trong đó phức DMS...2CO<sub>2</sub> bền hơn phức DMS...1CO<sub>2</sub>. Năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE và BSSE của tất cả các phức tại MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p) trong khoảng từ -2,7 đến -22,0 kJ.mol<sup>-1</sup>. Kết quả phân tích AIM và NBO cho thấy độ bền của phức giữa DMS với xCO<sub>2</sub> (x=1,2) được quyết định bởi tương tác acid-base Lewis với sự hỗ trợ của liên kết hydro C-H...O và tương tác chalcogen S(O)...O. Đáng chú ý, kết quả phân tích SAPT2+ cho thấy hợp phần cảm ứng đóng góp chính vào sự bền hóa của phức so với các hợp phần năng lượng khác.*

**Từ khóa:** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, liên kết hydro chuyển dời xanh/đỏ, phân tích NBO, phân tích SAPT.

### 1. Introduction

There are many greenhouse gases including carbon dioxide, sulfur dioxide, methane, etc in which carbon dioxide is one of the main agents among the remaining gases. Its concentration is still increasing in the atmosphere and causing environmental problems which are challenging not only scientists but also human survival. During the last decades, many researches on applications of CO<sub>2</sub> have been published [1]. Especially, supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) has attracted more attention for the development of “green chemistry” processes. It is becoming an important

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

Ngày nhận bài: 20/8/2018; Ngày nhận đăng: 15/9/2018

commercial and industrial solvent because it has no environmentally hazardous impact, low cost and tunability of solvent parameters [2]. Therefore,  $scCO_2$  has been widely used in several chemical processes such as extraction, separation, chemical synthesis and material processing [3], [4], [5]. Recently, direct sol-gel reaction in  $scCO_2$  has also been used in the synthesis of oxide nanomaterials [6], oligomers, polymer [7] and copolymer [8]. However, the usage of  $scCO_2$  as a solvent has serious limitations due to the poor solubility of a majority of polar or ionic materials. Therefore, searching and designing  $CO_2$ -philic materials to increase the solubility of organic solvents in  $scCO_2$  attract more interest of scientists. To do this, investigations on origin and stability of interactions between organic molecules and  $CO_2$  at the molecular level are necessary in order to use  $CO_2$  effectively with different purposes [1].

Noncovalent interactions play an important role in crystal packing, molecular recognition, and reaction selectivity [9]. Among them, A–H···B hydrogen bonds have a significant impact in many fields of chemistry and biochemistry [10], [11] as they determine structures and properties of liquids, molecular crystals and biological molecules [12]. Accordingly, a study of hydrogen bond to unravel its characteristic is necessary. Dimethyl sulfide (DMS) is used in organic synthesis as a reducing agent in ozonolysis reaction. Particularly, DMS can be oxidized to dimethyl sulfoxide (DMSO) which is an organic solvent frequently used in chemistry, biological and medicinal studies. To the best of our knowledge, a systematic investigation into interactions between DMS and  $CO_2$  has not been reported yet in the literature. In the present work, the complexes between DMS and  $CO_2$  are investigated at molecular level by theoretical method based on quantum chemistry. We are going to reveal the interactions and stability of complexes formed by DMS and  $CO_2$  and hope to provide an insight into the origin of the hydrogen bonds.

## 2. Computational methods

Geometry optimizations for monomers and complexes were carried out at the second-order Moller-Plesset perturbation theory (MP2) level with the 6-311++G(2d,2p) basis set. Vibrational frequencies were calculated at the same level of theory to ensure that the optimized structures were minima on potential energy surface and to estimate zero-point energy (ZPE). Single point energy and basis set superposition error (BSSE) were done using MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p). Interaction energies corrected ZPE or both ZPE and BSSE were obtained as the differences in total energy between complexes and relevant monomers. All calculations were carried out using the GAUSSIAN 09 program [13]. Topological parameters such as electron density ( $\rho(r)$ ) and Laplacian of electron density ( $\nabla^2(\rho(r))$ ), electron kinetic energy density ( $G(r)$ ) and electron potential energy density ( $V(r)$ ) at bond critical points (BCPs) of intermolecular interactions were identified using AIM2000 software [14] on the basis of Bader's Atom in Molecules theory. In addition, electronic properties of monomers and complexes were also examined utilizing NBO analysis executed in the GenNBO 5.G program [15] at MP2/6-311++G(2d,2p) level. Finally, in order to quantify contribution of energetic components to overall stability of interactions, SAPT2+ calculations were performed based on the symmetry-adapted perturbation theory [16] using the PSI4 program at MP2/6-311++G(2d,2p).

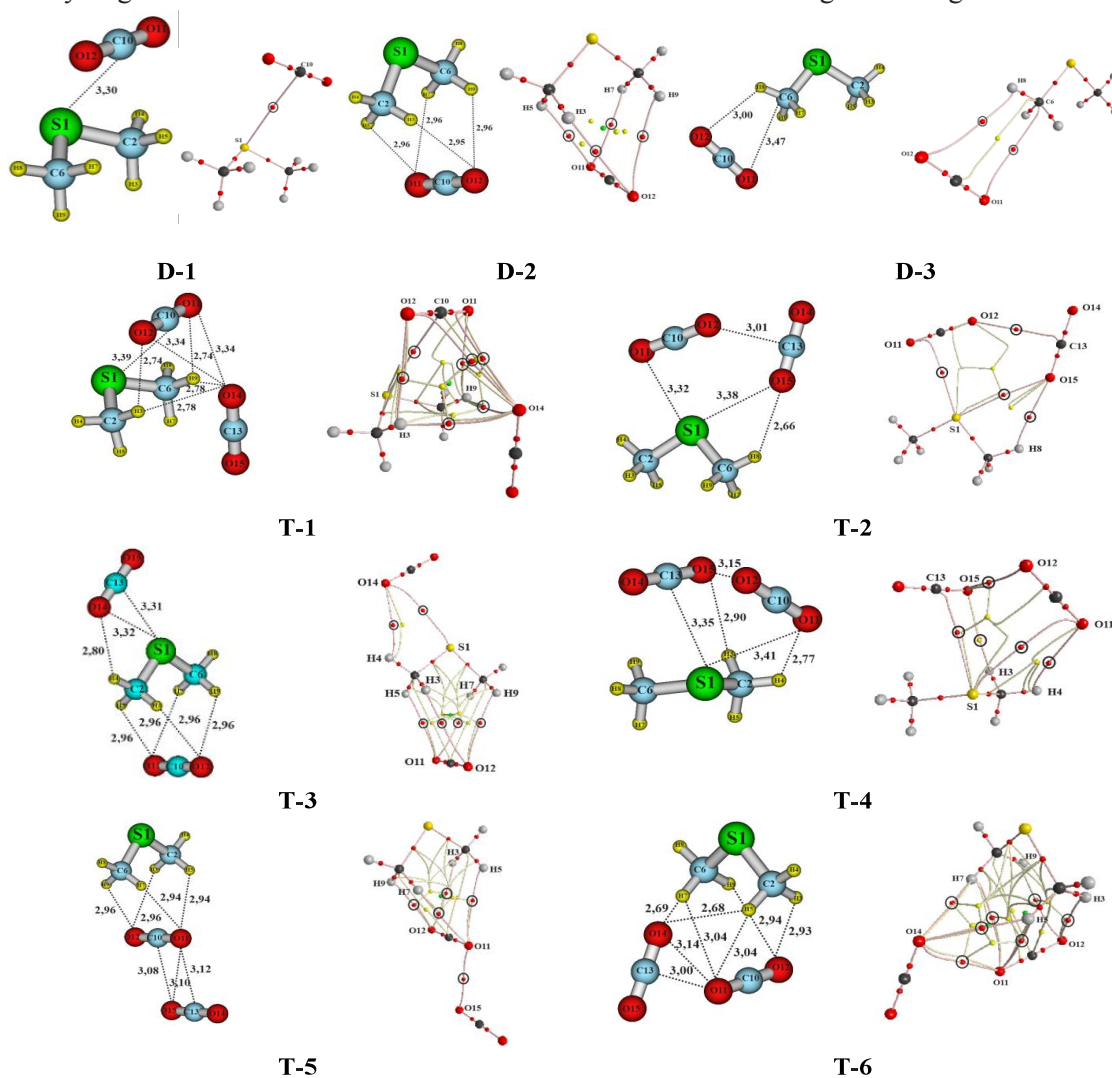


### 3. Results and discussion

#### 3.1. Geometric structures and AIM analysis

The geometric shapes and topologies of nine stable complexes formed by interactions between DMS and  $\text{CO}_2$  ( $\text{DMS}\cdots x\text{CO}_2$ ) ( $x = 1, 2$ ) at MP2/6-311++G(2d,2p) are shown in Figure 1, which are denoted by **D-*n***, and **T-*n***, where **D**, **T** are labeled for dimer and trimer, respectively;  $n = 1, 2, 3, \dots$  are numerical orders of isomers.

Figure 1 shows that the distances of the  $\text{O}\cdots\text{H}$ ,  $\text{S}\cdots\text{C}$ ,  $\text{C}\cdots\text{O}$ ,  $\text{S}\cdots\text{O}$  và  $\text{O}\cdots\text{O}$  contacts are in the ranges of 2.66–3.04, 3.30–3.39, 3.01–3.47, 3.32–3.52 and 3.10–3.34 Å, respectively; which are smaller than the sum of van der Waals radii of the two atoms involving interactions (being 2.72, 3.22, 3.55, 3.37 and 3.04 Å for the corresponding pairs of H and O, S and C, C and O, S and O, O and O atoms). The  $\text{DMS}\cdots x\text{CO}_2$  ( $x = 1, 2$ ) complexes are formed by the intermolecular contacts which are hydrogen bonds and/or Lewis acid-base interactions and/or chalcogen-chalcogen interactions.



**Figure 1.** Optimized structures and topological geometries of  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  and  $x\text{CO}_2$  ( $x=1,2$ ) at MP2/6-311++G(2d,2p) (all distances are in Å)

The obtained results from AIM analysis are collected in Table 1. All the values of  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $H(r)$ , and the ratio  $G/|V(r)|$  at BCPs of all interactions are in the ranges of 0.003-0.008 au, 0.013-0.022 au, 0.0007-0.0015 au and 1.195-1.477, respectively. These values fall within the critical limits for the formation of weak and non-covalent interaction in nature (0.002-0.035 au and 0.02-0.15 au for  $\rho(r)$  and  $\nabla^2\rho(r)$ , respectively;  $H(r) > 0$  and the ratio  $G/|V(r)| > 1$ ) [17]. Accordingly, all intermolecular contacts in the complexes are non-covalent weak interactions. For  $\text{DMS}\cdots\text{CO}_2$  binary complexes, the value of  $\rho(r)$  at the BCP of  $\text{S}\cdots\text{C}=\text{O}$  Lewis acid-base interaction in **D-1** is *ca.* 0.0004 au larger than that of other interactions in **D-2** and **D-3**. These results imply a larger strength of the  $\text{S}\cdots\text{C}=\text{O}$  Lewis acid-base interaction relative to the  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond. As a consequence, it is roughly predicted that **D-1** is the most stable complex of  $\text{DMS}\cdots\text{CO}_2$ . There are four  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds in **D-2** while **D-3** is formed by only one  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond and one  $\text{C}\cdots\text{O}$  interaction with the comparable values of electron densities at BCPs of the contacts. As a result, the stability of  $\text{DMS}\cdots\text{CO}_2$  binary complexes decreases in the ordering of **D-1** > **D-2** > **D-3**.

**Table 1.** Selected parameters at the BCPs of intermolecular contacts of  $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots x\text{CO}_2$  ( $x=1,2$ )

Complex	Contacts	$\rho(r)$ (au)	$\nabla^2\rho(r)$ (au)	$G/ V(r) $	$H(r)$ (au)
<b>D-1</b>	$\text{S1}\cdots\text{C10}-\text{O12}$	0.008	0.030	1.339	0.0015
	$\text{C2}-\text{H5}\cdots\text{O11}$	0.004	0.015	1.327	0.0007
<b>D-2</b>	$\text{C6}-\text{H7}\cdots\text{O11}$	0.004	0.015	1.326	0.0007
	$\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{O12}$	0.004	0.015	1.321	0.0007
	$\text{C6}-\text{H9}\cdots\text{O12}$	0.004	0.015	1.323	0.0007
	$\text{C6}-\text{H8}\cdots\text{O12}$	0.004	0.015	1.354	0.0008
<b>D-3</b>	$\text{O11}\cdots\text{C6}$	0.004	0.016	1.477	0.0010
	$\text{S1}\cdots\text{C10}-\text{O12}$	0.006	0.026	1.409	0.0014
<b>T-1</b>	$\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{O12}$	0.006	0.022	1.251	0.0009
	$\text{C6}-\text{H9}\cdots\text{O11}$	0.006	0.022	1.251	0.0009
	$\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{O14}$	0.005	0.020	1.256	0.0009
	$\text{C6}-\text{H9}\cdots\text{O14}$	0.005	0.020	1.256	0.0009
	$\text{O11}\cdots\text{O14}$	0.004	0.020	1.375	0.0011
	$\text{O12}\cdots\text{O14}$	0.004	0.020	1.375	0.0011
	$\text{S1}\cdots\text{O11}$	0.007	0.029	1.279	0.0013
<b>T-2</b>	$\text{O12}\cdots\text{C13}-\text{O14}$	0.006	0.027	1.332	0.0013
	$\text{C6}-\text{H8}\cdots\text{O15}$	0.005	0.021	1.290	0.0010
	$\text{S1}\cdots\text{O15}$	0.004	0.018	1.269	0.0008
	$\text{C2}-\text{H5}\cdots\text{O11}$	0.004	0.015	1.298	0.0007
<b>T-3</b>	$\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{O12}$	0.004	0.015	1.297	0.0007
	$\text{C6}-\text{H7}\cdots\text{O11}$	0.004	0.015	1.299	0.0007
	$\text{C6}-\text{H9}\cdots\text{O12}$	0.004	0.015	1.299	0.0007
	$\text{C2}-\text{H4}\cdots\text{O14}$	0.005	0.018	1.248	0.0007
	$\text{S1}\cdots\text{O14}$	0.007	0.026	1.251	0.0011

	S1...O11	0.007	0.025	1.285	0.0011
	S1...C13-O14	0.008	0.027	1.292	0.0013
<b>T-4</b>	O12...O15	0.007	0.028	1.226	0.0011
	C2-H4...O11	0.005	0.020	1.252	0.0008
	C2-H3...O15	0.004	0.016	1.308	0.0008
	C2-H5...O11	0.004	0.016	1.314	0.0008
	C2-H3...O12	0.004	0.015	1.329	0.0007
<b>T-5</b>	C6-H7...O11	0.004	0.016	1.312	0.0008
	C6-H9...O12	0.004	0.015	1.324	0.0007
	O11...O15	0.007	0.019	1.195	0.0010
	C2-H3...O12	0.004	0.016	1.309	0.0007
	C2-H5...O11	0.003	0.013	1.365	0.0007
	C2-H5...O14	0.005	0.019	1.228	0.0008
<b>T-6</b>	O11...O14	0.006	0.015	1.238	0.0010
	C6-H7...O11	0.003	0.013	1.367	0.0007
	C6-H7...O14	0.005	0.019	1.230	0.0007
	C6-H9...O12	0.004	0.015	1.314	0.0007

In going from DMS...CO<sub>2</sub> binary to DMS...2CO<sub>2</sub> ternary complexes, S(O)...O chalcogen-chalcogen interactions are found along with conventional Lewis acid-base interactions and hydrogen bonds mentioned above. For DMS...2CO<sub>2</sub> system, S...C=O Lewis acid-base interaction in **T-4** dominates the remaining intermolecular contacts which is due to the highest value of electron density at its BCP (0.008 au). It is clear that there is a slight increase of  $\rho(r)$  at the BCPs of intermolecular interactions in sequence from C-H...O to S(O)...O, O...C=O and then to S...C=O, implying a strengthening increase in this trend. In a word, the stability of complexes between DMS and xCO<sub>2</sub> (x = 1,2) is mainly contributed by S...C=O Lewis acid-base interaction with an additional complement from C-H...O hydrogen bond and S(O)...O chalcogen-chalcogen interaction. This observation is quite consistent with that taken from the complexes of dimethyl ether (DME) and CO<sub>2</sub> in which the Lewis acid-base interaction overwhelming the C-H...O hydrogen bond has a significant impact on the stability of complex [18].

### 3.2. Interaction and cooperativity energy and energetic components

Interaction and cooperativity energies of binary and ternary complexes at MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p) are tabulated in Table 2. The interaction energies of the complexes are negative and range from -2.7 to -22.0 kJ.mol<sup>-1</sup> (with both ZPE and BSSE corrections) and from -4.1 to -27.8 kJ.mol<sup>-1</sup> (with ZPE correction only), indicating that the complexes investigated are quite stable. The ternary complexes are *ca.* 5.6-12.1 kJ.mol<sup>-1</sup> more stable than the binary ones. This suggests that an addition of one CO<sub>2</sub> molecule to DMS...CO<sub>2</sub> leads to an increase in stability of complex.

**Table 2.** Interaction energies ( $\Delta E$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and cooperativity energies ( $E_{\text{coop}}$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Complex	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{AB}}$	$E_{\text{AC}}$	$\Delta E_{\text{BC}}$	$E_{\text{coop}}$
<b>D-1</b>	-12.4(-9.9)	-	-	-	-
<b>D-2</b>	-6.3(-3.9)	-	-	-	-
<b>D-3</b>	-4.1(-2.7)	-	-	-	-
<b>T-1</b>	-21.3(-15.2)	-11.3(-8.7)	-4.8(-2.4)	-4.1(-3.1)	-1.1(-1.0)
<b>T-2</b>	-21.7(-16.9)	-10.2(-8.4)	-6.2(-4.3)	-4.8(-3.6)	-0.5(-0.6)
<b>T-3</b>	-16.8(-12.5)	-10.3(-8.4)	-6.3(-3.9)	0.1(0.2)	-0.3(-0.4)
<b>T-4</b>	-27.8(-22.0)	-10.4(-8.5)	-12.3(-9.8)	-4.2(-2.9)	-0.9(-0.8)
<b>T-5</b>	-12.4(-8.3)	-6.2(-3.8)	0.1(0.2)	-5.5(-4.2)	-0.8(-0.5)
<b>T-6</b>	-16.0(-10.5)	-6.3(-4.0)	-4.3(-2.3)	-4.8(-3.5)	-0.6(-0.5)

Values in brackets are for both ZPE and BSSE corrections,  $A = \text{DMS}$ ,  $B = \text{CO}_2$ ,  $C = \text{CO}_2$

For the binary system, the interaction energy is more negative for **D-1** than for **D-2** and **D-3** by *ca.* 6.0 and 7.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. This indicates a decrease in the stability of complexes in going from **D-1** to **D-2** and then to **D-3**, which is consistent with AIM analysis above. In comparison with other organic molecules, the interaction energy of **D-1** is less negative than that of  $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{ICo}_2$  and  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots\text{ICo}_2$  by *ca.* 3.8 and 1.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . It is predicted that the solubility of DME and DMSO in *scCO*<sub>2</sub> is slightly better than DMS [19]. For ternary complexes, **T-4** has the most negative interaction energy with -22.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  while **T-5** is the least stable complex with an energetic value of -8.3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . As shown in Table 2, the stability of ternary complexes decreases in the trend of **T-4** > **T-2** > **T-1** > **T-3** > **T-6** > **T-5**, which is in good agreement with the obtained results from AIM analysis above.

The cooperative energy ( $E_{\text{coop}}$ ) in ternary system is calculated from the following expression:

$E_{\text{coop}} = \Delta E_{\text{ABC}} - \Delta E_{\text{AB}} - \Delta E_{\text{BC}} - \Delta E_{\text{AC}}$ , Where  $A = \text{DMS}$ ,  $B = \text{CO}_2$ ,  $C = \text{CO}_2$ ;  $\Delta E_{\text{ABC}}$  is the interaction energy of the trimer formed from A B and C;  $\Delta E_{\text{AB}}$ ,  $\Delta E_{\text{BC}}$ ,  $\Delta E_{\text{AC}}$  are the interaction energies of the dimers A and B, B and C, A and C, respectively. The values of  $E_{\text{coop}}$  with ZPE and BSSE corrections of trimer are also given in the Table 2. All  $E_{\text{coop}}$  values are slightly negative and fall within the range of -0.5 to -1.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indicating that the cooperativity of intermolecular interactions takes place in complexes and leads to an enhance in the strength of ternary complexes.

SAPT2+ analysis is used to evaluate contribution of different energetic components to total stabilization energy of the binary complexes, which include electrostatic ( $E_{\text{elst}}$ ), exchange energy ( $E_{\text{exch}}$ ), induction ( $E_{\text{ind}}$ ), dispersion ( $E_{\text{disp}}$ ) and the second and high order level correlation energy ( $\delta E_{\text{int,r}}^{\text{HF}}$ ).

**Table 3.** Contributions of different energetic components into stabilization energy using SAPT2 + approach (kJ.mol<sup>-1</sup>)

Complex	E <sub>elest</sub>	E <sub>exch</sub>	E <sub>ind</sub>	E <sub>disp</sub>	δE <sub>int,r</sub> <sup>HF</sup>
<b>D-1</b>	-15.3(30.1)	46.3	-21.3(42.1)	-13.1(25.9)	-1.0(1.9)
<b>D-2</b>	-0.6(4.1)	14.1	-4.2(29.3)	-9.3(64.3)	-0.3(2.2)
<b>D-3</b>	-1.0(11.3)	7.5	-2.2(24.4)	-5.5(62.3)	-0.2(1.9)

Values in brackets are the percentages (%) of corresponding energetic components contributing to total stabilization energy.

Table 3 shows that there are three mainly energetic components contributing to stability of DMS⋯CO<sub>2</sub> complexes. A larger role of induction term (42.1%) as compared to both electrostatic (30.1%) and dispersion (25.9%) terms is found for **D-1**, while **D-2** and **D-3** are mainly determined by dispersion term of 62.3–64.3% overwhelming induction (24.4–29.3%) and electrostatic (4.1–11.3%) term. Contribution of the second and high order level correlation energy to stabilization of binary complexes is quite small. Therefore, the stability of DMS⋯CO<sub>2</sub> is contributed mainly by induction component as compared to other energetic component.

### 3.3. Vibrational and NBO analyses

Stretching vibrational frequency and NBO analyses for DMS⋯xCO<sub>2</sub> complexes (x=1,2) and relevant monomers are performed at MP2/6-311++G(2d,2p). Electron density transfer (EDT), electron transfer process and donor-acceptor stabilization energy (E<sub>inter</sub>) are gathered in Table 4.

The obtained results from NBO analysis show that there are different directions of electron density transfer between CO<sub>2</sub> and DMS upon complexation. The EDT values of DMS in **D-1**, **T-1**, **T-2**, **T-3**, **T-4** and **T-5** are positive while those values in the remaining complexes are negative. These results show that electron density is transferred from DMS to CO<sub>2</sub> in **D-1**, **T-1**, **T-2**, **T-3**, **T-4** and **T-5** and an inverse trend occurs in the rest of complexes. The presence of electron transfer processes from n(O) to σ\*(C–H) anti-bonding orbitals and from n(S), n(O) to π\*(C=O) anti-bonding orbitals confirm the formation of C–H⋯O hydrogen bonds and >C=O⋯S(O) Lewis acid-base interactions in the complexes investigated. Moreover, π(C–O)→σ\*(S–C) and n(O)→σ\*(S–C) processes are found to be represented for S⋯O chalcogen-chalcogen interactions. For binary complexes, the E<sub>inter</sub> value of n(S)→π\*(C=O) in **D-1** is 7.2 kJ.mol<sup>-1</sup>, while they are ca. 0.3 kJ.mol<sup>-1</sup> for electron transfer from n(O) to σ\*(C–H) in **D-2** and **D-3**. This affirms that the stability of DMS⋯1CO<sub>2</sub> complexes increases in the sequence: **D-3** < **D-2** < **D-1**. The same tendency is also obtained for DMS⋯2CO<sub>2</sub> ternary complexes. The >C=O⋯S(O) Lewis acid-base interactions dominate the other interactions in stabilization of complexes (*cf.* Table 4). Four >C=O⋯S(O) Lewis acid-base interactions are found in **T-4** with the largest E<sub>inter</sub> value of 5.5 kJ.mol<sup>-1</sup>, showing that **T-4** is the most stable complex for DMS⋯2CO<sub>2</sub> ternary system. The n(S)→π\*(C=O) processes are observed in **T-1**, **T-2** and **T-3** but not found in **T-5** and **T-6**. Thus, **T-1** and **T-2** are stabilized mainly by two S(O)⋯C=O Lewis acid-base interactions with the E<sub>inter</sub> values ranging from 2.0 to 4.9 kJ.mol<sup>-1</sup>. Meanwhile, **T-3** is only formed by S⋯C=O and other weak interactions (E<sub>inter</sub> values of 0.2–0.8

kJ.mol<sup>-1</sup>). There are three electron transfer processes contributing considerably to the strength of **T-6** ( $E_{\text{inter}}$  values of 1.9-2.5 kJ.mol<sup>-1</sup>) and only two O...C=O interactions determining **T-5** stability ( $E_{\text{inter}}$  values of 2.6-3.3 kJ.mol<sup>-1</sup>). Accordingly, the stability of ternary complexes decreases in the ordering **T-4** > **T-2** > **T-1** > **T-3** > **T-6** > **T-5**, which is consistent with the results of interaction energy in Table 2. These results also show that intermolecular interactions have increasing order of stability in going from C-H...O to S...O to O...C=O and then to S...C=O.

**Table 4.** Selected results of vibrational and NBO analysis at MP2/6-311++G(2d,2p)

Complex	EDT (e)	Electron donor-acceptor process	$E_{\text{inter}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta r_{\text{C-H}}$ (Å)	$\Delta v_{\text{X-H}}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>D-1</b>	0.0085 <sup>a)</sup>	n(S1)→π*(C10=O12)	7.2	-	-
		n(O11)→σ*(C2-H5)	0.2	0.0005	-3.5
<b>D-2</b>	-0.0004 <sup>a)</sup>	n(O11)→σ*(C6-H7)	0.2	0.0004	-3.0
		n(O12)→σ*(C2-H3)	0.3	0.0004	-2.7
		n(O12)→σ*(C6-H9)	0.3	0.0004	-3.0
<b>D-3</b>	-0.0006 <sup>a)</sup>	n(O12)σ*(C6-H8)	0.2	-0.0002	-6.6
<b>T-1</b>	0.0048 <sup>a)</sup> -0.0060 <sup>b)</sup> 0.0012 <sup>c)</sup>	n(S1)π*(C10=O11)	4.9	-	-
		n(O12)→σ*(C2-H3)	0.5	-0.0005	9.9
		n(O11)→σ*(C6-H9)	0.5	-0.0005	10.1
		n(O14)→σ*(C2-H3)	0.7	-0.0005	9.9
		n(O14)→σ*(C6-H9)	0.7	-0.0005	10.1
		n(O14)→π*(C10=O11)	2.0	-	-
<b>T-2</b>	0.0028 <sup>a)</sup> -0.0023 <sup>b)</sup> -0.0005 <sup>c)</sup>	n(S1)→π*(C10=O11)	3.2	-	-
		π(C10-O11)→σ*(S1-C6)	1.7	-	-
		n(O12)→π*(C13=O14)	2.8	-	-
		n(O15)→σ*(C6-H8)	1.0	-0.0015	11.5
		n(O15)→π*(S1-C2)	1.5	-	-
<b>T-3</b>	0.0031 <sup>a)</sup> -0.0028 <sup>b)</sup> -0.0003 <sup>c)</sup>	π(C10-O11)→σ*(C2-H5)	0.3	0.0003	-1.3
		π(C10-O12)→σ*(C2-H3)	0.2	0.0003	-1.3
		π(C10-O11)→σ*(C6-H7)	0.3	0.0003	-1.0
		π(C10-O12)→σ*(C6-H9)	0.2	0.0003	-1.0
		n(O14)→σ*(C2-H4)	0.8	-0.0009	3.1
		n(O11)→π*(C6-S1)	0.8	-	-
		n(S1)→π*(C13=O15)	2.5	-	-
<b>T-4</b>	0.0108 <sup>a)</sup> -0.0034 <sup>b)</sup> -0.0074 <sup>c)</sup>	n(S1)→π*(C10=O11)	3.6	-	-
		n(S1)→π*(C13=O14)	5.5	-	-
		n(O12)→π*(C13=O14)	3.6	-	-
		n(O15)→π*(C10=O11)	1.6	-	-
		n(O11)→σ*(C2-H4)	0.3	-0.0012	6.7
		n(O15)→σ*(C2-H3)	0.3	0.0002	1.1

<b>T-5</b>		$n(\text{O11}) \rightarrow \sigma^*(\text{C2-H5})$	0.4	0.0004	-2.6
	0.0002 <sup>a)</sup>	$\pi(\text{C10-O12}) \rightarrow \sigma^*(\text{C2-H3})$	0.3	0.0005	-3.4
	-0.0007 <sup>b)</sup>	$n(\text{O11}) \rightarrow \sigma^*(\text{C6-H7})$	0.3	0.0004	-2.9
	0.0005 <sup>c)</sup>	$n(\text{O11}) \rightarrow \pi^*(\text{C13=O14})$	2.6	-	-
		$n(\text{O15}) \rightarrow \pi^*(\text{C10=O12})$	3.3	-	-
<b>T-6</b>		$n(\text{O11}) \rightarrow \pi^*(\text{C13=O15})$	2.5	-	-
		$\pi(\text{C10-O12}) \rightarrow \sigma^*(\text{C2-H3})$	0.3	0.0006	-5.3
	-0.0014 <sup>a)</sup>	$n(\text{O11}) \rightarrow \sigma^*(\text{C2-H5})$	0.2	0	6.0
	0.0009 <sup>b)</sup>	$n(\text{O14}) \rightarrow \sigma^*(\text{C2-H5})$	2.0	0	6.0
	0.0005 <sup>c)</sup>	$n(\text{O11}) \rightarrow \sigma^*(\text{C6-H7})$	0.2	0.0001	5.0
		$n(\text{O14}) \rightarrow \sigma^*(\text{C6-H7})$	1.9	0.0001	5.0
	$\pi(\text{C10-O12}) \rightarrow \sigma^*(\text{C6-H9})$	0.3	0.0007	-6.0	

*a), b), c) for charge of DMS, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>*

When adding one CO<sub>2</sub> molecule to DMS $\cdots$ 1CO<sub>2</sub>, the stabilization energy of  $n(\text{S}) \rightarrow \pi^*(\text{C=O})$  processes are lowers by 1.7-4.7 kJ.mol<sup>-1</sup> and that of  $n(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$  processes rise slightly by 0-1.7 kJ.mol<sup>-1</sup>. This indicates that when the cooperativity of intermolecular interactions happens, the strength of  $>\text{C=O}\cdots\text{S}$  Lewis acid-base interactions decrease while it is increased for  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds. In summary, NBO results confirm again that the  $\text{S}\cdots\text{C=O}$  Lewis acid-base interaction plays a primary role into the stability of DMS $\cdots$ xCO<sub>2</sub> complexes while the other interactions act as an additional component.

The characteristics of the  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond are investigated via the changes of C-H bond length and its stretching frequency in complexes compared to relevant monomers, as described in Table 4. In general, the C-H bond lengths in **T-1**, **T-2**, **T-3** and **T-4** are shortened by 0.0002–0.0015 Å and accompanied by an increase in stretching frequency of 3.1–11.5 cm<sup>-1</sup>. In addition, a small elongation of C-H bond length of 0.0001–0.0007 Å and a decrease of its corresponding stretching frequency of 1.0–6.0 cm<sup>-1</sup> in **D-2**, **D-3**, **T-5** and **T6** are estimated. Nevertheless, both changes of C-H bond lengths and stretching frequencies are quite small and do not rule, causing difficulty in assigning exactly to kind of  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond in the systems. This assignment will be explored in our next work on the basis of deeper investigations.

#### 4. Concluding remarks

The theoretical investigation on interactions between DMS and CO<sub>2</sub> induce nine stable structures in which three for DMS $\cdots$ 1CO<sub>2</sub> binary and six for DMS $\cdots$ 2CO<sub>2</sub> ternary complexes. The interaction energies of DMS $\cdots$ xCO<sub>2</sub> (x=1, 2) complexes range from -8.3 to -22.0 kJ.mol<sup>-1</sup> at the MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p) level. The complex stabilization is mainly determined by  $\text{S}(\text{O})\cdots\text{C=O}$  Lewis acid-base interaction overcoming the  $\text{O}(\text{S})\cdots\text{O}$  chalcogen-chalcogen and  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonded interaction. When a CO<sub>2</sub> molecule is added to DMS $\cdots$ 1CO<sub>2</sub> dimer, the stability of complexes is enhanced due to the slightly cooperative effect of intermolecular

interactions. The SAPT2+ analysis shows a dominating contribution of induction term as compared to other energetic terms to the overall stabilization energy of DMS $\cdots$ xCO<sub>2</sub> complexes. The obtained results suggest that classification of C–H $\cdots$ O hydrogen bond in the DMS $\cdots$ xCO<sub>2</sub> complexes (x=1,2) is complicated, and will be solved in the next study.

### ACKNOWLEDGMENT

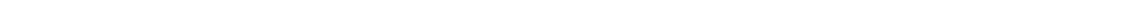
This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 104.06-2017.11

### REFERENCES

1. Beckman, E. J., *Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemical synthesis processing*, J. Supercrit. Fluids, 28, 121-191, (2004).
2. Eckert, C. A., Knutson, B. L., Debenedetti, P. G., *Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing*, Nature, 383, 313-318, (1996).
3. Mukhopadhyay, M., *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Press: New York, (2000).
4. DeSimone, J. M., Maury, E. E., Menciloglu, Y. Z., McClain, J. B., Romack, T. J., Combes J. R., *Dispersion polymerizations in supercritical carbon dioxide*, Science, 265, 356-359, (1994).
5. Nelson, A. P., Farha, O. K., Mulfort, K. L., Hupp, J. T., *Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal-organic framework materials*, J. Am. Chem. Soc., 131, 458–460, (2009).
6. Sui, R., Lo, J. M. H., Charpentier, P. A., *Infrared and computational studies on interactions of carbon dioxide and titanium nanoparticles with acetate groups*, J. Phys. Chem. C, 113, 21022-21028, (2009).
7. Wang, Y., Hong, L., Tapriyal, D., Kim, I. C., Paik, Ik. -H., Crosthwaite, J. M., Hamilton, A. D., Thies, M. C., Beckman, E. J., Enick, R. M., Johnson, J. K., *Design and evaluation of nonfluorous CO<sub>2</sub>-soluble oligomers and polymers*, J. Phys. Chem. B., 113, 14971-14980, (2009).
8. Jennings, J., Beija, M., Richez, A. P., Cooper, S. D., Mignot, P. E., Thurecht, K. J., Jack, K. S., Howdle, S. M., *One-pot synthesis of block copolymers in supercritical carbon dioxide: a simple versatile route to nanostructured microparticles*, J. Am. Chem. Soc., 134, 4772–4781, (2012).
9. Chalasinski, M., Szczesniak, M. M., *State of the art and challenges of the ab initio theory of intermolecular interaction*, Chem. Rev., 100, 4227 – 4252, (2000).
10. Desiraju, G. R., Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, New York, (1999).
11. Grabowski, S. J., *Hydrogen Bonding – New Insights*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2006).
12. Mukherjee, S., Majumdar, S., Bahattacharyya, D., *Role of Hydrogen Bond in Protein – DNA Recognition: Effect of Nonplanar Amino Groups*, J. Phys. Chem. B, 109, 10484 – 10492, (2005).
13. Frisch M. J., et al., *Gaussian 09 (version A.02)*, Inc.: Wallingford, CT, (2009).
14. Biegler-König F., *AIM 2000*, University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany, (2000).
15. Weinhold F., et al., *GenNBO 5.G*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, (2001).



16. Bukowski, R., et al., *SAPT2012: An Ab Initio Program for Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies. Sequential and parallel versions*. University of Delaware, Newark, Delaware 19716 and Department of Chemistry, University of Warsaw: ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland, (2013).
17. Ziólkowski, M., Grabowski, S. J., Leszczynski, J., *Cooperativity in Hydrogen-Bonded Interactions: Ab Initio and "Atoms in Molecules" Analyses*, J. Phys. Chem. A., 110, 6514–6521, (2006).
18. Kim, K. H., Kim, Y., *Theoretical studies for Lewis acid-base interactions and C-H...O weak hydrogen bonding in various CO<sub>2</sub> complexes*, J. Phys. Chem. A, 112, 1596-1603, (2008).
19. Trung, N. T., Tho, N. M., *Interactions of carbon dioxide with model organic molecules: A comparative theoretical study*, Chem. Phys. Lett., 581, 10-15, (2013).



## NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ CARBON MONOXIDE TRÊN CLUSTER GERMANI PHA TẬP NIKEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN

LÊ THỊ ĐẦU<sup>1</sup>, NGUYỄN ĐỨC MINH<sup>2</sup>, HỒ QUỐC ĐẠI<sup>3</sup>,  
NGUYỄN NGỌC TRÍ<sup>4</sup>, VŨ THỊ NGÂN<sup>5\*</sup>

<sup>1,3,4,5</sup>Phòng thí nghiệm hóa học tính toán và mô phỏng, Trường Đại học Quy Nhơn  
<sup>2</sup>Khoa Khoa học, Trường Đại học Quảng Bình

### TÓM TẮT

*Nghiên cứu sự hấp phụ CO trên cluster  $Ge_nNi$  ( $n = 1-9$ ) sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Tất cả các đồng phân bền nhất của phức đều ở trạng thái spin thấp (singlet và triplet) được tạo thành từ tương tác giữa đồng phân bền nhất của cluster với CO. Các phức tạo thành đều có năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác âm. Khả năng hấp phụ của cluster pha tạp phụ thuộc vào kích thước cluster, mạnh nhất với  $n=1$  và 3, yếu nhất với  $n=2$ , 8 và 9. Bản chất của sự hấp phụ này là hấp phụ hóa học do có liên kết cho nhận  $\sigma(Ni-C)$  và tương tác cho nhận ngược từ AO-3d của Ni tới MO phản liên kết  $\pi^*$  của CO. Ảnh hưởng của nguyên tử Ge tới khả năng hấp phụ của cluster mạnh nhất đối với  $n=9$ . Tóm lại, khả năng hấp phụ của cluster  $Ge_nNi$  phụ thuộc chặt chẽ vào kích thước và cấu trúc cluster.*

**Từ khóa:** Hấp phụ CO, cluster germani pha tạp niken, năng lượng hấp phụ, năng lượng tương tác, tương tác cho nhận.

### ABSTRACT

#### Adsorption of Carbon Monoxide on $Ge_nNi$ ( $n = 1-9$ ) Cluster Using Theoretical Methods

*The adsorption of CO on  $Ge_nNi$  ( $n = 1-9$ ) clusters using density functional theory (DFT) at the B3P86/6-311+G(d) level of theory was investigated. All of the most stable complexes, which are formed from interaction between CO and the lowest-lying isomers of the corresponding clusters, prefer the low spin states (singlet and triplet). The complexes possess negative adsorption energies and interaction energies; and the most negative one is with  $n=1$  and 3; and the least negative with  $n=2$ , 8 and 9. The obtained results show that the adsorption of CO on the  $Ge_nNi$  clusters are of chemical nature with a coordination bond  $\sigma(Ni-C)$  and back donation from AO-3d of Ni atom to anti-bonding orbital  $\pi^*$  of CO. The effect of the Ge atoms in the clusters on the adsorption ability is the strongest in the case of  $n=9$ . In conclusion, the CO adsorption ability of the  $Ge_nNi$  clusters strongly depends on size and structure of the cluster.*

**Keywords:** Carbon monoxide adsorption, Ni-doped germanium cluster, adsorption energy, interaction energy, donor-acceptor interaction.

### 1. Giới thiệu

Cluster nguyên tử được biết đến với những cấu trúc hình học đặc biệt, có đối xứng cao và tính chất mới. Gần đây, cluster germani nguyên chất được quan tâm nghiên cứu nhiều [1], [2] bởi

\*Email: vuthingan@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 17/8/2018; Ngày nhận đăng: 20/12/2018

tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu bán dẫn. Các nghiên cứu về cấu trúc và tính chất của cluster germani pha tạp nguyên tố khác cũng được quan tâm hơn như pha tạp halogen [3], [4], kim loại nhóm chính [5], kim loại chuyển tiếp [6], [7]... Những nghiên cứu này cho thấy độ bền của cluster thay đổi theo loại nguyên tử pha tạp, đặc biệt với các nguyên tố pha tạp là kim loại chuyển tiếp, AO-3d đóng vai trò quan trọng trong sự biến đổi từ tính và hoạt tính xúc tác của cluster. Các nghiên cứu gần đây còn chỉ ra rằng các cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp ở kích thước bé có tiềm năng làm chất xúc tác tốt vì chúng vừa có khả năng cho vừa có khả năng nhận electron trong các quá trình chuyển hóa hóa học [8], [9].

Carbon monoxide (CO) là một khí không màu, không mùi và cực độc đối với người và động vật khi gặp phải ở nồng độ trên 35 ppm [10]. Nó được biết đến là một trong những khí thường gây tử vong nhất và là thành phần đáng kể trong các chất gây ô nhiễm không khí được tạo ra trong cuộc sống hàng ngày của con người. Một trong những mối quan tâm lớn hiện nay về môi trường là tìm ra cách giảm thiểu khí CO trong không khí và vì thế nhiều nghiên cứu tập trung vào việc tìm kiếm các vật liệu hấp phụ CO tốt để loại bỏ nó trước khi thải khí ra môi trường.

Đã có nhiều nghiên cứu về khả năng hấp phụ và giải hấp CO lên hợp kim như FeCo [11] hoặc cluster như cluster BN pha tạp Mg, Ge, Ga [10], cluster Au<sub>3</sub> pha tạp X=Sc, Y [12], cluster Au<sub>n</sub> pha tạp Ag [13]... Soltani và cộng sự [10] đã cho rằng cluster BN pha tạp kim loại nhóm chính chỉ có khả năng hấp phụ yếu CO do chỉ hình thành tương tác van der Waals giữa CO và cluster. Đáng chú ý, các nghiên cứu về cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp cho thấy khả năng hấp phụ CO của chúng cao hơn cluster tinh khiết [12]. Trên cơ sở đó, chúng tôi cho rằng nếu pha tạp một kim loại chuyển tiếp có khả năng hấp phụ tốt vào cluster germani thì có thể tạo thành những cluster có khả năng hấp phụ ưu việt. Vì vậy trong công trình này, chúng tôi thực hiện nghiên cứu sự hấp phụ carbon monoxide trên cluster germani pha tạp niken kích thước nhỏ bằng phương pháp hóa học tính toán với hi vọng tìm ra những thông tin lý thú về khả năng hấp phụ phân tử khí của loại cluster này.

## 2. Phương pháp tính

Chúng tôi sử dụng phần mềm tính toán Gaussian 03 (E.01) [14] với phiếm hàm mật độ hỗn hợp B3P86 và bộ hàm cơ sở tách ba 6-311+G(d) để tối ưu hóa hình học và tính tần số dao động của cluster và phức hình thành giữa cluster và CO. Để đánh giá độ phù hợp của mức lý thuyết cho hệ phức nghiên cứu, chúng tôi so sánh độ dài liên kết (R), tần số dao động ( $\nu$ ) của các phân tử CO và Ni(CO)<sub>4</sub> tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G (d) với kết quả thực nghiệm [15] ở Bảng 1.

**Bảng 1.** So sánh một số thông số tính toán tại B3P86/6-311+G(d) và thực nghiệm

Phân tử	Thông số	Lí thuyết	Thực nghiệm
CO	$R_{C-O}$ (Å)	1,1268	1,1283
	$\nu_{CO}$ ( $cm^{-1}$ )	2225	2143
$Ni(CO)_4$	$R_{Ni-C}$ (Å)	1,8230	1,8172
	$R_{C-O}$ (Å)	1,1364	1,1273
		2204	2132
	$\nu_{CO}$ ( $cm^{-1}$ )	2132	2058

Số liệu trong Bảng 1 cho thấy các giá trị độ dài liên kết và tần số dao động tính toán khá gần với các dữ liệu thực nghiệm, chứng tỏ phương pháp B3P86 với bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) là phương pháp tin cậy và phù hợp với hệ phức nghiên cứu. Để đánh giá năng lượng hấp phụ ( $E_{ad}$ ) của các cluster với phân tử CO, chúng tôi tính toán giá trị năng lượng hấp phụ [16] của các cluster theo công thức (1). Trong đó:  $E(CO)$ ,  $E(Ge_nNi)$ ,  $E(Ge_nNi \cdots CO)$  là năng lượng đã được hiệu chỉnh ZPE ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) ở hình học tối ưu của từng tiểu phân.

$$\Delta E_{ad} = E(Ge_nNi \cdots CO) - E(CO) - E(Ge_nNi) \quad (1)$$

Ngoài ra, năng lượng tương tác ( $E_{inter}$ ) [17] của các cluster với phân tử CO được tính theo công thức (2). Trong đó:  $E^{SP}(CO)$ ,  $E^{SP}(Ge_nNi)$  ( $n=1-9$ ) là năng lượng điểm đơn của CO và  $Ge_nNi$  ứng với hình học của chúng trong phức tương ứng.

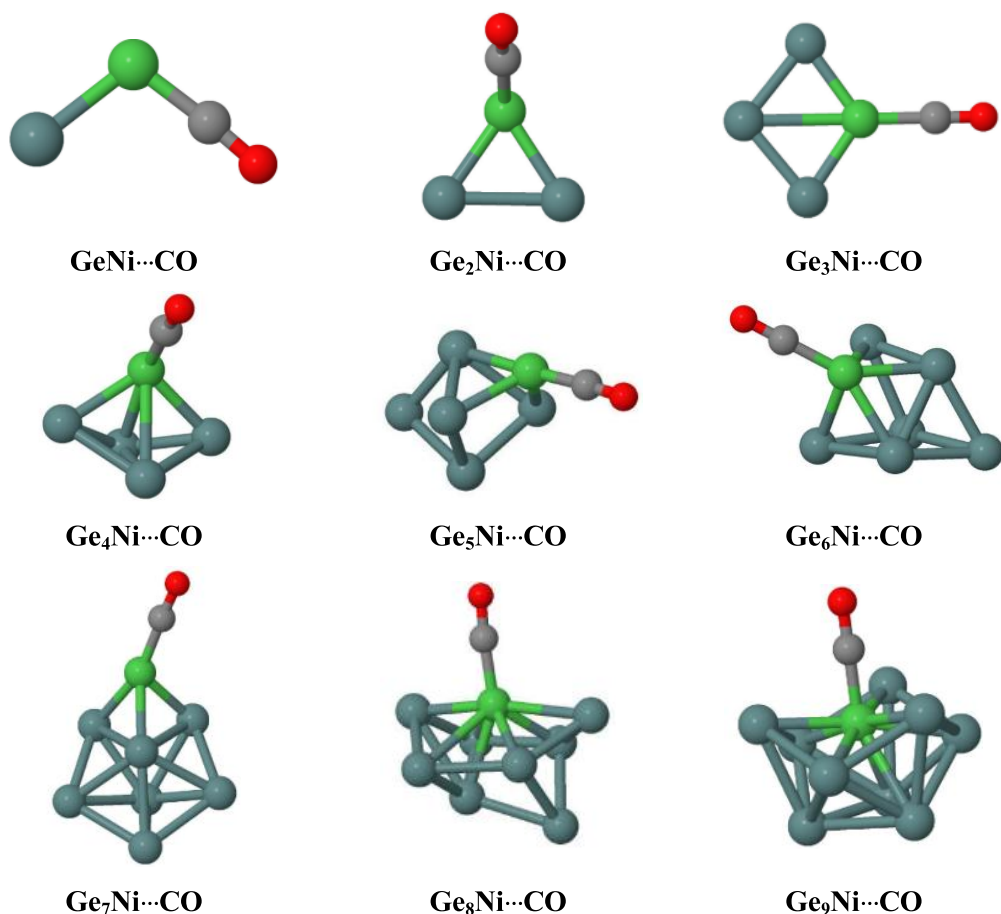
$$\Delta E_{int} = E(Ge_nNi \cdots CO) - E^{SP}(CO) - E^{SP}(Ge_nNi) \quad (2)$$

Để hiểu rõ hơn bản chất tương tác giữa CO và các cluster, chúng tôi thực hiện phân tích orbital liên kết tự nhiên bằng phần mềm NBO 5.G [18] và phân tích các điểm tới hạn liên kết trong các phức theo thuyết AIM sử dụng phần mềm AIM2000 [19] từ hàm sóng ở cùng mức lý thuyết như trên.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Cấu trúc của phức $Ge_nNi \cdots CO$ ( $n=1-9$ )

Thực hiện quá trình tìm kiếm có hệ thống và chi tiết, chúng tôi đã tìm được hơn 80 phức bền giữa CO với 9 cluster  $Ge_nNi$  ( $n=1-9$ ). Kết quả cho thấy các phức có năng lượng hấp phụ âm nhất có sự hình thành tương tác giữa nguyên tử Ni của cluster và nguyên tử C của phân tử CO. Đáng chú ý, các phức bền nhất đều được tạo thành khi hấp phụ CO lên đồng phân bền nhất của cluster. Để khảo sát sự phụ thuộc của khả năng hấp phụ theo kích thước cluster, chúng tôi chọn phức bền nhất đối với mỗi cluster và cấu trúc của các phức được minh họa ở Hình 1. Trong đó hầu hết các phức đều ở trạng thái spin singlet. Riêng hai phức  $GeNi \cdots CO$  và  $Ge_2Ni \cdots CO$  ở trạng thái spin triplet vì các cluster kích thước nhỏ  $GeNi$  và  $Ge_2Ni$  ưu tiên trạng thái spin triplet.



*Hình 1. Các phức bền nhất khi hấp phụ CO lên cluster  $Ge_nNi$  ( $n=1-9$ )*

Hầu hết các phức ở Hình 1 có trục của phân tử CO lệch so với trục chính của cluster, ngoại trừ cluster  $Ge_3Ni$  ở dạng thoi phẳng, phân tử CO nằm trên trục chính của nó và do đó phức  $Ge_3Ni...CO$  có cấu trúc đối xứng  $C_{2v}$ .

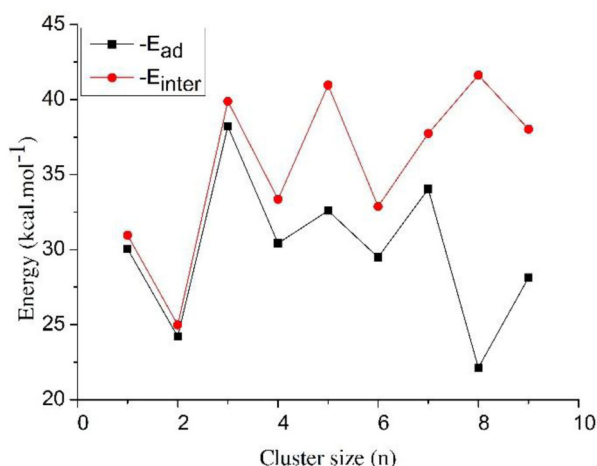
### 3.2. Năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác

Năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác của các phức bền nhất trong dãy trên được tính theo công thức (1) và (2) ở trên, số liệu thu được tổng hợp ở Bảng 2. Năng lượng tương tác thể hiện độ mạnh của tương tác giữa các monomer nhưng không tính đến năng lượng cần thiết để đưa các monomer từ hình học bền nhất của nó tới hình học bền trong phức. Do vậy, sự chênh lệch giữa 2 đại lượng này phụ thuộc vào 2 yếu tố là sự thay đổi về cấu trúc hình học của các monomer khi hình thành phức và sự chênh lệch về năng lượng dao động điểm không [20].

**Bảng 2.** Năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ), độ dài liên kết Ni-C và C-O ( $\text{\AA}$ ) và độ tăng liên kết C-O ( $\Delta d_{\text{C-O}}$ ,  $\text{\AA}$ ) trong các hệ phức  $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$  ( $n=1-9$ )

Phức	$E_{\text{ad}}$	$E_{\text{inter}}$	$d_{\text{Ni-C}}$	$d_{\text{C-O}}$	$\Delta d_{\text{C-O}}$
$\text{GeNi}\cdots\text{CO}$	-30,04	-30,96	1,7256	1,1439	0,0171
$\text{Ge}_2\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-24,20	-24,98	1,8085	1,1377	0,0110
$\text{Ge}_3\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-38,21	-39,88	1,7818	1,1375	0,0108
$\text{Ge}_4\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-30,42	-33,35	1,7892	1,1380	0,0112
$\text{Ge}_5\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-32,59	-40,96	1,7670	1,1399	0,0132
$\text{Ge}_6\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-29,49	-32,87	1,7790	1,1389	0,0122
$\text{Ge}_7\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-34,04	-37,74	1,7810	1,1412	0,0145
$\text{Ge}_8\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-22,13	-41,62	1,7605	1,1436	0,0169
$\text{Ge}_9\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-28,14	-38,03	1,7641	1,1478	0,0209

Dữ liệu ở Bảng 2 cho thấy năng lượng hấp phụ của các phức đều khá âm và biến thiên trong khoảng  $-22,13$  đến  $-38,21 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , chứng tỏ có sự hấp phụ mạnh phân tử CO lên các cluster. Dựa vào giá trị năng lượng hấp phụ có thể dự đoán rằng sự hấp phụ này là hấp phụ hóa học [21]. Để thấy rõ sự phụ thuộc của năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác vào kích thước cluster, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu thị sự phụ thuộc độ lớn của 2 đại lượng trên vào số nguyên tử Ge trong cluster như trên Hình 2. Đồ thị ở Hình 2 cho thấy khả năng hấp phụ của các cluster  $\text{Ge}_n\text{Ni}$  biến đổi mạnh theo kích thước cluster. Nhìn chung, cluster  $\text{Ge}_n\text{Ni}$  với  $n$  là số lẻ có khả năng hấp phụ mạnh hơn cluster với  $n$  chẵn bên cạnh.



**Hình 2.** Độ lớn của năng lượng hấp phụ ( $-E_{\text{ad}}$ ) và năng lượng tương tác ( $-E_{\text{inter}}$ ) của dãy phức  $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$  ( $n=1-9$ )

Trị số của năng lượng tương tác luôn lớn hơn trị số của năng lượng hấp phụ, và sự chênh lệch giữa 2 đại lượng thay đổi theo kích thước của cluster. Khi  $n=1-3$ , sự chênh lệch đó khá nhỏ, chứng tỏ sự biến dạng của các monomer không đáng kể. Ngược lại, khi  $n$  tăng lên, sự biến dạng

của cluster là khá lớn, nhưng không theo quy luật xác định. Sự biến dạng của cluster lớn nhất với  $n=8$  và sau đó tới  $n=5, 9$ .

Ngoài bản chất của nguyên tử pha tạp, cấu trúc hình học của cluster là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của cluster. Khi số lượng nguyên tử Ge tăng, nguyên tử Ni có xu hướng tạo thành cấu trúc đặc khít hơn với số phối trí của Ni cao hơn, cao nhất với  $Ge_9Ni$ . Do đó khi tâm Ni tương tác với CO sẽ bị ảnh hưởng nhiều hơn bởi các nguyên tử Ge xung quanh, làm cho khả năng hấp phụ phân tử CO giảm mặc dù năng lượng tương tác giữa 2 hợp phần của phức vẫn mạnh. Cụ thể, năng lượng hấp phụ đối với  $Ge_8Ni$  ít âm nhất ( $-22,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), hay khả năng hấp phụ thấp nhất. Trong khi đó cluster  $Ge_3Ni$  có cấu trúc hình thoi phẳng, diện tích tiếp xúc và bề mặt tương đối rộng nên cluster này có khả năng hấp phụ tốt nhất.

Khoảng cách tương tác  $Ni \cdots C$ , độ dài liên kết C-O trong các phức  $Ge_nNi \cdots CO$  và độ tăng độ dài liên kết CO trong phức so với trong phân tử CO tự do được tổng hợp ở Bảng 2. Số liệu trong bảng cho thấy  $\Delta d_{C-O}$  đều dương, chứng tỏ sau khi hấp phụ phân tử CO lên cluster, liên kết C-O bị kéo dài một khoảng từ  $0,0108-0,0209 \text{ \AA}$ . Nói cách khác, độ bền liên kết C-O giảm sau khi hình thành phức, điều này hoàn toàn hợp lý đối với nhận định về sự hấp phụ hóa học trong các hệ phức nghiên cứu.

Ngoài ra chúng tôi còn phân tích tần số dao động hóa trị của liên kết Ni-C, C-O trong phức và sự giảm tần số dao động hóa trị C-O của phức so với phân tử CO tự do ( $\nu_{CO} = 2225,16 \text{ cm}^{-1}$ ) và tập hợp số liệu ở Bảng 3. Kết quả cho thấy sự thay đổi tần số dao động hóa trị khá lớn (từ  $85,50$  đến  $198,32 \text{ cm}^{-1}$ ), ứng với sự chuyển dời đồ mạnh, chứng tỏ cluster đã tương tác mạnh với phân tử CO. Mặt khác tần số dao động của liên kết  $Ni \cdots C$  cũng khá lớn, chứng tỏ tương tác xảy ra khá mạnh giữa nguyên tử C và Ni.

**Bảng 3.** Tần số dao động hóa trị của liên kết C-O, Ni-C và sự tăng tần số dao động hóa trị C-O trong phức bền nhất của các hệ cluster  $Ge_nNi \cdots CO$  ( $n=1-9$ )

Phức	$\nu_{CO}$	$\nu_{CO}$	$\nu_{C-Ni}$
$GeNi \cdots CO$	2110,69	114,47	533,01
$Ge_2Ni \cdots CO$	2120,53	104,63	429,00
$Ge_3Ni \cdots CO$	2139,66	85,50	481,96
$Ge_4Ni \cdots CO$	2131,30	93,86	463,60
$Ge_5Ni \cdots CO$	2124,82	100,34	494,07
$Ge_6Ni \cdots CO$	2126,21	98,95	477,83
$Ge_7Ni \cdots CO$	2110,97	114,19	473,05
$Ge_8Ni \cdots CO$	2096,13	129,03	509,54
$Ge_9Ni \cdots CO$	2026,84	198,32	503,89

### 3.3. Bản chất hấp phụ hóa học của CO lên cluster $Ge_nNi$

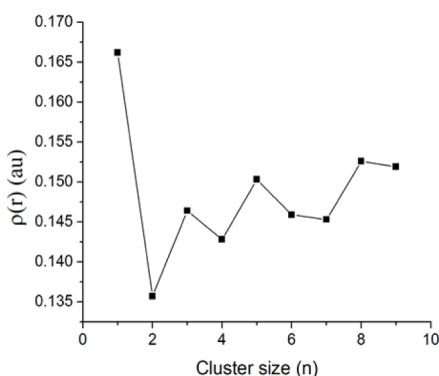
Bản chất của sự hấp phụ hóa học CO lên bề mặt kim loại chuyển tiếp thường được giải thích theo mô hình Blyholder [22] với 2 hợp phần chính gồm: (1) liên kết  $\sigma$  theo cơ chế cho nhận



(donation) từ cặp electron ở MO- $\sigma_s$  của phân tử CO (tập trung trên nguyên tử C) tới AO-d trống có đối xứng phù hợp của nguyên tử kim loại; (2) tương tác cho nhận ngược (back-donation) từ AO-d của nguyên tử kim loại tới orbital phản liên kết của C-O, MO- $\pi^*$ (C-O). Tương tác thứ nhất dẫn tới sự giảm mật độ electron trên liên kết CO, tương tác thứ hai sẽ dẫn tới sự tăng mật độ electron trên C-O và giảm độ bền liên kết C-O.

### 3.3.1. Phân tích AIM

Để hiểu rõ sự hình thành, cũng như độ bền của các tương tác hình thành trong các phức  $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$  ( $n=1-9$ ), chúng tôi tiến hành phân tích hình học topo của các phức theo thuyết AIM với mật độ electron được tính ở cùng mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Kết quả phân tích cho thấy có sự xuất hiện của các điểm tới hạn liên kết (BCP) tại các tiếp xúc C $\cdots$ Ni. Thêm vào đó, giá trị mật độ electron  $\rho(r)$  và Laplacian của mật độ ( $\nabla^2\rho(r)$ ) tại các BCP đều khá lớn, trong khoảng 0,1357–0,1662 au và 0,5287–0,6220 au, tương ứng. Trong đó, mật độ electron  $\rho(r)$  tại BCP của phức  $\text{GeNi}\cdots\text{CO}$  đạt giá trị lớn nhất (0,1662 au); còn phức  $\text{Ge}_2\text{Ni}\cdots\text{CO}$  có giá trị mật độ electron nhỏ nhất 0,1357 au. Mật độ electron khu trú tại các điểm tới hạn liên kết khá lớn, cùng với giá trị  $\nabla^2\rho(r)$  dương, cho thấy liên kết Ni-C trong các phức giữa cluster với CO thuộc loại liên kết giữa những hợp phần với cấu hình vỏ đóng và có độ bền được đóng góp bởi một phần cộng hóa trị. Điều này phù hợp với bản chất liên kết cho nhận và khẳng định sự hấp phụ CO vào các cluster khảo sát thuộc loại hấp phụ hóa học.



**Hình 3.** Sự phụ thuộc mật độ electron  $\rho(r)$  tại các điểm BCP vào kích thước cluster

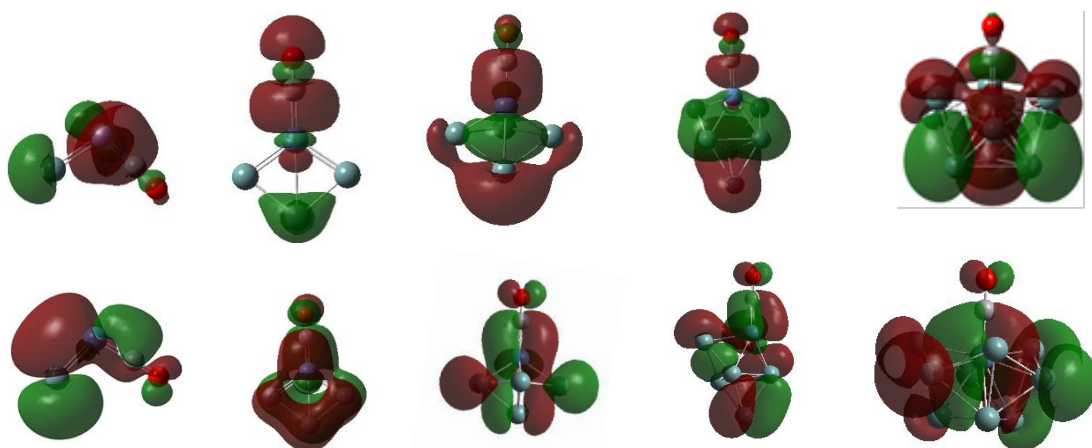
Hình 3 mô tả sự phụ thuộc của mật độ electron tại các BCP của liên kết Ni-C trong các phức theo kích thước cluster. Kết quả từ Hình 3 cùng với Hình 2 ở trên cho thấy độ lớn của năng lượng tương tác có mối liên hệ đồng biến với mật độ electron  $\rho(r)$ , nghĩa là những phức có mật độ electron tại BCP(Ni-C) lớn thì có năng lượng tương tác lớn. Như vậy, phân tích AIM cho thấy có liên kết hóa học Ni-C hình thành khi CO hấp phụ lên cluster  $\text{Ge}_n\text{Ni}$ , liên kết đó thuộc kiểu tương tác giữa các hợp phần vỏ đóng với bản chất cộng hóa trị lớn.

### 3.3.2. Phân tích orbital phân tử

Để hiểu rõ bản chất tương tác orbital trong các phức hình thành chúng tôi phân tích hình ảnh MO của các phức  $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$ . Hình 4 minh họa một số hình ảnh MO trong một số hệ phức  $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$ .

Chúng tôi nhận thấy rằng mỗi phức có một MO mô tả liên kết sigma giữa Ni và C, kí hiệu là  $\sigma(\text{Ni-C})$ , liên kết này đại diện cho hợp phần cho từ MO- $\sigma_s$  của phân tử CO tới Ni. Hình 4 (hàng trên) cho thấy có sự xen phủ orbital dọc theo liên kết Ni-C giữa nguyên tử pha tạp Ni và nguyên tử C. Do đó, chúng tôi khẳng định có tồn tại liên kết liên kết  $\sigma$  giữa Ni và C và liên kết Ni-C có sự đóng góp của hợp phần cộng hóa trị.

Hình 4 (hàng dưới) minh họa hình ảnh một số MO của phức minh họa tương tác cho nhận ngược từ các AO-3d của Ni tới các MO phản liên kết  $\pi^*$  của phân tử CO. Mặt khác, khi xem xét hình ảnh MO của các phức, chúng tôi nhận thấy có nhiều MO bị chiếm tạo thành từ sự xen phủ của các AO-3d (Ni) với MO- $\pi^*(\text{C-O})$ , vì Ni có 5 AO-3d còn CO có 2 MO phản liên kết  $\pi^*$ . Do vậy có thể nói tương tác cho nhận ngược (back-donation) từ AO-3d của nguyên tử kim loại tới MO phản liên kết của C-O, MO- $\pi^*(\text{C-O})$  đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành liên kết Ni-C trong phức.



**Hình 4.** Hình ảnh một số MO biểu diễn liên kết  $\sigma$  giữa Ni và C (hàng trên); tương tác giữa AO-3d và orbital phản liên kết  $\pi^*(\text{C-O})$  (hàng dưới) trong một số hệ phức  $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$

### 3.3.3. Phân tích NBO

Để hiểu kĩ hơn về sự hấp phụ hóa học của CO lên cluster  $\text{Ge}_n\text{Ni}$  ( $n=1-9$ ), chúng tôi dùng phương pháp NBO ở cùng mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) để tính điện tích trên các nguyên tử, mật độ chuyển điện tích (Charge Transfer, CT) từ cluster sang CO, năng lượng làm bền nhiễu loạn bậc hai,  $\Delta E_{ij}^{(2)}$ , của các tương tác cho nhận. Số liệu được tổng hợp trong Bảng 4.

**Bảng 4.** Năng lượng làm bền nhiễu loạn bậc hai ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) của tương tác cho-nhận từ Ni sang CO, điện tích ( $e$ ) trên các nguyên tử C, O và tổng mật độ điện tích (CT,  $e$ ) chuyển từ cluster sang CO trong phức  $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$

Phức	$\Delta E_{\text{LP} \rightarrow \pi^*(\text{C-O})}^{(2)}$	Điện tích		
		C	O	CO
$\text{GeNi}\cdots\text{CO}$	16,30	0,34427	-0,45222	-0,1080
$\text{Ge}_2\text{Ni}\cdots\text{CO}$	10,56	0,39305	-0,42795	-0,0349
$\text{Ge}_3\text{Ni}\cdots\text{CO}$	28,80	0,44021	-0,43047	+0,0097
$\text{Ge}_4\text{Ni}\cdots\text{CO}$	24,23	0,41150	-0,42766	-0,0162
$\text{Ge}_5\text{Ni}\cdots\text{CO}$	24,49	0,44768	-0,43820	+0,0095
$\text{Ge}_6\text{Ni}\cdots\text{CO}$	25,80	0,45541	-0,43184	+0,0236
$\text{Ge}_7\text{Ni}\cdots\text{CO}$	33,04	0,41286	-0,44317	-0,0303
$\text{Ge}_8\text{Ni}\cdots\text{CO}$	22,06	0,45486	-0,45191	+0,0030
$\text{Ge}_9\text{Ni}\cdots\text{CO}$	26,55	0,39674	-0,47490	-0,0782

Bảng 4 cho thấy có sự chuyển electron đáng kể từ các AO-3d bị chiếm của Ni sang MO phản liên kết trống  $\pi^*(\text{C-O})$ , với giá trị năng lượng làm bền nằm trong khoảng 21–33  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Tương tác cho nhận ngược này sẽ làm tăng mật độ electron của phân tử CO nhưng làm giảm độ bền của liên kết CO. Vì thế nếu mật độ electron chuyển từ Ni sang CO vượt trội so với sự chuyển electron từ việc tạo liên kết cho nhận  $\sigma(\text{Ni-C})$  thì mật độ electron trên CO sẽ âm, như trường hợp  $n=1, 2, 4, 7$ . Với  $n=1$  và 7, phân tích NBO cho thấy có tồn tại liên kết  $\sigma(\text{Ni-C})$  nhưng tương tác cho nhận ngược cũng rất mạnh với năng lượng làm bền 33,04  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Với  $n=2$  và 4, mặc dù tương tác cho nhận ngược không mạnh, nhưng liên kết  $\sigma(\text{Ni-C})$  yếu hơn (không tìm thấy trong phân tích NBO, nhưng có tồn tại khi phân tích hình ảnh MO), nên mật độ electron trên CO cũng âm. Với  $n=3, 5, 6$  và 8, mặc dù liên kết cho nhận  $\sigma(\text{Ni-C})$  mạnh nhưng tương tác cho nhận ngược yếu hơn, nên tổng điện tích trên CO trong phức là dương.

Mặt khác, phân tích NBO sự chuyển điện tích từ khung germani vào MO phản liên kết  $\pi^*(\text{C-O})$  là không đáng kể trong hầu hết các trường hợp. Chỉ có một ngoại lệ đó là hệ phức  $\text{Ge}_9\text{Ni}\cdots\text{CO}$  có sự chuyển điện tích mạnh từ các nguyên tử Ge tới MO phản liên kết của CO, điều đó giải thích cho điện tích âm trên phân tử CO trong phức này, và gây nên do kiểu hình học có số phối trí cao của Ni trong  $\text{Ge}_9\text{Ni}$ .

#### 4. Kết luận

Bằng phương pháp hóa học tính toán, chúng tôi đã rút ra được một số kết luận về sự hấp phụ của CO lên cluster  $\text{Ge}_n\text{Ni}$  ( $n=1-9$ ) như sau:

- Phức bền nhất của mỗi hệ được tạo thành từ đồng phân bền nhất của cluster với CO, có năng lượng hấp phụ trong khoảng -38,21 đến -22,13  $\text{kcal.mol}^{-1}$  và năng lượng tương tác trong khoảng -41,62 đến -24,98  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Trong dãy cluster  $\text{Ge}_n\text{Ni}$  ( $n=1-9$ ), cluster với  $n=1, 3$  có khả năng hấp phụ cao nhất, còn  $n=2, 8, 9$  có khả năng hấp phụ yếu nhất.

- Sự hấp phụ CO trong các phức khảo sát là hấp phụ hóa học. Bản chất của sự hấp phụ này gồm hai hợp phần: (1) liên kết cho nhận  $\sigma(\text{Ni-C})$  được tạo thành nhờ sự cho cặp electron từ orbital sigma của CO tới nguyên tử Ni; (2) tương tác cho nhận ngược từ AO-3d của Ni tới MO phân liên kết  $\pi^*$  của CO. Bản chất của các orbital tham gia liên kết đóng vai trò quyết định đến hình học của phức.

- Các kết quả nghiên cứu cho thấy cluster  $\text{Ge}_n\text{Ni}$  ( $n=1-9$ ) có khả năng hấp phụ mạnh CO, và khả năng hấp phụ phụ thuộc vào kích thước của cluster. Điều này mở ra nhiều lựa chọn cho vật liệu hấp phụ CO ứng dụng trong xúc tác và xử lý môi trường.

### LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện bởi sự tài trợ của Quỹ Nafosted mã số 104.06-2015.97.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. B. King, I. Silaghi- Dumitrescu, A. Kun, *A density functional theory study of five-, six- and seven-atom germanium clusters: distortions from ideal bipyramidal deltahedra in hypoelectronic structures*, Dalton Trans., 21, 3999, (2002).
2. R. B. King, I. Silaghi- Dumitrescu, M. Ută, *Density Functional Theory Study of 10-Atom Germanium Clusters: Effect of Electron Count on Cluster Geometry*, Inorg. Chem., 45, 4974, (2006).
3. Y. Negishi et al, *Photoelectron spectroscopy of germanium-fluorine binary cluster anions: the HOMO-LUMO gap estimation of  $\text{Ge}_n$  clusters*, Chem. Phys. Lett., 269, 199, (1997).
4. S. Yosida, K. Fuke, *Photoionization studies of germanium and tin clusters in the energy region of 5.0–8.8 eV: Ionization potentials for  $\text{Ge}_n$  ( $n=2-57$ ) and  $\text{Sn}_n$  ( $n=2-41$ )*, J. Chem. Phys., 111, 3880, (1999).
5. V.T. Ngan et al., *Experimental Detection and Theoretical Characterization of Germanium-Doped Lithium Clusters  $\text{Li}_n\text{Ge}$  ( $n=1-7$ )*, J. Phys. Chem. A, 113, 9080, (2009).
6. J. Wang, L. Ma, J. Zhao, G. Wang, *Structural growth sequences and electronic properties of manganese-doped germanium clusters:  $\text{MnGe}_n$  (2-15)*, J. Phys. Condens. Matter., 20, 335223, (2008).
7. X. Li, K. Su, *Structure, stability and electronic property of the gold- doped germanium cluster:  $\text{AuGe}_n$  ( $n=2-13$ )*, Theor. Chem. Acc., 124, 345-354, (2009).
8. M.A. Hayat, *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*, Academic Press, San Diego, (1991).
9. G. Schmid, *Nanoclusters—Building Blocks for Future Nanoelectronic Devices*, Adv. Eng. Mater., 3, 737-820, (2001).
10. A. Soltani, M. Bezi Javan, *Carbon monoxide interactions with pure and doped  $\text{B}_{11}\text{XN}_{12}$  ( $X=\text{Mg, Ge, Ga}$ ) nano-cluster: A theoretical study*, RSC Advances., 10, 1039, (2015).
11. P. Rochana, J. Wilcox, *A theoretical study of CO adsorption on  $\text{FeCo}(100)$  and the effect of alloying*, Surf. Sci., 605, 681, (2011).
12. N. T. Trung et al., *Nghiên cứu cấu trúc, độ bền và khả năng hấp phụ khí CO của cluster  $\text{Au}_3\text{X}^{(-1/0/1)}$  ( $X= \text{Sc, Y}$ )*, Tạp chí hóa học, 54(3), 338-342, (2016).

13. P. Lievens et al, *Carbon Monoxide Adsorption on Silver Doped Gold Clusters*, J. Phys. Chem, 115, 2103 - 2109, (2011).
14. M.J. Frisch et al., *Gaussian 03 (Revision E.01)*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT (2008).
15. E. R. Davidson, K. L. Kunze, F. B. C. Machado, S. J. Chakravorty, *The Transition Metal-Carbonyl Bond*, Ace. Chem. Res, 26, 628-635, (1993).
16. A. J. P. Carvalho, A. V. Dordio, J. P. P. Ramalho, *A DFT study on the adsorption of benzodiazepinesto vermiculite surfaces*, J. Mol. Model., 20, 2336-2344, (2014).
17. J. Řezáč, P. Hobza, *Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications*, Chem. Rev., 116, 5038-5071, (2016).
18. J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, *NBO 5.G. E. D. Glendening*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, (2004).
19. F. Biegler-König, J. Schönbohm, *An Update to the AIM2000 - Program for Atoms in Molecules*, J. Comp. Chem., (2002).
20. Đ.T. T. Diem, N. Đ. Minh, N. N. Tri, N. T. Trung, V. T. Ngan, *Adsorption of molecular hydrogen on Ge3M, Ge4M cluster using theoretical methods*, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 7, 130-136, (2018).
21. R.R. Ford, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, P. Academic, *Carbon Monoxide Adsorption on the Transition Metals*, Book chapter in Advances in Catalysis., 21, 51-150, (1970).
22. G. Blyholder, *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*, J. Phys. Chem., 68(10), 2772-2777, (1964).



## DÁNG ĐIỀU TIỆM CẬN CỦA NGHIỆM CỦA PHƯƠNG TRÌNH HAMILTON-JACOBI

NGUYỄN NGỌC QUỐC THƯƠNG<sup>1\*</sup>, BÙI LÊ TRỌNG THANH<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Toán, Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Khoa Toán-Tin, Trường Đại học KHTN-ĐHQG TP. HCM

### TÓM TẮT

*Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu dáng điệu tiệm cận của nghiệm nhớt của phương trình Hamilton-Jacobi. Trước tiên chúng tôi nhắc lại một số kết quả tiệm cận trong trường hợp tuần hoàn, sau đó chúng tôi chứng minh một số kết quả mới liên quan đến bài toán điều khiển tối ưu với dữ kiện không tuần hoàn và không bị chặn.*

**Từ khóa:** Dáng điệu tiệm cận, Điều khiển tối ưu, Nghiệm nhớt, Phương trình Hamilton-Jacobi

### ABSTRACT

#### Asymptotic behaviour of solutions of Hamilton-Jacobi equations

*In this paper, we investigate asymptotic behaviour of viscosity solutions of Hamilton-Jacobi equations. We first recall some asymptotic results in the periodic case, and then prove some new results related to optimal control problem with non-periodic and unbounded datum.*

**Keywords:** Asymptotic behaviour, Hamilton-Jacobi equation, Optimal control, Viscosity solutions.

## 1. Giới thiệu

Xét phương trình Hamilton-Jacobi dừng

$$\delta u(x) + H(x, Du(x)) = 0, \quad x \in \mathbb{R}^N, \quad (1.1)$$

và phương trình Hamilton-Jacobi tiến hóa

$$v_t(x, t) + H(x, Dv(x, t)) = 0, \quad (x, t) \in \mathbb{R}^N \times (0; +\infty), \quad (1.2)$$

trong đó  $\delta > 0$  và  $H : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$  là hàm số cho trước, gọi là toán tử Hamilton. Lưu ý rằng, với mỗi số thực dương  $\delta$  cho trước, nghiệm của phương trình (1.1) phụ thuộc vào  $\delta$ , nghĩa là  $u(x) = u_\delta(x)$ . Mục tiêu chính là nghiên cứu dáng điệu tiệm cận của nghiệm  $u_\delta(x)$  của phương trình (1.1) khi  $\delta \rightarrow 0^+$ , và dáng điệu thời gian lớn của nghiệm  $v(x, t)$  của phương trình (1.2) khi  $t \rightarrow +\infty$ .

Kết quả tiệm cận cho phương trình (1.1), khi  $\delta$  triệt tiêu đã được đề cập trong việc nghiên cứu bài toán thuần nhất hóa tuần hoàn (periodic homogenization) của phương trình Hamilton-Jacobi (xem [25], [16], [17]). Việc nghiên cứu dáng điệu thời gian lớn của nghiệm của phương trình tiến hóa (1.2) là một hướng nghiên cứu quan trọng và nhận được rất nhiều sự quan tâm. Có hai cách tiếp cận chủ yếu cho bài toán dáng điệu thời gian lớn, đó

---

\*Email: nguyennngocquocthuong@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 18/10/2018; Ngày nhận đăng: 20/11/2018

là cách tiếp cận hệ động lực (xem [20], [15], [21], [22], [23], [24], [26], [27]). Cách tiếp cận thứ hai là phương trình đạo hàm riêng (xem [10], [8], [9]).

Trong cả hai cách tiếp cận ở trên, một trong những giả thiết cơ bản đặt ra cho toán tử Hamilton  $H$  để sự hội tụ xảy ra, đó là hàm số  $H(x, p)$  tuần hoàn theo biến  $x$  và cưỡng bức theo biến  $p$ . Điều kiện tuần hoàn tương đương với việc xét không gian nền cho phương trình là hình xuyên  $\mathbb{T}^N$  (là tập compact). Điểm nổi bật của kết quả tiệm cận của hai phương trình trên là chúng có liên quan đến giá trị dừng của họ các phương trình Hamilton-Jacobi, với tham số thực  $\lambda$ ,

$$H(x, Dw(x)) = \lambda \quad x \in \mathbb{R}^N.$$

Trong bài báo này chúng tôi nhắc lại một số kết quả cơ bản về đáng điệu tiệm cận của phương trình (1.1) và (1.2) với giả thiết tuần hoàn, trong đó phép chứng minh dựa vào các kỹ thuật của nghiệm nhớt. Kỹ thuật chứng minh không mới nhưng chúng tôi trình bày lại phép chứng minh đơn giản, ngắn gọn hơn (xem Định lý 2.1). Kết quả mới của bài báo là chúng tôi xét bài toán điều khiển tối ưu với các dữ kiện  $f, \ell$  không tuần hoàn, không bị chặn và không cần điều kiện liên tục Lipschitz đặt trên hàm  $\ell$ . Các kết quả mới này được chúng tôi trình bày ở phần cuối cùng của bài báo.

Một bài toán nữa rất thú vị có liên quan đến chủ đề của bài báo này đó là nghiên cứu đáng điệu tiệm cận của bài toán điều khiển tối ưu với nhiều kì dị. Các kết quả cho trường dữ kiện tuần hoàn và bị chặn đã được nghiên cứu trong [1], [2], [3]. Gần đây, các tác giả trong [28], [29] đã đạt được một số kết quả tương tự trong trường hợp dữ kiện không tuần hoàn và không bị chặn.

Trước khi trình bày các kết quả chính của bài báo, chúng tôi nhắc lại một số kiến thức cơ sở về lý thuyết nghiệm nhớt. Các chứng minh chi tiết có thể xem trong [6], [7], [14].

Xét phương trình đạo hàm riêng phi tuyến cấp một (gọi là phương trình Hamilton-Jacobi)

$$F(x, u(x), Du(x)) = 0, \quad x \in \Omega, \tag{1.3}$$

trong đó  $\Omega \subset \mathbb{R}^N$  là một tập mở,  $F : \Omega \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$  là hàm liên tục cho trước,

$$Du(x) = \left( \frac{\partial u}{\partial x_1}(x), \frac{\partial u}{\partial x_2}(x), \dots, \frac{\partial u}{\partial x_n}(x) \right)$$

là gradient của  $u$  tại điểm  $x$ , và  $u : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  là ẩn hàm cần tìm.

Trong nhiều mô hình của bài toán ứng dụng, chẳng hạn trong bài toán điều khiển tối ưu (optimal control problems), trò chơi vi phân (differential games), hàm giá trị tối ưu (optimal value functions) không thỏa mãn phương trình (1.3) theo nghĩa cổ điển vì hàm giá trị tối ưu nói chung chỉ liên tục (thậm chí chỉ nửa liên tục) mà không khả vi. Khái niệm nghiệm nhớt (viscosity solutions) do Lions và Grandall đề xuất từ những năm 80 của thế kỷ trước (xem [11], [12], [13]) đã khắc phục được các nhược điểm trên. Điều thú vị là với khái niệm nghiệm nhớt, bài toán phương trình đạo hàm riêng (với điều kiện ban đầu, điều kiện biên thích hợp) trở nên đặt chính (well-posed).

Tiếp theo chúng tôi nhắc lại khái niệm nghiệm nhớt của phương trình đạo hàm riêng phi tuyến cấp một. Trước tiên ta giới thiệu khái niệm dưới vi phân và trên vi phân (theo nghĩa Fréchet) của hàm nửa liên tục như sau.

**Định nghĩa 1.1.** Cho hàm nửa liên tục dưới  $u : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  và  $x \in \Omega$ . Dưới vi phân (subdifferential) của  $u$  tại  $x$  được định nghĩa là tập (có thể bằng rỗng)

$$D^-u(x) = \left\{ p \in \mathbb{R}^n : \liminf_{|h| \rightarrow 0} \frac{u(x+h) - u(x) - p \cdot h}{|h|} \geq 0 \right\}.$$



**Định nghĩa 1.2.** Cho hàm nửa liên tục trên  $u : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , và  $x \in \Omega$ . Trên vi phân (superdifferential) của  $u$  tại  $x$  được định nghĩa là tập (có thể bằng rỗng)

$$D^+u(x) = \left\{ p \in \mathbb{R}^n : \limsup_{|h| \rightarrow 0} \frac{u(x+h) - u(x) - p \cdot h}{|h|} \leq 0 \right\}.$$

Ta kí hiệu

$$\text{USC}(\Omega) = \{ u : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \mid u \text{ nửa liên tục trên} \},$$

$$\text{LSC}(\Omega) = \{ u : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \mid u \text{ nửa liên tục dưới} \}.$$

**Định nghĩa 1.3.** Cho hàm số  $u : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  xác định trên  $\Omega$ .

a) Hàm số  $u \in \text{USC}(\Omega)$  được gọi là *nghiệm nhót dưới* (viscosity subsolution) của (1.3) nếu,

$$F(x, u(x), p) \leq 0, \quad \forall x \in \Omega, \quad \forall p \in D^+u(x).$$

b) Hàm số  $u \in \text{LSC}(\Omega)$  được gọi là *nghiệm nhót trên* (viscosity supersolution) của (1.3) nếu,

$$F(x, u(x), p) \geq 0, \quad \forall x \in \Omega, \quad \forall p \in D^-u(x).$$

c) Hàm số  $u \in C(\Omega)$  được gọi là *nghiệm nhót* (viscosity solution) của (1.3) nếu nó đồng thời là nghiệm nhót dưới và nghiệm nhót trên của (1.3).

Ta đưa ra định nghĩa tương đương của nghiệm nhót thông qua hàm thử (test function) như sau.

**Định nghĩa 1.4.** Cho hàm số  $u : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  xác định trên  $\Omega$ .

a) Hàm số  $u \in \text{USC}(\Omega)$  là *nghiệm nhót dưới* (viscosity subsolution) của (1.3) nếu, với mọi  $\varphi \in C^1(\Omega)$ , nếu  $x_0 \in \Omega$  là điểm cực đại địa phương của  $u - \varphi$  thì ta có

$$F(x_0, u(x_0), D\varphi(x_0)) \leq 0. \quad (1.4)$$

b) Hàm số  $u \in \text{LSC}(\Omega)$  là *nghiệm nhót trên* (viscosity supersolution) của (1.3) nếu, với mọi  $\varphi \in C^1(\Omega)$ , nếu  $x_0 \in \Omega$  là điểm cực tiểu địa phương của  $u - \varphi$  thì ta có

$$F(x_0, u(x_0), D\varphi(x_0)) \geq 0. \quad (1.5)$$

c) Hàm số  $u \in C(\Omega)$  là *nghiệm nhót* (viscosity solution) của (1.3) nếu nó đồng thời là nghiệm nhót dưới và nghiệm nhót trên.

**Ví dụ 1.1.** Hàm số  $u(x) = |x|$  là một nghiệm nhót của phương trình

$$-|u'(x)| + 1 = 0, \quad x \in (-1; 1).$$

Thật vậy, vì hàm số  $u(x) = |x|$  chỉ không khả vi tại điểm  $x_0 = 0$  nên ta chỉ cần kiểm tra tính chất nghiệm nhót của  $u$  tại điểm đó. Ta có  $D^+u(0) = \emptyset$ ,  $D^-u(0) = [-1; 1]$ . Do đó  $-|p| + 1 \geq 0$  với mọi  $p \in D^-u(0)$ . Theo Định nghĩa 1.3,  $u$  là nghiệm nhót của phương trình đã cho.

## 2. Kết quả tiệm cận trong trường hợp tuần hoàn

Xét hai phương trình (1.1) và (1.2), trong đó toán tử Hamilton  $H$  thỏa mãn các giả thiết sau:

(H1)  $H : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$  liên tục;

(H2) Với mỗi  $p \in \mathbb{R}^N$ , hàm số  $x \mapsto H(x, p)$  là  $\mathbb{Z}^N$  tuần hoàn, nghĩa là

$$H(x + \xi, p) = H(x, p), \quad \forall \xi \in \mathbb{Z}^N, \forall p \in \mathbb{R}^N;$$

(H3) Với mỗi  $p \in \mathbb{R}^N$ , hàm số  $x \mapsto H(x, p)$  là cưỡng bức, nghĩa là

$$\lim_{|x| \rightarrow +\infty} H(x, p) = +\infty, \quad \forall p \in \mathbb{R}^N.$$

Xét họ các phương trình Hamilton-Jacobi có dạng

$$H(x, Dw(x)) = \lambda, \quad x \in \mathbb{R}^N, \quad (2.1)$$

trong đó  $\lambda$  là tham số thực. Giá trị dừng (critical value) của phương trình (2.1) được định nghĩa là

$$\lambda_0 = \inf \{ \lambda \in \mathbb{R} : (2.1) \text{ có nghiệm nhất dưới} \}. \quad (2.2)$$

Khi đó phương trình tương ứng

$$H(x, Dw(x)) = \lambda_0, \quad x \in \mathbb{R}^N \quad (2.3)$$

được gọi là phương trình dừng (critical equation).

Kết quả sau khẳng định sự tồn tại của nghiệm nhất bị chặn trên toàn không gian  $\mathbb{R}^N$ . Phép chứng minh có thể xem trong [25], [19].

**Mệnh đề 2.1.** Phương trình dừng (2.3) có nghiệm nhất liên tục, bị chặn trên  $\mathbb{R}^N$ .

Từ kết quả trên ta chứng minh được hai kết quả tiệm cận quan trọng sau đây. Ý tưởng của phép chứng minh dựa vào nguyên lý so sánh giữa nghiệm nhất dưới và nghiệm nhất trên.

**Định lý 2.1.** Giả sử  $u_\delta(x)$  và  $v(x, t)$  lần lượt là nghiệm của phương trình dừng (1.1) và phương trình tiến hoá (1.2). Khi đó

a)  $\delta u_\delta(x) \rightarrow -\lambda_0$  đều theo biến  $x$  trong  $\mathbb{R}^N$ , khi  $\delta \rightarrow 0^+$ ;

b)  $\frac{v(x, t)}{t} \rightarrow -\lambda_0$  đều theo biến  $x$  trong  $\mathbb{R}^N$ , khi  $t \rightarrow +\infty$ .

*Chứng minh.* a) Gọi  $w$  là nghiệm nhất của phương trình (2.3). Bằng cách thêm hằng số thích hợp, ta có thể giả sử  $w > 0$  trong  $\mathbb{R}^N$ . Khi đó  $w - \frac{\lambda_0}{\delta}$  là nghiệm nhất của phương trình (1.1). Theo nguyên lý so sánh giữa nghiệm nhất dưới và nghiệm nhất trên, ta có

$$w - \frac{\lambda_0}{\delta} \leq u_\delta \quad \forall x \in \mathbb{R}^N.$$

Từ đó suy ra

$$\delta w - \lambda_0 \leq \delta u_\delta \quad \forall x \in \mathbb{R}^N.$$

Do đó

$$\liminf_{\delta \rightarrow 0^+} \inf_{x \in \mathbb{R}^N} \delta u_\delta(x) \geq -\lambda_0.$$

Một cách tương tự, theo nguyên lý so sánh nghiệm nhất, ta có

$$w - \frac{\lambda_0}{\delta} \geq u_\delta \quad \forall x \in \mathbb{R}^N.$$

Từ đó suy ra

$$\delta w - \lambda_0 \geq \delta u_\delta \quad \forall x \in \mathbb{R}^N.$$

Do đó

$$\limsup_{\delta \rightarrow 0^+} \sup_{x \in \mathbb{R}^N} \delta u_\delta(x) \leq -\lambda_0.$$

Vậy  $\delta u_\delta(x) \rightarrow -\lambda_0$  đều theo biến  $x$  trong  $\mathbb{R}^N$ , khi  $\delta \rightarrow 0^+$ .

b) Tương tự như chứng minh ở phần a), giả sử  $w > 0$  là nghiệm nhất của phương trình (2.3). Khi đó  $w - \lambda_0 t$  là nghiệm nhất của phương trình tiến hóa (1.2). Theo nguyên lý so sánh nghiệm nhất, ta có

$$w(x) - \lambda_0 t \leq v(x, t) \quad \forall (x, t) \in \mathbb{R}^N \times (0; +\infty).$$

Chia hai vế cho  $t$  rồi cho  $t \rightarrow +\infty$ , ta được

$$\liminf_{t \rightarrow +\infty} \inf_{x \in \mathbb{R}^N} \frac{v(x, t)}{t} \geq -\lambda_0.$$

Tương tự, ta có

$$w(x) - \lambda_0 t \geq v(x, t) \quad \forall (x, t) \in \mathbb{R}^N \times (0; +\infty).$$

Từ đó suy ra

$$\limsup_{t \rightarrow +\infty} \sup_{x \in \mathbb{R}^N} \frac{v(x, t)}{t} \leq -\lambda_0.$$

Vậy  $\frac{v(x, t)}{t} \rightarrow -\lambda_0$  đều theo biến  $x$  trong  $\mathbb{R}^N$ , khi  $t \rightarrow +\infty$ . □

### 3. Liên hệ với kết quả điều khiển ergodic

Một trong những mô hình tiêu biểu dẫn đến phương trình Hamilton-Jacobi cấp một đó là bài toán điều khiển tối ưu. Xét hệ điều khiển phi tuyến có dạng

$$\begin{cases} y'(s) = f(y(s), \alpha(s)), & s > 0 \\ y(0) = x, \end{cases} \quad (3.1)$$

trong đó  $\alpha : [0; +\infty) \rightarrow A$  là hàm đo được (gọi là "hàm điều khiển"),  $A \subset \mathbb{R}^M$  là tập con compact (gọi là "tập điều khiển"),  $f : \mathbb{R}^N \times A \rightarrow \mathbb{R}^N$  là hàm số cho trước,  $x \in \mathbb{R}^N$  là vị trí ban đầu và  $y(s) \equiv y_x(s; \alpha) \in \mathbb{R}^N$ , với  $s \geq 0$ , là nghiệm (còn gọi là quỹ đạo) của hệ (3.1). Để đơn giản ta ký hiệu

$$\mathcal{A} = \{ \alpha : [0; +\infty) \rightarrow A \mid \alpha \text{ đo được} \}.$$

Xét hai bài toán tối ưu hóa động lực liên kết với hệ (3.1) như sau

$$u(x) := \inf_{\alpha \in \mathcal{A}} \int_0^{+\infty} \ell(y(s), \alpha(s)) e^{-\delta s} ds, \quad (3.2)$$

$$v(x, t) := \inf_{\alpha \in \mathcal{A}} \left\{ \int_0^t \ell(y(s), \alpha(s)) ds + g(y(t)) \right\} \quad (3.3)$$

trong đó  $\delta$  là tham số dương và  $y(\cdot)$  là nghiệm của hệ (3.1). Các hàm số  $u(x)$  và  $v(x, t)$  được gọi là các hàm giá trị tối ưu (optimal value functions). Các giả thiết cơ bản đặt ra cho dữ kiện của bài toán như sau:

(A1)  $f : \mathbb{R}^N \times A \rightarrow \mathbb{R}^N$  là hàm liên tục, bị chặn và thỏa mãn điều kiện Lipschitz

$$|f(x, a) - f(y, a)| \leq L_1|x - y| \quad \forall a \in A.$$

(A2)  $\ell : \mathbb{R}^N \times A \rightarrow \mathbb{R}$  là hàm liên tục, bị chặn và thỏa mãn điều kiện Lipschitz

$$|\ell(x, a) - \ell(y, a)| \leq L_2|x - y| \quad \forall a \in A.$$

(A3)  $g : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$  là hàm liên tục và bị chặn.

(A4) Với mỗi  $a \in A$ , các hàm  $x \mapsto f(x, a)$  và  $x \mapsto \ell(x, a)$  là  $\mathbb{Z}^N$ -tuần hoàn, nghĩa là

$$f(x + \xi, a) = f(x, a), \quad \ell(x + \xi, a) = \ell(x, a) \quad \forall \xi \in \mathbb{Z}^N, \forall x \in \mathbb{R}^N, \forall a \in A.$$

(A5) Tồn tại  $r > 0$  sao cho

$$B(0, r) \subset \overline{\text{co}} \{f(y, a) : a \in A\} \quad \forall y \in \mathbb{R}^N.$$

Với giả thiết (A1), với mỗi  $x \in \mathbb{R}^N$  và  $\alpha \in \mathcal{A}$  cho trước, hệ (3.1) có nghiệm duy nhất  $y(s)$ ,  $s > 0$ .

Dựa vào nguyên lý quy hoạch động của Bellman, ta có thể đặc trưng các hàm giá trị  $u$  và  $v$  như là nghiệm nhỏ nhất của phương trình Hamilton-Jacobi-Bellman. Phép chứng minh có thể xem trong [6].

**Mệnh đề 3.1.** *Giả sử các giả thiết (A1)-(A5) được thỏa mãn. Khi đó các hàm giá trị tối ưu  $u(x)$  và  $v(x, t)$  lần lượt là nghiệm nhỏ nhất duy nhất của các phương trình Hamilton-Jacobi-Bellman sau đây*

$$\delta u(x) + H(x, Du(x)) = 0, \quad x \in \mathbb{R}^N, \quad (3.4)$$

$$\begin{cases} v_t(x, t) + H(x, Dv(x, t)) = 0, & (x, t) \in \mathbb{R}^N \times (0; +\infty), \\ v(x, 0) = g(x) & x \in \mathbb{R}^N. \end{cases} \quad (3.5)$$

trong đó

$$H(x, p) = \max_{a \in A} \{ -p \cdot f(x, a) - \ell(x, a) \}. \quad (3.6)$$

**Nhận xét 3.1.** Dưới các giả thiết (A1)-(A5), toán tử Hamilton-Bellman  $H$  được xác định bởi (3.6) thỏa mãn các giả thiết (H1)-(H3), do đó các hàm giá trị tối ưu  $u$  và  $v$  thỏa mãn các kết quả tiệm cận của Định lý 2.1. Đây được biết đến là kết quả điều khiển ergodic đã được Arisawa chứng minh trong các công trình [4] và [5].

#### 4. Một số kết quả trong trường hợp không tuần hoàn

Phần này dành cho việc nghiên cứu bài toán điều khiển tối ưu với dữ kiện không bị chặn và không tuần hoàn. Các kết quả mới của bài báo là Định lý 4.1, Định lý 4.2, Định lý 4.3. Trước tiên ta phát biểu một số giả thiết được dùng trong phần này.

(B1)  $f : \mathbb{R}^N \times A \rightarrow \mathbb{R}^N$  là hàm liên tục và thoả mãn điều kiện Lipschitz

$$|f(x, a) - f(y, a)| \leq L|x - y| \quad \forall a \in A.$$

(B2)  $\ell : \mathbb{R}^N \times A \rightarrow \mathbb{R}$  là hàm liên tục.

(B3) Hệ (3.1) là điều khiển được địa phương, nghĩa là với mỗi tập compact  $K \subset \mathbb{R}^N$ , với bất kỳ  $x, z \in K$ , tồn tại  $T_K > 0$  và  $\bar{a} \in A$  sao cho  $y_x(\bar{t}, \bar{a}) = z$ , với  $\bar{t} \leq T_K$ .

(B4) Hệ (3.1) là điều khiển được Lipschitz địa phương, nghĩa là với mỗi tập compact  $K \subset \mathbb{R}^N$ , với bất kỳ  $x, z \in K$ , tồn tại  $L_K > 0$  và  $\bar{a} \in A$  sao cho  $y_x(\bar{t}, \bar{a}) = z$ , với  $\bar{t} \leq L_K|x - z|$ .

Trước tiên ta chứng minh hai bổ đề cơ bản liên quan đến quỹ đạo của hệ (3.1). Hai bổ đề này được dùng trong việc chứng minh một số kết quả ở phần sau.

**Bổ đề 4.1.** *Giả sử (B1). Khi đó*

$$|f(x, a)| \leq C(1 + |x|), \quad \forall x \in \mathbb{R}^N, a \in A,$$

trong đó  $C = \max\{M, L\}$ ,  $M = \max_{a \in A} |f(0, a)|$ ,  $L$  là hằng số Lipschitz của  $f$ .

*Chứng minh.* Theo giả thiết (B1), ta có

$$|f(x, a) - f(0, a)| \leq L|x|, \quad x \in \mathbb{R}^N, a \in A,$$

do đó

$$|f(x, a)| \leq L|x| + |f(0, a)| \leq L|x| + M \leq C(1 + |x|),$$

trong đó  $M = \max_{a \in A} |f(0, a)|$ ,  $C = \max\{M, L\}$ . □

**Bổ đề 4.2.** *Giả sử (B1). Khi đó*

$$|y_x(t, \alpha)| \leq (|x| + Ct)e^{Ct}, \quad \forall t \geq 0, \alpha \in A,$$

trong đó  $C$  là hằng số như trong Bổ đề 4.1. Hệ quả là, với bất kỳ  $r > 0$ , tồn tại  $R > 0$  sao cho

$$y_x(t, \alpha) \in B_R, \quad \forall t \in [0, T],$$

với mọi hàm điều khiển  $\alpha : [0, T] \rightarrow A$  và mọi  $x \in B_r$ .

*Chứng minh.* Theo Bổ đề 4.1, ta có

$$|f(y, a)| \leq C(1 + |y|), \quad y \in \mathbb{R}^N, a \in A.$$

Ta có

$$\frac{d}{dt}|y_x(t, \alpha)| \leq \left| \frac{d}{dt}y_x(t, \alpha) \right| = |f(y_x(t, \alpha), \alpha(t))| \leq C(1 + |y_x(t, \alpha)|).$$

Từ đó suy ra,

$$|y_x(t, \alpha)| - |y_x(0, \alpha)| \leq \int_0^t C(1 + |y_x(s, \alpha)|) ds,$$

do vậy,

$$|y_x(t, \alpha)| \leq |x| + Ct + C \int_0^t |y_x(s, \alpha)| ds.$$

Theo bất đẳng thức Gronwall, ta nhận được

$$|y_x(t, \alpha)| \leq (|x| + Ct)e^{Ct}, \quad \forall t \geq 0, \alpha \in A.$$

□

Xét bài toán cực tiểu hóa phiếm hàm tích phân

$$J^k(x, \alpha) := \limsup_{T \rightarrow \infty} \int_0^T [\ell(y_x(t, \alpha), \alpha(t)) + k] dt,$$

trong đó  $y_x(t, \alpha)$  là nghiệm của hệ điều khiển (3.1) và  $k$  là hằng số cho trước. Hàm giá trị tối ưu tương ứng là

$$v^k(x) := \inf_{\alpha \in \mathcal{A}} J^k(x, \alpha). \quad (4.1)$$

Lưu ý rằng vì  $\ell$  không bị chặn và phiếm hàm tích phân suy rộng không chứa hằng số "discounted factor" nên hàm giá trị tối ưu  $v^k(x)$  có thể vô hạn trong  $\mathbb{R}^N$ . Vai trò của hằng số  $k$  là nhằm "đảm bảo" cho  $v^k(x)$  hữu hạn.

Ta có kết quả đầu tiên sau đây.

**Định lý 4.1.** *Có định  $k \in \mathbb{R}$ . Giả sử (B1), (B2), (B3).*

a) *Nếu  $x_0 \in \mathbb{R}^N$  sao cho  $v^k(x_0) = -\infty$  thì  $v^k(x) = -\infty$  với mọi  $x \in \mathbb{R}^N$ .*

b) *Nếu  $x_0 \in \mathbb{R}^N$  sao cho  $v^k(x_0) = +\infty$  thì  $v^k(x) = +\infty$  với mọi  $x \in \mathbb{R}^N$ .*

*Chứng minh.* a) Giả sử  $x_0 \in \mathbb{R}^N$  sao cho  $v^k(x_0) = -\infty$ . Lấy  $m \in \mathbb{R}$ , tồn tại  $\bar{\alpha} \in \mathcal{A}$  sao cho

$$J^k(x_0, \bar{\alpha}) = \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_{x_0}(t, \bar{\alpha}), \bar{\alpha}(t)) + k] dt < m.$$

Xét  $x \in \mathbb{R}^N$ . Bởi giả thiết (B4), tồn tại  $T_K > 0$  và  $a \in A$ , với  $K \subset \mathbb{R}$  compact chứa  $x_0, x$  sao cho

$$y_x(\bar{t}, a) = x_0 \quad \text{với } \bar{t} \leq T_K.$$

Xét hàm điều khiển

$$\alpha^*(t) = \begin{cases} a(t) & \text{nếu } t \leq \bar{t} \\ \bar{\alpha}(t - \bar{t}) & \text{nếu } t > \bar{t}. \end{cases}$$

Khi đó theo tính chất nửa nhóm, ta có

$$y_x(s + \bar{t}, \alpha^*) = y_{y_x(\bar{t}, a)}(s, \bar{\alpha}) = y_{x_0}(s, \bar{\alpha}).$$

Ta có

$$\begin{aligned} v^k(x) &\leq J^k(x, \alpha^*) \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + k] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_{\bar{t}}^T [\ell(y_x(s, \alpha^*), \bar{\alpha}(s - \bar{t})) + k] ds \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + k] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_x(s + \bar{t}, \alpha^*), \bar{\alpha}(s)) + k] ds \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + k] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_{x_0}(s, \bar{\alpha}), \bar{\alpha}(s)) + k] ds \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + k] dt + J^k(x_0, \bar{\alpha}), \end{aligned}$$

trong đó  $\int_0^{\bar{t}} \ell(y_x(t, a), a(t)) dt \in \mathbb{R}$ . Vì  $J^k(x_0, \bar{\alpha}) < m$  với mọi  $m \in \mathbb{R}$ , ta suy ra  $v^k(x) = -\infty$ .

b) Giả sử  $x_0 \in \mathbb{R}^N$  sao cho  $v^k(x_0) = +\infty$ . Lấy  $x \in \mathbb{R}^N$ , rõ ràng  $v(x) > -\infty$ , nếu không như thế thì theo chứng minh phần a),  $v(x_0) = -\infty$ . Do đó, với  $\varepsilon \in \mathbb{R}$  cho trước, tồn tại  $\bar{\alpha} \in \mathcal{A}$  sao cho

$$v^k(x) \geq \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_x(t, \bar{\alpha}), \bar{\alpha}(t)) + k] dt - \varepsilon. \quad (4.2)$$

Bởi giả thiết (B4), tồn tại  $T_K > 0$  và  $a \in \mathcal{A}$ , với  $K \subset \mathbb{R}^N$  là tập compact chứa  $x_0, x$  sao cho

$$y_{x_0}(\bar{t}, a) = x \quad \text{với } \bar{t} \leq T_K.$$

Ta xét hàm điều khiển

$$\alpha^*(t) = \begin{cases} a(t) & \text{nếu } t \leq \bar{t} \\ \bar{\alpha}(t - \bar{t}) & \text{nếu } t > \bar{t}. \end{cases}$$

Khi đó theo tính chất nửa nhóm,

$$y_{x_0}(s + \bar{t}, \alpha^*) = y_{y_{x_0}(\bar{t}, a)}(s, \bar{\alpha}) = y_x(s, \bar{\alpha}).$$

Ta có đánh giá

$$\begin{aligned} J^k(x_0, \alpha^*) &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_{x_0}(t, a), a(t)) + k] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_{\bar{t}}^T [\ell(y_{x_0}(s, \alpha^*), \bar{\alpha}(s - \bar{t})) + k] ds \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_{x_0}(t, a), a(t)) + k] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_{x_0}(s + \bar{t}, \alpha^*), \bar{\alpha}(s)) + k] ds \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_{x_0}(t, a), a(t)) + k] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_x(s, \bar{\alpha}), \bar{\alpha}(s)) + k] ds. \end{aligned}$$

Vì

$$v^k(x_0) = \inf_{\alpha \in \mathcal{A}} J^k(x_0, \alpha) = +\infty,$$

nên

$$J^k(x_0, \alpha^*) = +\infty.$$

Hơn nữa,

$$\int_0^{\bar{t}} [\ell(y_{x_0}(t, a), a(t)) + k] dt \in \mathbb{R},$$

do đó,

$$\limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_x(s, \bar{\alpha}), \bar{\alpha}(s)) + k] ds = +\infty.$$

Từ đó suy ra, theo (4.2),  $v^k(x) = +\infty$ . □

Từ kết quả trên ta dễ dàng suy ra được hệ quả quan trọng sau.

**Hệ quả 4.1.** *Cố định  $k \in \mathbb{R}$ . Giả sử (B1), (B2), (B3). Nếu tồn tại  $x_0 \in \mathbb{R}^N$  sao cho  $v^k(x_0) \in \mathbb{R}$  thì  $v^k(x) \in \mathbb{R}$  với mọi  $x \in \mathbb{R}^N$ .*

Lưu ý rằng, trong hệ quả trên hằng số  $k$  được cho trước và chúng ta giả sử rằng  $v^k(x_0)$  hữu hạn tại điểm  $x_0$  nào đó trong  $\mathbb{R}^N$ . Vấn đề đặt ra là liệu có tồn tại điểm  $x_0$  như thế hay không? Nếu câu trả lời là khẳng định thì hàm giá trị  $v^k(x)$  hữu hạn tại mọi điểm  $x \in \mathbb{R}^N$ . Tuy nhiên chúng ta chưa có câu trả lời cho sự tồn tại của điểm  $x_0$  để  $v^k(x_0) \in \mathbb{R}$ . Thay vào đó chúng ta quan tâm đến bài toán sau: Cố định  $x_0 \in \mathbb{R}^N$ . Tồn tại hay không hằng số  $c$  sao cho  $v^c(x_0) \in \mathbb{R}$ . Nếu hằng số  $c$  như thế tồn tại, thì theo Hệ quả 4.1,  $v^c(x) \in \mathbb{R}$  với mọi  $x \in \mathbb{R}^N$ . Để trả lời cho câu hỏi này, ta xét tập sau

$$\mathcal{F} := \{k \in \mathbb{R} : v^k(x) \in \mathbb{R}, \forall x \in \mathbb{R}^N\}.$$

**Định lý 4.2.** *Giả sử (B1), (B2), (B3). Khi đó  $\mathcal{F} \neq \emptyset$ . Hơn nữa nếu  $c \in \mathcal{F}$  thì  $\mathcal{F} = \{c\}$ .*

*Chứng minh.* Xét hàm số  $\varphi : \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N \rightarrow [-\infty, +\infty]$  được cho bởi

$$\varphi(k, x) = v^k(x), \quad (k, x) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N.$$

Rõ ràng với mỗi  $x_0 \in \mathbb{R}^N$ ,

$$\varphi(k, x_0) \leq \varphi(k', x_0), \quad \forall k \leq k'.$$

Hơn nữa

$$\lim_{k \rightarrow -\infty} \varphi(k, x_0) = -\infty, \quad \lim_{k \rightarrow +\infty} \varphi(k, x_0) = +\infty.$$

Do đó tồn tại  $k_0 := k_0(x_0) \in \mathbb{R}$  ( $k_0$  phụ thuộc vào  $x_0$ ) sao cho  $\varphi(k_0, x_0) := v^{k_0}(x_0) \in \mathbb{R}$ . Khi đó, theo Hệ quả 4.1,  $v^{k_0}(x) \in \mathbb{R}$  với mọi  $x \in \mathbb{R}^N$ , tức là  $k_0 \in \mathcal{F}$ , hay  $\mathcal{F} \neq \emptyset$ .

Giả sử  $c \in \mathcal{F}$ . Ta sẽ chứng minh rằng  $c' \notin \mathcal{F}$  với bất kỳ  $c' \neq c$ . Thật vậy, cố định  $x \in \mathbb{R}^N$ , vì  $v^c(x) := \inf_{\alpha \in \mathcal{A}} J^c(x, \alpha) \in \mathbb{R}$ , với  $\varepsilon > 0$  cho trước, tồn tại  $\bar{\alpha} \in \mathcal{A}$  sao cho

$$J^c(x, \bar{\alpha}) < v^c(x) + \varepsilon < +\infty.$$

Hơn nữa,

$$-\infty < v^c(x) \leq J^c(x, \bar{\alpha}).$$



Do đó,

$$J^c(x, \bar{\alpha}) \in \mathbb{R}.$$

Lấy  $T > 0$ , với hàm điều khiển  $\bar{\alpha} \in \mathcal{A}$  ở trên, ta có

$$\int_0^T [\ell(\bar{y}(t), \bar{\alpha}(t)) + c'] dt = \int_0^T [\ell(\bar{y}(t), \bar{\alpha}(t)) + c] dt + (c' - c)T.$$

Cho  $T \rightarrow +\infty$ , và bởi  $J^c(x, \bar{\alpha}) \in \mathbb{R}$ , ta được

$$J^{c'}(x, \bar{\alpha}) = -\infty, \quad \forall c' < c,$$

$$J^{c'}(x, \bar{\alpha}) = +\infty, \quad \forall c' > c.$$

Sự kiện  $c' \notin \mathcal{F}$  được lập luận như sau:

- Nếu  $c' < c$ , ta có

$$v^{c'}(x) := \inf_{\alpha \in \mathcal{A}} J^{c'}(x, \alpha) \leq J^{c'}(x, \bar{\alpha}) = -\infty,$$

do đó  $c' \notin \mathcal{F}$ .

- Nếu  $c' > c$ , lấy  $T > 0$  và bất kỳ  $\alpha \in \mathcal{A}$ , ta có

$$\int_0^T [\ell(y(t), \alpha(t)) + c'] dt = \int_0^T [\ell(y(t), \alpha(t)) + c] dt + (c' - c)T. \quad (4.3)$$

Hơn nữa,

$$J^c(x, \alpha) \geq v^c(x) > -\infty, \quad \forall \alpha \in \mathcal{A}.$$

Cho  $T \rightarrow +\infty$  in (4.3), ta được

$$J^{c'}(x, \alpha) = +\infty, \quad \forall \alpha \in \mathcal{A},$$

do đó

$$v^{c'}(x) := \inf_{\alpha \in \mathcal{A}} J^{c'}(x, \alpha) = +\infty.$$

Suy ra  $c' \notin \mathcal{F}$ .

□

**Định nghĩa 4.1.** Phần tử duy nhất  $c$  trong tập  $\mathcal{F}$  được gọi là *giá trị dừng (critical value)* của bài toán điều khiển tối ưu (4.1) liên kết với hệ điều khiển (3.1).

Từ bây giờ, để cho đơn giản, ta viết  $J(x, \alpha) := J^c(x, \alpha)$  và  $v(x) := v^c(x)$ , trong đó  $c$  là giá trị dừng được định nghĩa ở trên.

Tiếp theo ta nghiên cứu tính chất chính quy của hàm giá trị tối ưu  $v$ . Giả thiết mấu chốt cho kết quả sau đây là tính điều khiển được Lipschitz địa phương của hệ điều khiển (3.1).

**Định lý 4.3.** *Giả sử (B1)-(B4). Khi đó hàm giá trị tối ưu  $v$  liên tục trong  $\mathbb{R}^N$ .*

*Chứng minh.* Cố định  $x \in \mathbb{R}^N$ ,  $r > 0$  và xét  $z \in B(x, r)$ . Rõ ràng  $B(x, r)$  là một tập compact chứa  $x$  và  $z$ . Với bất kỳ  $\varepsilon > 0$ , tồn tại  $\bar{\alpha} \in \mathcal{A}$  sao cho

$$v(z) \geq \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_z(t, \bar{\alpha}), \bar{\alpha}(t)) + c] dt - \varepsilon. \quad (4.4)$$

Theo giả thiết (B4), tồn tại  $L_r > 0$  và  $a \in \mathcal{A}$  sao cho

$$y_x(\bar{t}, a) = z \quad \text{với } \bar{t} \leq L_r |x - z|.$$

Ta xét hàm điều khiển

$$\alpha^*(t) = \begin{cases} a(t) & \text{nếu } t \leq \bar{t} \\ \bar{\alpha}(t - \bar{t}) & \text{nếu } t > \bar{t}. \end{cases}$$

Khi đó theo tính chất nửa nhóm, ta có

$$y_x(s + \bar{t}, \alpha^*) = y_{y_x(\bar{t}, a)}(s, \bar{\alpha}) = y_z(s, \bar{\alpha}).$$

Ta có

$$\begin{aligned} v(x) &\leq J(x, \alpha^*) \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + c] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_{\bar{t}}^T [\ell(y_x(s, \alpha^*), \bar{\alpha}(s - \bar{t})) + c] ds \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + c] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_x(s + \bar{t}, \alpha^*), \bar{\alpha}(s)) + c] ds \\ &= \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + c] dt + \limsup_{T \rightarrow +\infty} \int_0^T [\ell(y_z(s, \bar{\alpha}), \bar{\alpha}(s)) + c] ds \\ &\leq \int_0^{\bar{t}} [\ell(y_x(t, a), a(t)) + c] dt + v(z) + \varepsilon. \end{aligned}$$

Theo Bổ đề 4.2, bằng cách đặt  $R_x := (|x| + k\bar{t})e^{k\bar{t}}$ , ta có  $y_x(t, a) \in B_{R_x}$  với mọi  $t \in [0, \bar{t}]$ . Hơn nữa  $a(t) \in A$  với mọi  $t \in [0, \bar{t}]$ , và  $\ell : B_{R_x} \times A \rightarrow \mathbb{R}$  liên tục theo hai biến, do đó tồn tại

$$M_x = \max_{y \in B_{R_x}, a \in A} [\ell(y, a) + c].$$

Từ đó suy ra

$$\begin{aligned} v(x) - v(z) &\leq \bar{t}M_x + \varepsilon \\ &\leq L_r M_x |x - z| + \varepsilon. \end{aligned}$$

Lập luận một cách tương tự, ta nhận được

$$v(z) - v(x) \leq L_r \widetilde{M}_x |x - z| + \varepsilon,$$

trong đó

$$\widetilde{M}_x = \max_{y \in B_{\widetilde{R}_x}, a \in A} [\ell(y, a) + c], \quad \widetilde{R}_x := (|x| + r + k\bar{t})e^{k\bar{t}}.$$

Vi  $\varepsilon$  là bất kỳ, cho nên chứng minh hoàn tất. □

Tiếp theo ta đưa ra đặc trưng nghiệm nhất cho hàm giá trị tối ưu  $v$ . Kết quả này đã được biết đến với các giả thiết chính quy đặt trên các dữ kiện  $f, g$  và ý tưởng của phép chứng minh dựa vào nguyên lý quy hoạch động của Bellman (Dynamic Programming Principle). Dựa vào phương pháp chứng minh đó (chẳng hạn xem trong [6]) với một vài thay đổi kỹ thuật, ta có thể chứng minh được hai kết quả tương tự như sau. Điều khác biệt trong kết quả của chúng tôi là hàm  $\ell$  không bị chặn, không thỏa mãn điều kiện Lipschitz và hằng số "discounted factor" là bằng không.

**Mệnh đề 4.1** (Nguyên lý quy hoạch động). *Giả sử (B1)-(B3). Khi đó với mọi  $x \in \mathbb{R}^N$  và mọi  $t > 0$ ,*

$$v(x) = \inf_{\alpha \in A} \left\{ \int_0^t [\ell(y_x(s, \alpha), \alpha(s)) + c] ds + v(y_x(t, \alpha)) \right\}$$

**Mệnh đề 4.2** (Phương trình HJB). *Giả sử (B1)-(B4). Khi đó,  $v$  là một nghiệm nhất của phương trình Hamilton-Jacobi-Bellman*

$$H(x, Dv(x)) = c \quad \text{trong } \mathbb{R}^N,$$

trong đó

$$H(x, p) := \sup_{a \in A} \{ -f(x, a) \cdot p - \ell(x, a) \}.$$

## LỜI CẢM ƠN

Tác giả được tài trợ bởi Đề tài khoa học và công nghệ cấp Trường năm 2017, Mã số T2017.541.44. Tác giả cũng cảm ơn các đồng nghiệp trong khoa toán đã có những thảo luận, góp ý xác đáng cho bản thảo bài báo này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. O. Alvarez, M. Bardi, *Viscosity solutions methods for singular perturbations in deterministic and stochastic control*, SIAM J. Control Optim, 40, 1159-1188, (2001).
2. O. Alvarez, M. Bardi, *Singular perturbations of nonlinear degenerate parabolic PDEs: a general convergence result*, Arch. Ration. Mech. Anal, 170, 17-61, (2003).
3. O. Alvarez, M. Bardi, *Ergodicity, stabilization, and singular perturbations for Bellman-Isaacs equations*, Mem. Amer. Math. Soc, 204, (2010).
4. M. Arisawa (1997), *Ergodic problem for the Hamilton-Jacobi-Bellman equation I*, Ann. Inst. H. Poincaré Anal, Non Linéaire 14, 415-438, (1997).
5. M. Arisawa (1998), *Ergodic problem for the Hamilton-Jacobi-Bellman equation II*, Ann. Inst. H. Poincaré Anal, Non Linéaire 15, 1-24, (1998).
6. M. Bardi, I. Capuzzo Dolcetta, *Optimal Control and Viscosity Solutions of Hamilton-Jacobi-Bellman Equations*, Birkäuser, Boston, (1997).
7. G. Barles, *Solutions de viscosité des équations de Hamilton-Jacobi*, Springer, Paris, (1994).
8. G. Barles, H. Ishii, H. Mitake, *On the large time behavior of solutions of Hamilton-Jacobi equations associated with nonlinear boundary conditions*, Arch. Ration. Mech. Anal, 204, 515-558, (2012).

9. G. Barles, H. Mitake, *A PDE approach to large-time asymptotics for boundary-value problems for non-convex Hamilton-Jacobi equations*, Commun. Partial Differ. Equ, 37, 136-168, (2012).
10. G. Barles, P.E. Souganidis, *On the large time behavior of solutions of Hamilton-Jacobi equations*, SIAM J. Math. Anal, 31, 925-939, (2000).
11. M. G. Crandall, P. L. Lions, *Viscosity solutions of Hamilton-Jacobi equations*, Trans. Amer. Math. Soc, 277, 1-42, (1983).
12. M. G. Crandall, L. C. Evans, P. L. Lions, *Some properties of viscosity solutions of Hamilton-Jacobi equations*, Trans. Am. Math. Soc, 282, 487-502, (1984).
13. M. G. Crandall, P. L. Lions, *On existence and uniqueness of solutions of Hamilton-Jacobi equations*, Nonlinear Anal., T. M. A, 10, 353-370, (1986).
14. P. Cannarsa, C. Sinestrari, *Semiconcave functions, Hamilton-Jacobi equations, and optimal control*. Progress in Nonlinear Differential Equations and their Applications, 58, Birkhäuser Boston, (2004).
15. A. Davini, A. Siconolfi, *A generalized dynamical approach to the large time behavior of solutions of Hamilton-Jacobi equations*, SIAM J. Math. Anal, 38, 478-502, (2006).
16. L. C. Evans, *The perturbed test function method for viscosity solutions of nonlinear PDE*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect, A, 111, 359-375, (1989).
17. L. C. Evans, *Periodic homogenisation of certain fully nonlinear partial differential equations*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. A, 120, 245-265, (1992).
18. L. C. Evans, *Partial Differential Equations*, AMS, (1997).
19. A. Fathi, A. Siconolfi, *PDE aspects of Aubry-Mather theory for quasiconvex Hamiltonian*, Calc. Var. Partial Differential Equations, 22, 185-228, (2005).
20. A. Fathi, *Sur la convergence du semi-groupe de Lax-Oleinik*, C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I Math, 327, 267-270, (1998).
21. Y. Fujita, H. Ishii, P. Loreti, *Asymptotic solutions of Hamilton-Jacobi equations in Euclidean  $n$  space*, Indiana Univ. Math. J, 55, 1671-1700, (2006).
22. N. Ichihara, H. Ishii, *Long-time behavior of solutions of Hamilton-Jacobi equations with convex and coercive Hamiltonians*, Arch. Ration. Mech. Anal, 194, 383-419, (2009).
23. H. Ishii, *Asymptotic solutions for large time of Hamilton-Jacobi equations in Euclidean  $n$  space*, Ann. Inst. H. Poincaré Anal. Non Linéaire 25, 231-266, (2008).
24. H. Ishii, *Long-time asymptotic solutions of convex Hamilton-Jacobi equations with Neumann type boundary conditions*, Calc. Var. Partial Differ. Equ, 42, 189-209, (2011).
25. P. L. Lions, G. Papanicolau and S. R. S. Varadhan, *Homogenization of Hamilton-Jacobi equations*, Unpublished, (1986).

26. H. Mitake, *Asymptotic solutions of Hamilton-Jacobi equations with state constraints*. Appl. Math. Optim. 58, 393-410, (2008).
27. H. Mitake, *The large-time behavior of solutions of the Cauchy-Dirichlet problem for Hamilton-Jacobi equations*, NoDEA Nonlinear Differ. Equ. Appl, 15, 347-362, (2008).
28. T. Nguyen, A. Siconolfi, *Singularly perturbed control systems with noncompact fast variable*, J. Differential Equations 261, 4593-4630, (2016).
29. Nguyen Ngoc Quoc Thuong, *Asymptotic behaviour of singularly perturbed control systems in the non-periodic setting*, PhD thesis, University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy, <http://www1.mat.uniroma1.it/ricerca/dottorato/TESI/ARCHIVIO/thuongnguyenngocquoc.pdf>, (2015).

**ẢNH HƯỞNG CỦA LIỀU LƯỢNG PHÂN KALI VÀ HỮU CƠ VI SINH  
ĐẾN SINH TRƯỞNG VÀ NĂNG SUẤT KHOAI LANG NHẬT (*BENIAZUMA*)  
TRỒNG TẠI HUYỆN VẠN NINH, TỈNH KHÁNH HÒA**

NGUYỄN THỊ HIỆU<sup>1</sup>, BÙI HỒNG HẢI<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Trường THPT Nguyễn Văn Trỗi, Nha Trang, Khánh Hòa

<sup>2</sup>Giảng viên Khoa Sinh - KTNN, Đại học Quy Nhơn

**TÓM TẮT**

*Kali là nguyên tố đa lượng có vai trò quan trọng với sinh trưởng và tăng năng suất khoai lang. Trong khi phân hữu cơ vi sinh giúp cải tạo đất, chuyển hóa các chất dinh dưỡng cho cây. Nghiên cứu nhằm xác định liều lượng phân kali và phân hữu cơ vi sinh thích hợp để khoai lang Nhật (*Beniazuma*) sinh trưởng tốt, năng suất cao. Thí nghiệm được bố trí theo thể thức khối hoàn toàn ngẫu nhiên với 8 công thức và 3 lần lặp lại gồm 4 mức kali (100, 150, 200 và 250 kg K<sub>2</sub>O/ha) và 2 mức phân hữu cơ vi sinh (700 và 900 kg/ha). Kết quả cho thấy khi tăng lượng kali đến 200 kg K<sub>2</sub>O/ha và hữu cơ vi sinh làm tăng chiều dài dây, số nhánh, số củ/dây, tỉ lệ củ thương phẩm, chỉ số thu hoạch, hàm lượng tinh bột và năng suất củ. Bón 200 kg K<sub>2</sub>O/ha kết hợp với 900 kg hữu cơ vi sinh/ha cho năng suất củ đạt 32,38 tấn/ha, tăng 37,4% so với mức bón của nông dân (100 kg K<sub>2</sub>O và 700 kg hữu cơ vi sinh/ha). Vì vậy, bón 200 kg K<sub>2</sub>O/ha kết hợp 900 kg phân hữu cơ vi sinh/ha trên phân bón nền có thể phù hợp với điều kiện sản xuất khoai lang Nhật ở Vạn Ninh, tỉnh Khánh Hòa.*

**Từ khóa:** Kali, phân hữu cơ vi sinh, khoai lang Nhật *Beniazuma*.

**ABSTRACT**

**Effect of Potassium and microbial-organic fertilizer dosage on the growth and tuber yield of Japanese sweet potato (*Beniazuma*) (*Ipomoea batatas* Lam.) planted at Van Ninh district, Khanh Hoa province**

*Potassium is an important nutrient for the growth and tuber yield of sweet potato. Microbial-organic fertilizers improve soils, transferring indigestible nutrients into the digestive elements for plant. The experiment was carried out to determine optimal dosage of potassium and microbial-organic fertilizer for good growth and higher tuber yield in Japanese sweet potato (*Beniazuma*) cultivation. The experiment was set up in a randomized completed block design with 8 treatments and three replications. The treatments consisted of 4 potassium levels (100, 150, 200 and 250 kg K<sub>2</sub>O.ha<sup>-1</sup>) and 2 microbial-organic fertilizer levels (700 and 900 kg.ha<sup>-1</sup>). The results showed that the increased dosage of potassium up to 200 kg K<sub>2</sub>O.ha<sup>-1</sup> and microbial-organic fertilizer increased the vine length, branche number, tuber number per plant, commercial rate of tuber roots, starch content, harvest index and tuber yield. 200 kg K<sub>2</sub>O combining with 900 kg microbial-organic fertilizer per hectare has tuber yield of 32.38 tons.ha<sup>-1</sup>, increasing 37.4% in comparison with farmer's level (100kg K<sub>2</sub>O and 700 kg microbial-organic fertilizer per hectare). The dosage of 200 kg K<sub>2</sub>O combining with 900 kg microbial-organic fertilizer per hectare should therefore be recommended level for Japanese sweet potato cultivation at Van Ninh district, Khanh Hoa province.*

**Keywords:** Potassium, microbial-organic fertilizer, Japanese sweet potato *Beniazuma*.

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

Ngày nhận bài: 04/7/2018; Ngày nhận đăng: 17/8/2018

## 1. Đặt vấn đề

Khoai lang (*Ipomoea batatas* Lam.) có khả năng thích ứng rộng, giá trị dinh dưỡng và kinh tế cao nên được trồng nhiều nơi trên thế giới [12]. Ngoài dùng làm thức ăn cho người và gia súc, khoai lang còn được sử dụng làm nguyên liệu công nghiệp chế biến, làm thuốc và làm màng phủ sinh học (bioplastic)...[2].

Ở nước ta, khoai lang là cây lương thực chính cùng với lúa, ngô, sắn. Giống khoai lang Beniazuma nhập nội từ Nhật Bản có năng suất cao, phẩm chất tốt. Tuy nhiên, việc canh tác giống khoai lang mới này chủ yếu dựa vào kinh nghiệm nên năng suất chưa cao, chất lượng củ không đều mà nguyên nhân có thể do bón phân chưa hợp lý [2].

Phân bón là một trong những yếu tố quan trọng nhất làm tăng năng suất cây trồng [7]. Kali là nguyên tố dinh dưỡng đa lượng cần thiết cho cây lấy củ, trong đó khoai lang cần nhiều kali hơn các loại cây lấy củ khác [6]. Tuy nhiên, hiệu quả bón phân kali đến tăng năng suất khoai lang và nhu cầu kali của khoai lang ở các vùng đất khác nhau là không giống nhau [1, 9, 11]. Bên cạnh đó, phân hữu cơ vi sinh chứa một số dinh dưỡng cần thiết và các loài vi sinh vật có ích giúp cung cấp chất dinh dưỡng, cải tạo đất, nâng cao độ phì nhiêu của đất, làm tăng sự chuyển hóa các chất dinh dưỡng giúp cây trồng hấp thụ tốt hơn. Việc bón kết hợp phân hóa học (N, P, K) và phân hữu cơ vi sinh hợp lý là giải pháp chìa khóa để thâm canh khoai lang bền vững [2]. Do vậy, nghiên cứu nhằm tìm ra liều lượng phân kali và phân hữu cơ vi sinh thích hợp để khoai lang Nhật (Beniazuma) sinh trưởng tốt và cho năng suất cao trên đất phù sa ở huyện Vạn Ninh, tỉnh Khánh Hòa.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Vật liệu nghiên cứu

Giống khoai lang Nhật (Beniazuma) có nguồn gốc Nhật Bản do Công ty TNHH thực phẩm Đà Lạt - Nhật Bản cung cấp, dây dài 25 - 30 cm, có 6 - 8 mắt được lấy từ dây có 65 ngày tuổi.

Phân kali clorua (60%  $K_2O$ ) và phân hữu cơ vi sinh Sông Gianh (gồm: 15% chất hữu cơ; 2,5% axit humic; 3% N; 2,5%  $P_2O_5$ ; 2,5%  $K_2O$ ; các chất trung lượng Ca, Mg, S: 0,3 - 0,5%; vi khuẩn *Bacillus*:  $10^6$  CFU/g; *Azotobacter*:  $10^6$  CFU/g; nấm *Aspergillus sp*:  $10^6$  CFU/g).

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành từ tháng 1 đến tháng 4 năm 2018 tại xã Vạn Thắng, huyện Vạn Ninh, tỉnh Khánh Hòa, trên nền đất phù sa thuộc nhóm đất thịt nhẹ. Trong thời gian thí nghiệm nhiệt độ trung bình tương đối đồng đều, dao động từ 27,1 - 31°C, trung bình tổng giờ nắng trong tháng là 218 giờ (bảng 1). Lượng mưa tương đối thấp, nên chúng tôi đã lắp hệ thống phun sương với chế độ phun 2 giờ/ngày vào 17h00 nếu trong 3 ngày liên tục không có mưa trong cả đợt thí nghiệm. Độ ẩm giữa các tháng chênh lệch không đáng kể, độ ẩm trung bình đạt 79,3%.

**Bảng 1. Đặc điểm khí hậu khu vực trong thời gian thí nghiệm từ tháng 1- 4/2018**

Tháng	Nhiệt độ không khí (°C)			Lượng mưa trung bình (mm)	Độ ẩm không khí trung bình (%)	Tổng số giờ nắng
	Trung bình	Tối đa	Tối thiểu			
1	27,7	29,7	22,1	19,1	81	192,1
2	27,1	29,7	17,4	5,9	76	162,7
3	29,1	31,4	22,2	23,3	79	251,0
4	31,0	32,8	22,6	19,1	81	266,1
<b>Trung bình</b>	28,7	30,9	21,1	16,9	79,3	218

(Theo Trung tâm dự báo Khí tượng Thủy văn Khánh Hòa)

Thí nghiệm được bố trí theo thể thức khối hoàn toàn ngẫu nhiên gồm 8 công thức thí nghiệm (CT) như sau:

CT1 - ĐC: Nền + 100 kg K<sub>2</sub>O + 700 kg hữu cơ vi sinh/ha (mức bón theo bà con nông dân),

CT2: Nền + 100 kg K<sub>2</sub>O + 900 kg hữu cơ vi sinh/ha,

CT3: Nền + 150 kg K<sub>2</sub>O + 700 kg hữu cơ vi sinh/ha,

CT4: Nền + 150 kg K<sub>2</sub>O + 900 kg hữu cơ vi sinh/ha,

CT5: Nền + 200 kg K<sub>2</sub>O + 700 kg hữu cơ vi sinh/ha,

CT6: Nền + 200 kg K<sub>2</sub>O + 900 kg hữu cơ vi sinh/ha,

CT7: Nền + 250 kg K<sub>2</sub>O + 700 kg hữu cơ vi sinh/ha,

CT8: Nền + 250 kg K<sub>2</sub>O + 900 kg hữu cơ vi sinh/ha.

Phân bón nền là 2,5 tấn phân chuồng + 60 kg N + 60 kg P cho 1 ha. Mỗi ô thí nghiệm 14m<sup>2</sup> kê cả rãnh, gồm 2 luống (1,4 x 5,0 m), lên luống cao 30 - 40 cm, lặp lại 3 lần với tổng diện tích là 400 m<sup>2</sup> kê cả hàng rào. Hom được trồng cách nhau 20 cm, đảm bảo mật độ 50.000 hom/ha, 2/3 hom được vùi vào đất, theo QCVN 01-60:2011/BNNPTNT.

### 2.2.2. Cách bón phân, chăm sóc

Phân bón được chia thành 3 đợt: (1) bón lót 100% (phân chuồng, phân lân, phân hữu cơ vi sinh) + 30% lượng phân đạm + 20% lượng phân kali; (2) Bón thúc lần 1 (sau trồng 20 - 25 ngày) 50% lượng đạm + 30% lượng kali; (3) bón thúc lần 2 (sau trồng 35 - 45 ngày) 20% lượng đạm + 50% lượng kali.

Tưới nước đảm bảo cho đất đủ ẩm và tưới nước bằng vòi phun, bấm ngọn, làm cỏ, nhắc dây vào khoảng 50 - 55 ngày sau trồng. Thu hoạch khi khoảng 1/3 lá (chủ yếu lá gốc) chuyển sang màu vàng nhạt, vỏ củ lóng, ít rễ phụ (khoảng 4 tháng sau khi trồng).

### 2.2.3. Các chỉ tiêu nghiên cứu

- Các chỉ tiêu sinh trưởng đo cố định trên 15 dây cho mỗi ô thí nghiệm và lần lặp lại gồm chiều dài dây và số nhánh/dây.

- Các chỉ tiêu năng suất: khối lượng thân lá (tấn/ha) - cân khối lượng thân lá của tất cả các cây trong ô thí nghiệm khi thu hoạch từ đó tính cho 1 ha. Số củ/dây, số củ thương phẩm/dây, khối lượng củ thương phẩm, tỷ lệ củ thương phẩm, năng suất củ tươi/ha, năng suất củ thương phẩm (tấn/ha). Cách lấy chỉ tiêu như sau: trên từng ô, bỏ đầu luống vào 1m, tiến hành thu hoạch củ của 10 khóm liên tiếp/luống, đếm số củ, cân khối lượng củ tươi của toàn ô và quy ra năng suất tấn/ha. Phân loại củ gồm củ thương phẩm  $\geq$  50 g/củ, vỏ bóng, củ suông, không dấu vết sâu bệnh, đường kính > 2 cm và củ còn lại. Chỉ số thu hoạch (HI) được tính theo phương pháp của Bhagsari (1990) [8].



Hàm lượng chất khô, hàm lượng nước tổng số được xác định theo phương pháp cân trọng lượng tươi và sấy khô ở 105°C đến khối lượng không đổi và cân lại trọng lượng khô. Hàm lượng tinh bột được xác định theo phương pháp AOAC 2005 Method 920.44.

#### 2.2.4. Phương pháp xử lý số liệu

Các số liệu được xử lý thống kê trên phần mềm MS. Excel 2007 và Statistix 8.0. So sánh các giá trị trung bình bằng phương pháp kiểm định LSD ở mức ý nghĩa 5% [4].

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Chiều dài dây, số nhánh/dây và sinh khối dây lá

Kết quả trình bày ở bảng 2 cho thấy chiều dài dây có sự khác biệt khá rõ giữa các CT, lúc đầu tăng, sau đó lại giảm khi tăng mức phân bón kali. Đặc biệt, bón kali 200 kg/ha kết hợp với 900 kg/ha phân hữu cơ vi sinh (CT6) cho chiều dài dây tăng vượt trội (160,8 cm) so với các mức bón kali 100, 150 và 250 kg/ha. Như vậy, kali có vai trò quan trọng điều chỉnh sự đóng mở khí khổng, điều chỉnh quá trình trao đổi nước, tăng cường độ quang hợp nên giúp cây sinh trưởng tốt [5]. Tương tự như nghiên cứu của Uwah et al. (2013) trên nhiều giống khoai lang cho thấy chiều dài dây tăng lên khi tăng bón kali [14]. Hơn nữa, hoạt động của các nhóm vi sinh vật trong phân hữu cơ vi sinh chuyển hóa các chất dinh dưỡng giúp cây trồng hấp thu tốt hơn, thúc đẩy sự tăng trưởng chiều dài dây.

Số nhánh/dây có xu hướng tăng khi tăng lượng phân bón kali, ở mức bón 250 kg K<sub>2</sub>O/ha lại giảm nhưng không đáng kể. Ở cùng mức bón phân kali, sự khác nhau về số nhánh/dây ở các CT có lượng phân hữu cơ vi sinh khác nhau không có ý nghĩa thống kê. Như vậy, kết quả nghiên cứu cho thấy kali ảnh hưởng tới quá trình đẻ nhánh [5].

Sinh khối dây lá trên ô cao nhất ở CT6 (27,73 kg/ô) và thấp nhất ở ĐC (21,67 kg/ô). Sinh khối dây lá tăng khi mức phân bón kali và phân hữu cơ vi sinh tăng nhưng mức phân bón 250 kg K<sub>2</sub>O/ha làm giảm sinh khối thân lá.

**Bảng 2.** Ảnh hưởng của liều lượng phân kali, phân hữu cơ vi sinh đến chiều dài dây, số nhánh/dây và sinh khối dây lá

CT	Chiều dài dây (cm)	Số nhánh/dây	Khối lượng dây lá trên ô (kg)
CT1	131,67 <sup>h</sup>	4,4 <sup>e</sup>	21,67 <sup>f</sup>
CT2	135,13 <sup>g</sup>	4,53 <sup>de</sup>	23,40 <sup>e</sup>
CT3	138,00 <sup>f</sup>	4,73 <sup>cd</sup>	23,80 <sup>e</sup>
CT4	141,27 <sup>e</sup>	4,7 <sup>cd</sup>	24,53 <sup>d</sup>
CT5	155,60 <sup>b</sup>	5,27 <sup>a</sup>	27,00 <sup>b</sup>
CT6	160,80 <sup>a</sup>	5,33 <sup>a</sup>	27,73 <sup>a</sup>
CT7	144,67 <sup>d</sup>	4,93 <sup>bc</sup>	25,33 <sup>c</sup>
CT8	150,87 <sup>c</sup>	5,2 <sup>ab</sup>	26,53 <sup>b</sup>
<b>CV(%)</b>	<b>6,7</b>	<b>11,0</b>	<b>7,9</b>
<b>LSD<sub>0,05</sub></b>	<b>1,10</b>	<b>0,32</b>	<b>0,60</b>

Ghi chú: các chữ cái a, b, c, d, e, f, g, h biểu hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê ở mức ý nghĩa 5%, CV (coefficient variance) là hệ số biến thiên, LSD (Least Significant Difference) là hệ số sai khác nhỏ nhất có ý nghĩa.

### 3.2. Số củ/dây, số củ thương phẩm/dây, khối lượng và tỷ lệ củ thương phẩm

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của liều lượng phân kali, phân hữu cơ vi sinh số củ/dây, số củ thương phẩm/dây, khối lượng và tỷ lệ củ thương phẩm

CT	Số củ/dây (củ)	Số củ thương phẩm/dây (củ)	Tỷ lệ củ thương phẩm (%)	Khối lượng củ thương phẩm (g)
CT1	4,4 <sup>f</sup>	3,13 <sup>d</sup>	77,78 <sup>c</sup>	180,63 <sup>g</sup>
CT2	4,7 <sup>ef</sup>	3,12 <sup>d</sup>	77,94 <sup>c</sup>	184,57 <sup>h</sup>
CT3	4,8 <sup>de</sup>	3,4 <sup>cd</sup>	84,2 <sup>b</sup>	187,69 <sup>f</sup>
CT4	4,9 <sup>cd</sup>	3,53 <sup>bc</sup>	85,11 <sup>ab</sup>	189,25 <sup>e</sup>
CT5	5,3 <sup>ab</sup>	3,93 <sup>a</sup>	85,39 <sup>ab</sup>	197,78 <sup>b</sup>
CT6	5,4 <sup>a</sup>	4,07 <sup>a</sup>	87,65 <sup>a</sup>	200,72 <sup>a</sup>
CT7	5,2 <sup>bc</sup>	3,6 <sup>bc</sup>	84,77 <sup>ab</sup>	191,45 <sup>d</sup>
CT8	5,3 <sup>ab</sup>	3,8 <sup>ab</sup>	84,89 <sup>ab</sup>	195,46 <sup>c</sup>
CV(%)	11,4	14,3	4,7	3,5
LSD <sub>0,05</sub>	0,33	0,30	3,02	1,28

Ghi chú: các chữ cái a, b, c, d, e, f, g, h biểu hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê ở mức ý nghĩa 5%, CV (coefficient variance) là hệ số biến thiên, LSD (Least Significant Difference) là hệ số sai khác nhỏ nhất có ý nghĩa.

Kết quả thí nghiệm ở bảng 3 cho thấy: số củ/dây, số củ thương phẩm/dây và tỷ lệ củ thương phẩm tăng từ CT1 đến CT6 tương ứng với các mức tăng phân bón kali và hữu cơ vi sinh khác nhau nhưng ở CT7, CT8 (mức phân bón 250 kg K<sub>2</sub>O/ha) các chỉ tiêu lại giảm. Các CT cùng một mức phân kali 100 kg K<sub>2</sub>O/ha (CT1, CT2), 150 kg K<sub>2</sub>O/ha (CT3, CT4), 200 kg K<sub>2</sub>O/ha (CT5, CT6) và 250 kg K<sub>2</sub>O/ha (CT7, CT8) sự sai khác giữa các CT không có ý nghĩa thống kê. Nhưng so sánh giữa các mức bón kali khác nhau, số củ/dây, số củ thương phẩm/dây và tỷ lệ củ thương phẩm thì sự sai khác có ý nghĩa thống kê. Qua đó có thể lý giải, kali có ảnh hưởng tích cực làm tăng tỷ lệ củ thương phẩm do kali làm tăng tích lũy chất khô và làm tăng kích thước củ khoai lang [13]. Điều này cũng phù hợp với những nghiên cứu trước: cây có củ nói chung và cây khoai lang nói riêng cần rất nhiều kali để giúp cây chuyển tinh bột tổng hợp từ quang hợp đến hình thành củ [6] và mức phân lớn hơn 240 kg K<sub>2</sub>O/ha sẽ làm giảm tích lũy sinh khối ở củ [10].

Khối lượng củ thương phẩm cũng tăng dần từ CT1 (180,63 g/củ) qua các CT có mức phân bón cao hơn và cao nhất ở CT6 (200,72 g/củ) và sự khác biệt có ý nghĩa thống kê. Tuy nhiên, ở mức phân bón 250 kg K<sub>2</sub>O/ha làm giảm khối lượng củ thương phẩm. Điều đó chứng tỏ bên cạnh kali, phân hữu cơ vi sinh cung cấp chất dinh dưỡng và hệ vi sinh vật làm tăng sự chuyển hóa các chất dinh dưỡng giúp cho cây hấp thụ tốt hơn làm tăng khối lượng củ. Nhưng ở mức kali quá cao gây mất cân bằng sinh dưỡng, gây ức chế hấp thụ Ca, Mg và đạm nên làm giảm khối lượng củ thương phẩm [5].

**3.3. Năng suất củ thực thu, năng suất củ thương phẩm, chỉ số thu hoạch và hiệu suất kinh tế**

*Bảng 4. Ảnh hưởng của liều lượng phân kali, phân hữu cơ vi sinh đến năng suất, chỉ số thu hoạch và hiệu suất kinh tế/1 ha*

CT	Năng suất củ thực thu (tấn/ha)	Năng suất củ thương phẩm (tấn/ha)	Chỉ số thu hoạch (%)	Tổng chi (triệu đồng)	Tổng thu (triệu đồng)	Lợi nhuận (triệu đồng)	Hiệu suất kinh tế
CT1	23,57 <sup>h</sup>	18,33 <sup>h</sup>	60,37 <sup>c</sup>	104,41	164,97	60,56	0,58
CT2	25,48 <sup>g</sup>	19,86 <sup>g</sup>	60,39 <sup>c</sup>	105,81	178,74	72,93	0,69
CT3	26,19 <sup>f</sup>	22,04 <sup>f</sup>	60,64 <sup>c</sup>	106,21	198,36	92,15	0,87
CT4	27,14 <sup>e</sup>	23,08 <sup>e</sup>	60,77 <sup>bc</sup>	107,71	207,72	100,68	0,94
CT5	30,95 <sup>b</sup>	26,42 <sup>b</sup>	61,61 <sup>ab</sup>	108,11	237,78	128,32	1,19
CT6	32,38 <sup>a</sup>	28,38 <sup>a</sup>	62,04 <sup>a</sup>	111,31	255,42	144,11	1,29
CT7	28,09 <sup>d</sup>	23,81 <sup>d</sup>	60,81 <sup>bc</sup>	112,01	214,29	106,58	0,95
CT8	29,05 <sup>c</sup>	25,24 <sup>c</sup>	60,52 <sup>c</sup>	112,71	227,16	119,05	1,10
CV(%)	<b>10,0</b>	<b>14,0</b>	<b>1,1</b>	-	-	-	-
LSD <sub>0,05</sub>	<b>0,63</b>	<b>0,06</b>	<b>0,80</b>	-	-	-	-

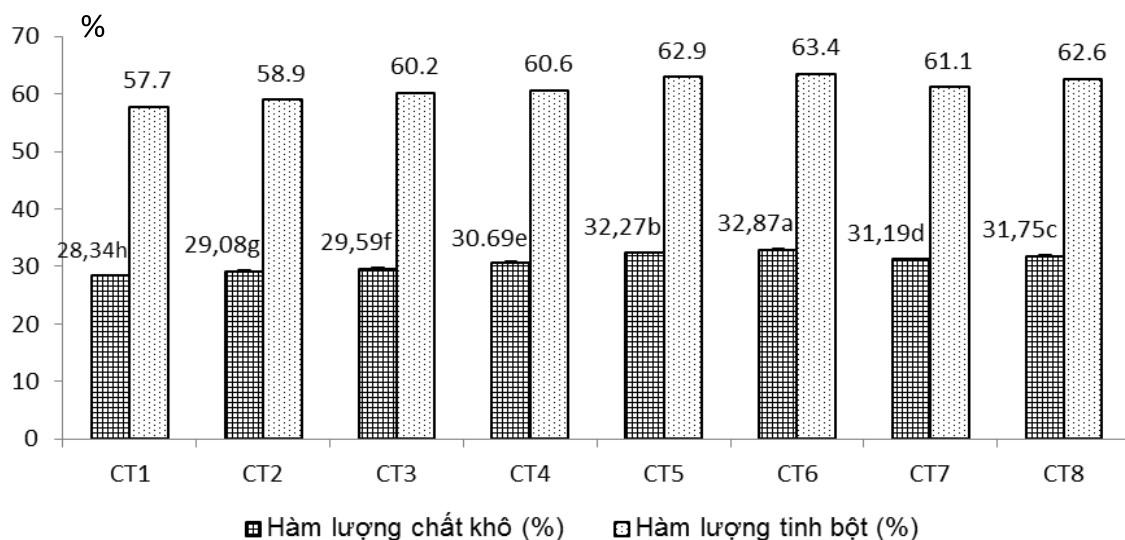
*Ghi chú: các chữ cái a, b, c, d, e, f, g, h biểu hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê ở mức ý nghĩa 5%, CV (coefficient variance) là hệ số biến thiên, LSD (Least Significant Difference) là hệ số sai khác nhỏ nhất có ý nghĩa.*

Kết quả thí nghiệm trình bày ở bảng 4 cho thấy: năng suất củ tươi có sự khác biệt khá lớn giữa các CT, dao động từ 23,57 tấn/ ha (CT1) đến 32,38 tấn/ha (CT6). Qua đó ta thấy năng suất củ tươi của khoai lang tăng tỷ lệ thuận với liều lượng phân kali, phân hữu cơ vi sinh trong thí nghiệm nhưng ở mức bón 250 kg K<sub>2</sub>O/ ha năng suất củ tươi giảm vì mất cân bằng dinh dưỡng ảnh hưởng đến năng suất củ [5]. Năng suất củ thương phẩm tăng khi tăng lượng phân kali bón, năng suất khoai cao nhất ở CT6 (28,38 tấn/ha) và thấp nhất ở CT1 (18,33 tấn/ha). Kết quả nghiên cứu này tương tự như nghiên cứu của Liu et al. (2013) trên giống khoai lang Beijing 553 (năng suất tăng khi tăng lượng K<sub>2</sub>O bón đến 240 kg/ha) [10].

Chỉ số thu hoạch giữa các CT dao động từ 60,37% (CT1) đến 62,04% (CT6) và tăng theo liều lượng bón phân kali nhưng ở mức 250 kg K<sub>2</sub>O/ha thì không tăng. Điều này phù hợp với những nghiên cứu trước đây, khi tăng hàm lượng kali thì chỉ số thu hoạch tăng nhưng đến mức phân bón cao thì không tăng [10].

Hiệu quả kinh tế chính là mức lợi nhuận thu được sau khi trừ đi chi phí đầu tư vào sản xuất. Chi phí sản xuất và thu hoạch tính bao gồm giống, thuê đất, phân bón, công, thuốc bảo vệ thực vật, điện nước, vận chuyển. Kết quả được trình bày ở bảng 4 (tính cho 1 ha) cho thấy: tăng lượng phân bón kali và hữu cơ vi sinh làm tăng lợi nhuận và hiệu quả kinh tế. Với mức bón phân kali 200kg K<sub>2</sub>O/ha kết hợp với 900 kg phân hữu cơ vi sinh/ha (CT6) làm tăng 83,55 triệu đồng lợi nhuận so với 60,56 triệu đồng ở ĐC (bón 100 kg K<sub>2</sub>O và 700 kg hữu cơ vi sinh/ha). Hiệu quả kinh tế tăng từ 0,58 lần (CT1) lên 1,29 lần (CT6). Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng mức phân bón kali lên 250 kg K<sub>2</sub>O/ ha làm chi phí phân bón tăng lên nhưng do năng suất củ không tăng nên hiệu quả kinh tế lại giảm.

### 3.4. Hàm lượng chất khô và tinh bột trong củ



**Biểu đồ 1.** Ảnh hưởng của liều lượng phân kali, phân hữu cơ vi sinh đến hàm lượng chất khô, hàm lượng tinh bột

Kết quả ở biểu đồ 1 cho thấy: hàm lượng chất khô trong các nghiệm thức dao động từ 28,34% (ĐC) đến 32,87% (CT6), sự sai khác giữa các công thức có ý nghĩa thống kê và nằm trong khoảng dao động của các giống khoai lang đã nghiên cứu trước đây (từ 13,6 đến 41,5%) [1]. Tăng mức phân kali và phân vi sinh làm tăng hàm lượng chất khô trong củ do kali có tác dụng gia tăng đáng kể quá trình quang hợp, tăng cường vận chuyển tích lũy vật chất, tăng cường quá trình tổng hợp đường, protein... đây chính là cơ sở tăng hàm lượng chất khô trong củ khoai lang. Hơn nữa, kali giữ vai trò quan trọng trong điều chỉnh nước ở thực vật giúp tăng hàm lượng chất khô trong củ [5]. Tuy nhiên, ở mức kali 250 kg  $K_2O$ / ha làm giảm hàm lượng chất khô

Hàm lượng tinh bột ở các CT dao động từ 57,7% (CT1) đến 63,4% (CT6) tính trên khối lượng chất khô, phù hợp các nghiên cứu trước về hàm lượng tinh bột trong một số giống khoai lang dao động từ 52,3 - 75% chất khô [2]. Hàm lượng tinh bột tăng rõ rệt khi tăng mức phân bón kali và phân vi sinh, bón 200 kg  $K_2O$ / ha và 900 kg phân hữu cơ vi sinh/ha cho hàm lượng tinh bột củ cao nhất (63,4%) nhưng ở mức 250 kg  $K_2O$ / ha lại làm giảm. Kết quả tương tự nhiều tác giả cho rằng kali giữ vai trò chính trong việc thúc đẩy quá trình quang hợp, vận chuyển các sản phẩm quang hợp từ lá về củ, giúp tăng hàm lượng tinh bột củ, năng suất củ [5, 10].

### KẾT LUẬN VÀ ĐỀ NGHỊ

Sử dụng phân kali và phân hữu cơ vi sinh ở mức 200 kg  $K_2O$  và 900 kg phân hữu cơ vi sinh/ ha khi trồng khoai lang Nhật giúp tăng chiều dài dây, sinh khối dây lá, số nhánh, số củ/dây, tỉ lệ củ thương phẩm, năng suất củ và chỉ số thu hoạch: số củ/dây cao (5,4 củ/dây), tỷ lệ củ thương phẩm cao (87,65%), chỉ số thu hoạch đạt 64,04%, năng suất củ đạt 32,38 tấn/ha, tăng 37,4% so với đối chứng (100 kg  $K_2O$  + 700 kg hữu cơ vi sinh/ha).

Đề xuất lượng phân bón với 200 kg K<sub>2</sub>O phối hợp 900 kg phân hữu cơ vi sinh/ha trên phân bón nền là phù hợp với điều kiện sản xuất khoai lang Nhật ở Vạn Ninh và một số huyện khác của tỉnh Khánh Hòa.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Thị Thanh Hiền, Lê Vĩnh Thúc, Nguyễn Thị Thanh Thủy, Nguyễn Bảo Vệ, *Ảnh hưởng của liều lượng kali bón kết hợp với đạm đến chất lượng củ khoai lang Tim Nhật ở tỉnh Vĩnh Long*, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, Phần B: Nông nghiệp, Thủy sản và Công nghệ Sinh học: 42 (2016), 38 – 47, (2016).
2. Nguyễn Viết Hưng, Đinh Thế Lộc, *Giáo trình Cây khoai lang*, Nxb Nông nghiệp, Hà Nội, (2010).
3. Nguyễn Thị Lâm, *Ảnh hưởng của tổ hợp N, P, K vô cơ đến sinh trưởng, năng suất và chất lượng khoai lang tại Thái Nguyên*, Tạp chí Khoa học Nông Nghiệp Việt Nam, 15 (6), 718 – 727, (2017).
4. Ngô Đăng Phong (chủ biên), Nguyễn Duy Năng, Trần Văn Mỹ, Huỳnh Thị Thùy Trang, Trần Hoài Thanh, *Hướng dẫn sử dụng MSTATC, SAS và Excel 2007 trong xử lý thí nghiệm cho ngành nông nghiệp và quản lý nước*, Đại học Nông Lâm TP. Hồ Chí Minh, (2013).
5. Hoàng Minh Tấn (chủ biên), Nguyễn Quang Thạch, Vũ Quang Sáng, *Giáo trình Sinh lý thực vật*, Nxb Đại học sư phạm, Hà Nội, (2016).
6. Adhikary B. H. and K. B. Karki, *Effect of potassium on potato tuber production in acid soils of Malepatan, Pokhara*, Nepal Agric. Res. J., 7, 42-48, (2006).
7. Ali M. R., Costa D. J., Abedin., M. J., Sayed M. A. and N. C. Basak, *Effect of fertilizer and variety on the yield of sweet potato*, Bangladesh J. Agril Res., 34(3), 473-480, (2009).
8. Bhagsari A. S., *Relationship of photosynthesis and harvest index to sweet potato yield*, J. Amer. Soc. Hort. Sci., 115(2), 288-293, (1990).
9. El-Baky Abd, He M. M., Ahmed A. A., El-Nemr M. A. and M. F. Zaki, *Effect of Potassium fertilizer and foliar zinc application on yield and quality of sweet potato*, Research Journal of Agriculture & Biological Sciences, 6(4), 386, (2010).
10. Liu H., Shi C., Zhang H., Wang Z. and S. Chai, *Effect of potassium on yield, photosynthate distribution, enzymes' activity and ABA content in storage roots of sweet potato (Ipomoea batatas Lam.)*, Australian J. Crop Sci., 7(6), 735-743, (2013).
11. Lu J., Chen F., Xu Y., Wan Y. and D. Liu, *Sweet potato response to potassium*, Better Crops International, 15, 10-12, (2001).
12. Osiru M. O., Olanya O. M., Adipala E., Kapinga R. and B. Lemaga, *Yield stability analysis of Ipomoea batatas L. cultivars in diverse environments*, Australian Journal of Crop Science, 3(4), 213-220, (2009).
13. Trehan S. P. and J. S. Grewal J. S., *Effect of time and level of potassium application on tuber yield and potassium composition of plant tissue and tubers of two cultivars*, In Potato production, marketing, storage and processing, Indian Agricultural Research Institute, (IARI), New Delhi, (1990).
14. Uwah D. F., Undie U.L., John N.M. and G.O. Ukoha, *Growth and yield response of improved sweet potato (Ipomoea batatas (L.) Lam.) varieties to different rates of potassium fertilizer in Calabar, Nigeria*, Journal of Agricultural Science, 5(7), 61-69, (2013).
15. Walter R., B. K. Rajashekhara Rao and J. S. Bailey, *Distribution of potassium fractions in sweet potato (Ipomoea batatas) garden soils in the Central Highlands of Papua New Guinea and management implications*, Soil Use and Management, 27, 77 – 83, (2011).

## KHẢ NĂNG HÓA LỎNG TRONG NỀN CÁT CHO ỔN ĐỊNH NỀN CÔNG TRÌNH TỈNH BÌNH ĐỊNH

HỨA THÀNH THÂN\*  
Trường Đại học Quang Trung

### TÓM TẮT

*Nội dung bài báo là tính toán khả năng kháng lỏng của nền cát có xét đến ảnh hưởng tiềm năng hóa lỏng do động đất theo các phương pháp. Phương pháp Benouar cho giá trị hệ số kháng hóa lỏng nhỏ nhất ứng với từng cấp động đất và nhỏ hơn 1. Từ đó, tính toán độ chênh lệch mật độ  $\Delta D_r$ , hệ số rỗng  $\Delta e_i$ , hệ số nhớt  $\eta$  theo độ sâu trong đất cát hóa lỏng cho từng cấp động đất.*

**Từ khóa:** Cát, biến dạng thể tích hạt, hệ số nhớt, thí nghiệm xuyên tiêu chuẩn, động đất.

### ABSTRACT

#### Liquefaction Capacity in Sand Foundation for the Construction in Binh Dinh Province

*The article is about the liquefaction capacity calculation of sand foundation according to some methods relating to the affection of liquefaction potential during earthquakes. The liquefaction safety values of sand according to Benouar method is the smallest values and smaller than 1. From that, the correlation is established between the difference for density  $\Delta D_r$ , void ratio  $\Delta e_i$  and apparent viscosity  $\eta$  with depth in liquefaction sand foundation for earthquake level.*

**Keywords:** Sand, volumetric strain, apparent viscosity, standard penetration test (SPT), earthquakes.

#### 1. Đặt vấn đề

Sau tai biến động đất hình thành những khu vực trời lên trụi xuống trên diện rộng, phá vỡ kết cấu khung đất, hư hỏng công trình kiến trúc hạ tầng - thượng tầng, hiện tượng hóa lỏng đất nền xuất hiện do kết quả của việc tạo ra áp lực nước thặng dư. Một số trận động đất trên thế giới như Niigata Nhật Bản (1964,  $M_s = 7,3$ ,  $M_w = 7,5$ ), Alaska Mỹ (1964,  $M_s = 8,4$ ,  $M_w = 9,2$ ), China (1976,  $M_s = 8,0$ ,  $M_w = 7,5$ ) [4], Tokyo Nhật Bản (2011,  $M_w = 8,9$  độ richter) [9], ở Việt Nam có một số trận động đất tiêu biểu như Điện Biên (1935,  $M_w = 6,7$ ) đứt gãy sông Mã và Tuần Giáo (1983,  $M_w = 6,8$ ) đứt gãy Sơn La gây ra độ sâu chấn tiêu  $h = 23 \text{ km} \div 25 \text{ km}$ , Vũng Tàu - Phan Thiết (2007,  $M_w = 5,3$  và 2011,  $M_w = 4,7$ ) ảnh hưởng rung động đến thành phố Hồ Chí Minh,...

(a)



(b)



**Hình 1.** (a) Luồng ánh sáng trước khi xảy ra động đất; (b) Động đất Anchorage Alaska Mỹ (1964)

\*Email: huathan020608@gmail.com

Ngày nhận bài: 12/3/2018; Ngày nhận đăng: 20/8/2018

Một số tác giả đã phân tích hệ số kháng lỏng  $FS_{lip}$  theo tỷ số chỉ số ứng suất cắt tuần hoàn (CRR) và chỉ số ứng suất cắt tuần hoàn (SCR) của đất hóa lỏng bị động đất (Seed 1985) [7], (Ishuhara 1993) [1], (Dixit 2012) [6] hoặc hệ số kháng lỏng  $F_L$  theo tỷ số ứng suất cắt trong quá trình động đất  $L$  và tỷ số sức kháng cắt động  $R$  (Yasuda 1980) [16], (Benouar 1992) [3], (JRA 2002) [3] nhằm để đánh giá đất nền có bị hóa lỏng sau khi động đất.

Đánh giá về thành phần mật độ chặt  $D_r$ , giá trị hiệu chỉnh năng lượng SPT  $N_{1,60}$ ,  $N'_{1,60}$ , hệ số rỗng  $e$  của cát xen kẹp (J. Dixit, D. M. Dewaikar, R. S. Jangid 2012) [6], (Bengt H. Fellenius 2009) [2], (Boulanger 2006) [11], biến dạng thể tích hạt  $\varepsilon_v$  khi nền đất hóa lỏng (Shamoto 1996) [17], hệ số nhớt động học hóa lỏng  $\eta$  với chỉ số ứng suất cắt tuần hoàn CSR (Zhang et al 2016) [20], hệ số nhớt động học hóa lỏng  $\eta$  với hệ số xác suất hóa lỏng  $P_L$  theo kết quả xuyên tĩnh côn (CPT) và xuyên tiêu chuẩn (SPT) (Hứa Thành Thân 2018) [8].

Tiêu chuẩn thiết kế TCVN 9386-2012 [15] cho công trình chịu động đất và TCVN 10304-2014 [14] cho móng cọc có đề cập đến ứng suất cắt tuần hoàn do động đất  $\tau_e$ , nguy cơ hóa lỏng, biểu đồ thực nghiệm quan hệ giữa CRR với giá trị SPT  $N_{1,60}, \dots$  chưa nói rõ tính giá trị SPT  $N'_{1,60}$ , hướng dẫn cách xác định hệ số đánh giá hóa lỏng  $FS_{lip}$ , cách cải thiện nền đất, hệ số nhớt động học  $\eta$  sau khi nền bị hóa lỏng.

Hiện nay, tỉnh Bình Định có nhiều công trình nhà cao tầng đã thi công, sử dụng hệ thống móng là móng nông hay móng cọc, ... để gia cố nền đất. Nền địa chất ở khu vực này, chiều dày lớp cát hạt trung khá dày và ở giữa lớp địa tầng này có xen kẹp lớp thấu kính bùn hữu cơ khoảng  $2m \div 4m$ , việc tính toán dự báo sức chịu tải cho hệ thống móng vẫn dựa trên kết quả thí nghiệm xuyên tiêu chuẩn (SPT), không xét ảnh hưởng hóa lỏng do động đất, ...

Bài báo này là tính toán ổn định nền đất hạt rời cho công trình nhà cao tầng tại thành phố Quy Nhơn tỉnh Bình Định có xét đến ảnh hưởng hóa lỏng đất nền chịu từng cấp động đất theo chiều sâu.

## 2. Cơ sở lý thuyết tính toán

### 2.1. Hệ số kháng lỏng $FS_{lip}$ cho đất nền

$$FS_{lip} = \frac{CRR}{CSR} \quad (1)$$

Trong đó:  $FS_{lip} < 1$  - hóa lỏng đất nền; CRR - chỉ số ứng suất cắt tuần hoàn của đất hóa lỏng do động đất khi  $M_w = 7,5$ ; CSR - chỉ số ứng suất cắt tuần hoàn của đất hóa lỏng do động đất.

#### 2.1.1. Hệ số kháng lỏng của đất theo Seed (1985) [7]

Theo (Seed và Idriss 1971) [17], CSR được xác định:

$$CSR = \frac{[\tau_h]_{av}}{\sigma_0} = 0,65 \cdot \left( \frac{a_{max}}{g} \right) \cdot r_d \cdot \left( \frac{\sigma_0}{\sigma'_0} \right) \quad (2)$$

Trong đó:  $[\tau_h]_{av}$  - ứng suất cắt tuần hoàn trung bình;  $a_{max}$  - gia tốc cực đại tại mặt đất ( $m/s^2$ );  $\sigma_0$  - áp lực lớp phủ hiệu ứng ban đầu trên lớp cát được xét đến (Mpa);  $\sigma'_0$  - áp lực lớp phủ toàn phần trên lớp cát được xét đến (Mpa);  $g$  - gia tốc trọng trường ( $m/s^2$ ),  $g = 9,81$  ( $m/s^2$ );

$r_d$  - nhân tố giảm ứng suất thay đổi phụ thuộc độ sâu  $z$  và môi trường theo công thức  $r_d = 1,0 - 1,60 \cdot 10^{-6} \cdot (z^4 - 42 \cdot z^3 + 105 \cdot z^2 - 4200 \cdot z)$ .

Giá trị xuyên tiêu chuẩn  $N_{1,60}'$ :

$$N_{1,60}' = 1,29 \cdot C_N \cdot ER_m \cdot N_{NY}/60 \tag{3}$$

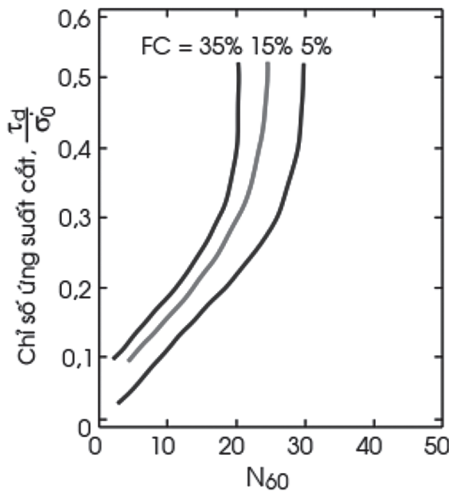
Trong đó:  $C_N$  - hệ số hiệu chỉnh bề mặt đất;  $C_N = 9,78 \cdot \sqrt{\frac{1}{\sigma_v}} \leq 2$  với  $\sigma_v'$  ( $\text{kN/m}^2$ ) (Liao

và Whitman, 1985);  $ER_m$  - hệ số hiệu chỉnh năng lượng (60%),  $ER_m = 50 \div 78$ ;  $N_{NY}$  - giá trị hiệu chỉnh kháng bề mặt,  $N_{NY} = 5 \div 15$ .

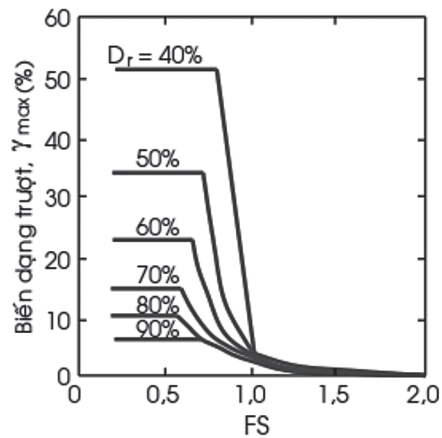
- Nếu hàm lượng hạt mịn  $FC < 30\%$  thì  $N_{1,60} = N_{1,60}'$ .

- Nếu hàm lượng hạt mịn  $FC \geq 30\%$  thì  $N_{1,60} = N_{1,60}' \cdot \beta$  với  $\beta$  - chỉ số, lấy  $\beta = 1,0 \div 2,0$ .

Xác định chỉ số  $CRR = \frac{[\tau_h]_{req}}{\sigma_0} = f(N_{1,60})$  tra ở hình 2.



**Hình 2.** Đường cong quan hệ chỉ số ứng suất cắt, độ sạch  $FC(\%)$  và giá trị SPT  $N_{60}$  (Seed, Tokimastu và Yoshimi 1983) [7]



**Hình 3.** Quan hệ biến dạng trượt  $\gamma_{max}$  (%) với hệ số an toàn  $FS$  và mật độ  $D_r$ . (Zhang 2004) [13]

### 2.1.2. Hệ số kháng lỏng của đất theo Ishuhara (1993) [1]

Xác định chỉ số ứng suất cắt tuần hoàn (CSR) của đất hóa lỏng do động đất tính như mục 2.1.1.

Xác định chỉ số kháng cắt tuần hoàn (CRR) của đất hóa lỏng do động đất ở cấp độ động đất bất kỳ:

$$CRR = CRR_{M=7,5} \cdot MSF \tag{4}$$

$CRR_{M=7,5}$  - chỉ số kháng tuần hoàn ở cấp chấn động đất  $M = 7,5$ ;

$MSF$  - hệ số nhân cho các cấp động đất.

Theo Robertson và Fear (1996) xác định  $CRR_{M=7,5}$  với  $N_{1,60} \leq 30$ :

$$100 \cdot CRR_{M=7,5} = \frac{95}{34 - N_{1,60}} + \frac{N_{1,60}}{1,3} - \frac{1}{2} \tag{5}$$



$$N_{1,60}' = N_{SPT} \cdot C_N \cdot C_E \cdot C_B \cdot C_s \cdot C_R \quad (6)$$

Trong đó:  $C_N$  - hệ số hiệu chỉnh bề mặt đất,  $C_N = 9,78 \cdot \sqrt{\frac{1}{\sigma_v'}} \leq 2$  với  $\sigma_v'$  (kN/m<sup>2</sup>) (Liao

và Whitman, 1985);  $C_E$  - hệ số hiệu chỉnh năng lượng búa rơi,  $C_E = ER/60 = 1,12 \div 1.3$  (Nhật);  $C_E 0,75 \div 1,00$  (Mỹ);  $C_B$  - hệ số hiệu chỉnh phụ thuộc vào đường kính d lỗ khoan thiết bị SPT, giá trị này được Robertson và Fear đề nghị:  $d = 65\text{mm} \div 115\text{mm}$  thì  $C_B = 1,00$ ;  $d = 150\text{mm}$  thì  $C_B = 1,05$  còn  $d = 200\text{mm}$  thì  $C_B = 1,15$ ;  $C_s$  - hệ số sử dụng thiết bị, lấy  $C_s = 1$ ;  $C_R$  - hệ số hiệu chỉnh thanh cần khoan, khi  $z \leq 3\text{m}$  thì  $C_R = 0,75$ ; khi  $3\text{m} < z < 9\text{m}$  thì  $C_R = (15 + z)/24$  còn khi  $z \geq 9\text{m}$  thì  $C_R = 1,0$ . Khi  $N_{1,60} > 30$  nền đất không hóa lỏng.

Khi  $FC \leq 5\%$  thì  $\Delta N_{1,60} = 0,0$ ; Khi  $5 < FC < 35\%$  thì  $\Delta N_{1,60} = 7 \cdot (FC-5)/30$ ; Khi  $FC \geq 35\%$  thì  $\Delta N_{1,60} = 7,0$ .

$$\text{Giá trị } N_{1,60} \text{ được tính: } N_{1,60} = N_{1,60}' + \Delta N_{1,60} \quad (7)$$

Xác định hệ số cấp chấn động đất MSF [2] như sau:

$$\text{Khi } M_w < 7,0 \text{ thì } MSF = 10^{3,00} \cdot M_w^{-3,46} < 3,0 \quad (8.a)$$

$$\text{Khi } M_w \geq 7,0 \text{ thì } 0,8 < MSF = 10^{2,24} \cdot M_w^{-2,56} < 1,5 \quad (8.b)$$

### 2.1.3. Hệ số kháng lỏng của đất theo Dixit (2012) [6]

Chỉ số ứng suất cắt tuần hoàn (CSR) của đất hóa lỏng do động đất (I. M. Idriss và R.W. Boulanger 2006) [12]:

$$CSR = 0,65 \cdot \left( \frac{a_{\max}}{g} \right) \cdot \left( \frac{\sigma_0'}{\sigma_0} \right) \cdot r_d \cdot \frac{1}{MSF} \cdot \frac{1}{K_\sigma} \quad (9)$$

Trong đó: 0,65 - hệ số trọng lượng quan hệ giữa vòng tròn lập ứng suất khi có áp lực nước lỗ rỗng trong quá trình động đất;  $a_{\max}$  - gia tốc cực đại phương ngang tại mặt đất (m/s<sup>2</sup>);  $\sigma_0'$  - áp lực lớp phủ hiệu ứng ban đầu trên lớp cát được xét đến (Mpa);  $\sigma_0$  - áp lực lớp phủ toàn phần trên lớp cát được xét đến (Mpa);  $g$  - gia tốc trọng trường (m/s<sup>2</sup>),  $g = 9,81$  (m/s<sup>2</sup>);  $r_d$  - nhân tố giảm ứng suất thay đổi phụ thuộc độ sâu và môi trường, (m); MSF - hệ số tỷ lệ cấp động đất;  $K_\sigma$  - hệ số hiệu chỉnh quá tải trong đất. Giá trị  $r_d$  được xác định như sau:

$$r_d = \exp[\alpha(z) + \beta(z) \cdot M_w]; \quad \alpha(z) = -1,012 - 1,126 \cdot \sin\left(\frac{z}{11,73} + 5,133\right);$$

$$\beta(z) = -0,106 + 0,118 \cdot \sin\left(\frac{z}{11,28} + 5,142\right); \quad M_w - \text{cấp động đất; độ sâu } z \leq 34\text{m.}$$

$$MSF - \text{hệ số tỷ lệ động đất khi } M_w < 7,5 \text{ với: } MSF = 6,9 \cdot \exp\left(\frac{-M_w}{4}\right) - 0,058 \leq 1,8$$

$$K_\sigma = 1 - C_\sigma \cdot \ln\left(\frac{\sigma_v'}{p_a}\right) \leq 1,0; \quad C_\sigma = \frac{1}{18,9 - 17,3 \cdot D_r} = \frac{1}{18,9 - 2,5507 \cdot \sqrt{N_{1,60}}} \leq 0,3; \quad p_a - \text{áp}$$

suất khí quyển bằng 100 kPa; độ chặt đất cát  $D_r = \sqrt{\frac{N_{1,60}}{46}}$ .

Xác định chỉ số kháng cắt tuần hoàn (CRR) của đất hóa lỏng do động đất ở cấp độ động đất bất kỳ:

$$CRR = \exp \left\{ \frac{N'_{1,60}}{14,1} + \left( \frac{N'_{1,60}}{126} \right)^2 - \left( \frac{N'_{1,60}}{23,6} \right)^3 + \left( \frac{N'_{1,60}}{25,4} \right)^4 - 2,8 \right\} \quad (10)$$

$$\text{Giá trị } N'_{1,60} \text{ được tính: } N_{1,60}' = N_{1,60} + \Delta N_{1,60} \quad (11)$$

$$N_{1,60} = N_{SPT} \cdot C_N \cdot C_E \cdot C_B \cdot C_s \cdot C_R \quad (12)$$

Trong đó:  $C_N$  - hệ số hiệu chỉnh bề mặt đất,  $C_N = \left( \frac{p_a}{\sigma'_0} \right)^\alpha \leq 1,7$  với  $\sigma'_0$  (kN/m<sup>2</sup>),  $p_a = 100$

(kN/m<sup>2</sup>),  $\alpha = 0,784 - 0,0768 \cdot \sqrt{N_{1,60}} \leq 0,5$ ;  $C_E$  - hệ số hiệu chỉnh năng lượng búa rơi,  $C_E = ER/60 = 1,12 \div 1,3$  (Nhật);  $C_E = 0,75 \div 1,00$  (Mỹ);  $C_B$  - hệ số hiệu chỉnh phụ thuộc vào đường kính lỗ khoan thiết bị SPT, giá trị này được Robertson và Fear đề nghị:  $d = 65\text{mm} \div 115\text{mm}$  thì  $C_B = 1,00$ ;  $d = 150\text{mm}$  thì  $C_B = 1,05$  còn  $d = 200\text{mm}$  thì  $C_B = 1,15$ ;  $C_s$  - hệ số sử dụng thiết bị, lấy  $C_s = 1$ ;  $C_R$  - hệ số hiệu chỉnh thanh cần khoan, khi  $z \leq 3\text{m}$  thì  $C_R = 0,75$ ; khi  $3\text{m} < z < 10\text{m}$  thì  $C_R = (15 + z)/24$  còn khi  $z \geq 10\text{m}$  thì  $C_R = 1,0$ .

$$\Delta N'_{1,60} = \exp \left( 1,63 + \frac{9,7}{FC + 0,1} - \left( \frac{15,7}{FC + 0,1} \right)^2 \right) \quad (13)$$

$$\rightarrow FS_{lip} = \frac{CRR_{M=7,5}}{CSR_{M=7,5;\sigma'_v=1}} \cdot MSF \quad (14)$$

## 2.2. Hệ số kháng lỏng $F_L$ cho đất nền

$$F_L = \frac{R}{L} \quad (15)$$

Trong đó:  $F_L < 1$  - hóa lỏng đất nền;  $L$  - tỷ số ứng suất cắt do động đất;  $R$  - tỷ số sức kháng cắt do động đất.

### 2.2.1. Hệ số kháng lỏng của đất theo Yasuda (1980) [18]

Tỷ ứng suất cắt đất  $L$  do hậu quả của động đất:

$$L = K_h \cdot \left( \frac{\sigma'_0}{\sigma_0} \right) \cdot r_d \quad (16)$$

Trong đó:  $K_h$  - hệ số động đất phương ngang với cấp động đất,  $K_h = a_{\max}/g$  khi công trình cách tâm chấn khoảng 100 km;  $a_{\max}$  - gia tốc cực đại tại mặt đất (m/s<sup>2</sup>);  $\sigma'_0$  - áp lực lớp phủ hiệu ứng ban đầu trên lớp cát được xét đến (Mpa);  $\sigma_0$  - áp lực lớp phủ toàn phần trên lớp cát được xét đến (Mpa);  $g$  - gia tốc trọng trường (m/s<sup>2</sup>),  $g = 9,81$  (m/s<sup>2</sup>);  $r_d$  - nhân tố giảm ứng suất thay đổi phụ thuộc độ sâu và môi trường, (m) với  $r_d = 1,0 - 0,15 \cdot z$  với  $z$  độ sâu (m).

Tỷ số sức kháng cắt động R của đất chống lại chấn rung:

$$R = 0,0882 \cdot \sqrt{\frac{N}{\sigma'_0 + 0,7}} + 0,25 \cdot \log_{10} \left( \frac{0,35}{D_{50}} \right) \text{ khi } 0,04 \text{ mm} < D_{50} \leq 0,6 \text{ mm} \quad (17.a)$$

$$R = 0,0882 \cdot \sqrt{\frac{N}{\sigma'_0 + 0,7}} - 0,05 \text{ khi } 0,6 \text{ mm} < D_{50} \leq 1,5 \text{ mm} \quad (17.b)$$

Trong đó: N - giá trị đo được N<sub>SPT</sub> từ thí nghiệm; D<sub>50</sub> - Kích cỡ hạt trung bình của 50% lọt rây (D<sub>50</sub>).

### 2.2.2. Hệ số kháng lỏng của đất theo Benouar (1992) [3]

Thời gian truyền sóng mặt T (Kramer 1996) như sau:

$$T = 4 \cdot \sum t_i = 4 \cdot \sum \frac{l_i}{V_{si}} \quad (18)$$

Trong đó: t<sub>i</sub> - thời gian truyền sóng mặt từng lớp đất (s); l<sub>i</sub> - độ dày lớp đất thứ i, (m); V<sub>si</sub> - vận tốc sóng địa chấn lớp đất thứ i, (m/s);

$V_{si} = 97 \cdot N_i^{0,314}$  theo T. Imai và M. Yoshiziwa (1975); N<sub>i</sub> - giá trị SPT trung bình của lớp đất thứ i; từ đó T được tính như sau:

$$\rightarrow T = 0,041 \cdot \sum l_i / N_i^{0,314} \quad (19)$$

Theo phương pháp của Kanail, hệ số khuếch đại động học DAF được tính:

$$DAF = 1 + \frac{\sqrt{T}}{0,3} = 1 + 0,674 \cdot \sqrt{\sum l_i / N_i^{0,314}} \quad (20)$$

Tỷ ứng suất cắt đất L do hậu quả của động đất:

$$L = \frac{a_{\max} \cdot DAF}{g} \cdot \left( \frac{\sigma'_0}{\sigma_0} \right) \cdot (1 - 0,15 \cdot z) \quad (21)$$

Trong đó: a<sub>max</sub> - gia tốc cực đại tại mặt đất (m/s<sup>2</sup>); σ'<sub>0</sub> - áp lực lớp phủ hiệu ứng ban đầu trên lớp cát được xét đến (Mpa); σ<sub>0</sub> - áp lực lớp phủ toàn phần trên lớp cát được xét đến (Mpa); g - gia tốc trọng trường (m/s<sup>2</sup>), g = 9,81 (m/s<sup>2</sup>); r<sub>d</sub> - nhân tố giảm ứng suất thay đổi phụ thuộc độ sâu và môi trường, (m) với r<sub>d</sub> = 1,0 - 0,15.z với z độ sâu (m).

Tỷ số sức kháng cắt động R của đất chống lại chấn rung tính như mục 2.2.1.

Do đó, hệ số kháng hóa lỏng F<sub>L</sub> xác định như sau:

$$F_L = \frac{R}{L} = \frac{g}{a_{\max} \cdot DAF} \cdot \left( 0,0882 \cdot \sqrt{\frac{N}{\sigma'_0 + 0,7}} + \Delta R \right) \cdot \frac{\sigma'_0}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{(1 - 0,15 \cdot z)} \quad (22)$$

ΔR - phụ thuộc vào đường kính hạt qua sàn D<sub>50</sub>.

### 2.2.3. Hệ số kháng lỏng của đất theo Japan Road Association (JRA) (2002) [3]

Tỷ ứng suất cắt đất L do hậu quả của động đất tính như mục 2.2.1.

Tỷ số sức kháng cắt động R của đất chống lại chấn rung:

$$R = 0,0882 \cdot \sqrt{\frac{N_a}{1,7}} \text{ khi } N_a < 14 \text{ hoặc} \quad (23.a)$$

$$R = 0,0882 \cdot \sqrt{\frac{N_a}{1,7}} + 1,6 \cdot 10^{-6} \cdot (N_a - 14)^{4,5} \text{ khi } N_a \geq 14 \quad (23.b)$$

Trong đó:

$$N_a = c_1 \cdot N_1 + c_2 \text{ và } N_1 = \frac{1,7 \cdot N}{\sigma'_o + 0,7}; 0\% \leq FC < 10\% \text{ thì } c_1 = 1; 10\% \leq FC < 60\% \text{ thì}$$

$$c_1 = \frac{FC + 40}{50}; FC \geq 60\% \text{ thì } c_1 = \frac{FC}{20} - 1; 0\% \leq FC < 10\% \text{ thì } c_2 = 0; FC \geq 10\% \text{ thì}$$

$$c_2 = \frac{FC - 10}{18}; N - \text{ giá trị đo được } N_{SPT} \text{ từ thí nghiệm; } N_a; N_1 - \text{ giá trị hiệu chỉnh } N_{SPT} \text{ từ thí}$$

nghiệm, lấy bằng 60%; FC - hàm lượng hạt mịn có  $d < 0,075 \text{ mm}$ , (%).

### 2.3. Biến dạng thể tích hạt $\varepsilon_v$ khi nền đất hóa lỏng theo Shamoto (1996) [19]

Theo Shamoto (1995a, 1996a) [19] sự thay đổi thể tích của đất cát sau khi hóa lỏng thông qua quan hệ nén  $R_c$  và hệ số rỗng  $e_i$ :

$$R_c = \frac{\Delta e}{(e_i - e_{\min})} (\%) \quad (24)$$

Trong đó:  $e_i$  - hệ số rỗng ban đầu;  $e_{\min}$  - hệ số rỗng nhỏ nhất;  $\Delta e$  - chỉ số rỗng tăng thêm. Ngoài ra, Shamoto cũng tìm ra mối quan hệ giữa  $R_c$  và biến dạng trượt lớn nhất  $\gamma_{\max}$  khi thí nghiệm 5 mẫu cát với độ chặt  $D_r = 20\% \div 90\%$  theo phép toán:

$$R_c = R_0 \cdot \gamma_{\max}^n \quad (25)$$

Trong đó:  $R_0$  - hệ số nén ban đầu,  $R_0 = 3,69$ ;  $n$  - hệ số mũ,  $n = 0,725$ ;  $\gamma_{\max}$  thấy ở hình 3.

Biến dạng thể tích rỗng  $\varepsilon_v$  của cát khi vượt hóa lỏng:

$$\varepsilon_{vr} = \frac{\Delta e}{1 + e_i} = R_0 \cdot \frac{e_i - e_{\min}}{1 + e_i} \cdot \gamma_{\max}^n \quad (26)$$

Trong đó:  $D_r$  - độ chặt hạt cát,  $D_r = 16 \cdot \sqrt{N_a}$ ;  $e_{\max}$ ,  $e_{\min}$  - hệ số rỗng lớn nhất, nhỏ nhất; FC - độ sạch của cát. Quan hệ như sau:  $e_{\max} = 0,02 \cdot FC + 1,0$ ;  $e_{\min} = 0,008 \cdot FC + 0,6$ ;  $e_i = e_{\max} - (e_{\max} - e_{\min}) \cdot D_r$  theo Tukimatsu và Yoshimi (1982), Hirama (1991).

### 2.4. Hệ số nhớt $\eta$ hóa lỏng theo Zhang et al (2016) [20]

$$\eta = \frac{0,65 \cdot V_s \cdot \sigma_{v0} \cdot r_d \cdot (A_1 - A_2) \cdot (E - 1) - d_\gamma \cdot V_s^{-3} \cdot (A_2 \cdot E + A_1 - A_2)}{2 \cdot g \cdot d_\gamma \cdot E \cdot k \cdot (A_2 \cdot E + A_1 - A_2)} \quad (27)$$

Trong đó:  $V_s$  - vận tốc sóng mặt của đất,  $V_s = 97 \cdot N_i^{0,314}$  (Imai, I, 1975);  $A_1 = 0,928$ ;  $A_2 = 0,027$ ;  $\gamma_0 = 0,061$  và  $d_\gamma = 0,008$  là hệ số mô hình;  $k$  - hệ số hiệu chỉnh của ứng suất có hiệu và chiều sâu của đất;  $\rho$  - dung trọng riêng tự nhiên của đất ( $\text{kg/m}^3$ ).

$$E = 1 + e^{\frac{\gamma_c - \gamma_0}{d_y}} ; k = 100 \cdot \frac{\sigma_v'}{\sigma_{v0}} ; \gamma_c = \frac{0,65 \cdot a_{\max} \cdot \sigma_0 \cdot r_d}{g \cdot \rho \cdot V_s^2 \cdot \left( \frac{G}{G_{\max}} \right)_{\gamma_c}} ; \left( \frac{G}{G_{\max}} \right)_{\gamma_c} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{d_y - \gamma_0}{d_y}}}$$

**3. Kết quả thí nghiệm và thiết lập tương quan**

**3.1. Kết quả thí nghiệm**

Công trình Plaza Quy Nhơn, hạng mục Nhà ở dân dụng 9 tầng, số 10-12-14-16 Đô Đốc Bảo, phường Trần Phú, Quy Nhơn, Bình Định [5] theo bảng 1.

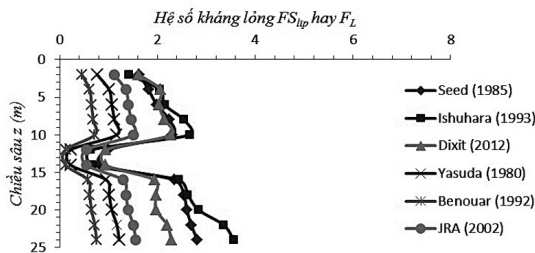
**Bảng 1.** Kết quả thí nghiệm các chỉ tiêu cơ lý đất nền - Công trình Plaza Quy Nhơn (9 tầng)

Lớp đất	h (m)	SPT N <sub>30</sub>	γ <sub>w</sub> (T/m <sup>3</sup> )	φ (độ)	c (T/m <sup>2</sup> )	p <sub>c</sub> (T/m <sup>2</sup> )	f <sub>s</sub> (T/m <sup>2</sup> )	Loại đất
1	0 ÷ 10	8 ÷ 16	1,73	29	-	2400	226,7	Cát hạt trung
2	11 ÷ 13	2	1,72	4	1,0	300	75	Bùn cát pha hữu cơ
3	14 ÷ 24	10 ÷ 20	1,73	30	-	3100	300	Cát hạt trung
4	> 24	25	1,85	16	2,2	2000	190	Sét pha
Mực nước ngầm sâu 2,5 mét								

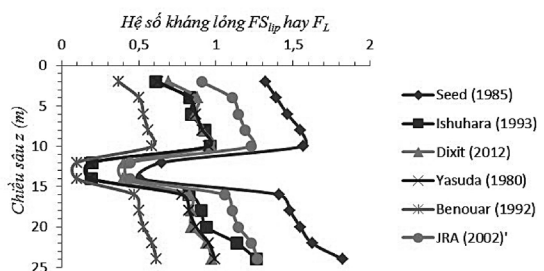
Địa điểm công trình thuộc thành phố Quy Nhơn tỉnh Bình Định, theo TCVN 9386-2012 [15], gia tốc nền bề mặt đất lớn nhất cho nền loại A theo phương ngang là a<sub>max</sub> = 0,0941. g và vùng công trình tương ứng động đất cấp M = 6,5.

**3.2. Thiết lập tương quan**

**3.2.1. Đánh giá hệ số hóa lỏng đất nền theo các phương pháp với từng cấp động đất**



**Hình 4.** Quan hệ giữa FS<sub>lip</sub> hay F<sub>L</sub> với chiều sâu z khi M = 6,5



**Hình 5.** Quan hệ giữa FS<sub>lip</sub> hay F<sub>L</sub> với chiều sâu z khi M = 8,0

Đối với M = 6,5 giá trị hệ số kháng hóa lỏng theo phương pháp Ishuhara cho giá trị lớn nhất còn phương pháp Benouar cho giá trị nhỏ nhất và nhỏ hơn 1, các phương pháp còn lại cho kết quả giá trị hệ số kháng hóa lỏng lớn hơn 1 (hình 4). Giá trị hệ số kháng hóa lỏng càng lớn khi chỉ số SPT N<sub>1,60</sub> càng lớn, tức độ chặt D<sub>r</sub> càng lớn. Lớp đất bùn cát hữu cơ có hệ số kháng

hóa lỏng nhỏ hơn 1 tính theo các phương pháp. Khi  $M = 8,0$  giá trị hệ số kháng hóa lỏng tính theo phương pháp Seed cho giá trị lớn nhất, phương pháp Benouar giá trị nhỏ nhất và nhỏ hơn 1 (hình 5).

**Bảng 2.** Chênh lệch hệ số kháng hóa lỏng  $FS_{lip}$  (%) hay  $F_L$  (%) cho  $M = 6,5 - 8,0$

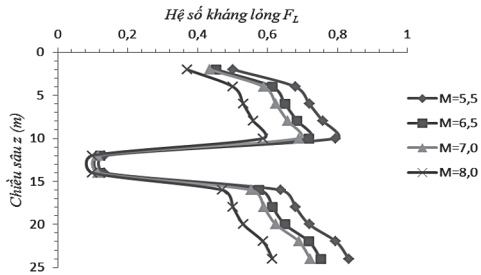
Chiều sâu $z$ (m)	Seed (1985)	Ishuhara (1993)	Dixit (2012)	Yasuda (1980)	Benouar (1992)	JRA (2002)
2	19,14	57,07	57,28	18,31	18,31	18,31
4	23,34	59,30	57,28	18,31	18,31	18,31
6	26,39	60,92	57,28	18,31	18,31	18,31
8	31,01	63,37	57,28	18,31	18,31	18,31
10	32,00	63,90	57,28	18,31	18,31	18,31
12	34,73	69,50	57,28	18,31	18,31	18,31
14	39,28	71,22	57,28	18,31	18,31	18,31
16	39,74	66,04	57,28	18,31	18,31	18,31
18	41,72	65,55	57,28	18,31	18,31	18,31
20	40,54	66,93	57,28	18,31	18,31	18,31
22	39,64	66,14	57,28	18,31	18,31	18,31
24	35,26	64,52	57,28	18,31	18,31	18,31

Khi tăng cấp động đất làm cho gia tốc mặt  $a_{max}$  theo phương ngang tăng từ  $a_{max} = 0,0941.g \rightarrow 0,1152.g$ , hiện tượng hóa lỏng nền đất xảy ra cho phương pháp Dixit, Ishuhara, Yasuda và Benouar, còn phương pháp JRA, Seed thì nền vẫn ổn định, tức có hệ số kháng lỏng hai phương pháp này vẫn lớn hơn 1. Chênh lệch giá trị hệ số kháng lỏng cho trong các phương pháp có khác nhau, cụ thể độ chênh lệch giá trị hệ số kháng là  $19,14\% \div 41,72\%$  (Seed);  $57,07\% \div 71,22\%$  (Ishuhara);  $57,28\%$  (Dixit) và  $18,31\%$  (Yasuda, Benouar, JRA) theo bảng 2.

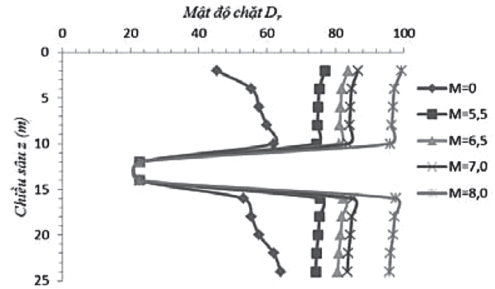
Phương pháp đánh giá hệ số kháng lỏng của đất theo Benouar (1992) cho kết quả nền đất cát bị hóa lỏng nhanh nhất, tức là  $F_L \leq 1$  khi đất nền bị động đất ở cấp  $M = 5,5$ ;  $M = 6,5$ ;  $M = 7,0$  hay  $M = 8,0$  (hình 6).

Độ chênh lệch hệ số kháng lỏng đất nền  $\Delta FS_{lip}$  từ  $0,27 \div 0,50$  ( $M = 5,5$ );  $0,25 \div 0,75$  ( $M = 6,5$ );  $0,28 \div 0,57$  ( $M = 7,0$ ) và  $0,29 \div 0,63$  ( $M = 8,0$ ) và giá trị chênh lệch này giảm dần theo chiều sâu. Tại độ sâu nằm trong vùng thấu kính thì độ chênh lệch hệ số kháng lỏng lớn, tức vùng này cải thiện nền rất khó vì trị số xuyên tiêu chuẩn vẫn rất nhỏ sau khi hiệu chỉnh đất nền theo các phương pháp.

**3.2.2. Mật độ chặt  $D_r$  đất nền với từng cấp động đất**



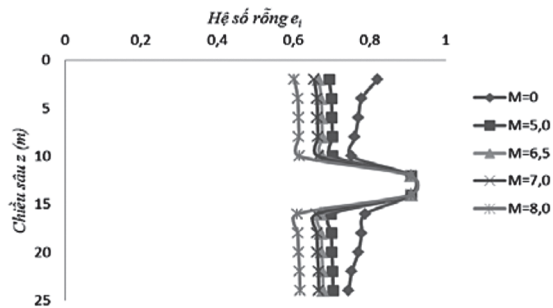
**Hình 6.** Quan hệ giữa  $F_L$  với chiều sâu  $z$  cho các cấp động đất (Benouar 1992)



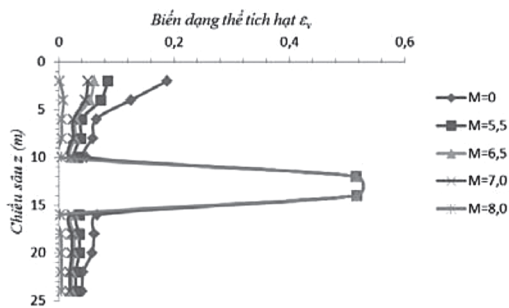
**Hình 7.** Quan hệ giữa  $D_r$  với chiều sâu  $z$  cho các cấp động đất (Benouar 1992)

Độ chênh lệch mật độ  $\Delta D_r$  từ 15,95% ÷ 69,90% (M = 5,5); 26,13% ÷ 84,93% (M = 6,0); 30,50% ÷ 91,38% (M = 7,0); 49,74% ÷ 119,80% (M = 8,0). Mật độ chặt  $D_r$  nhỏ tại vùng thấu kính cho từng cấp động đất, giá trị là 22,62%. Giá trị xuyên tiêu chuẩn càng lớn thì độ chênh lệch mật độ càng nhỏ, tức mật độ  $D_r$  càng lớn theo hình 7.

**3.2.3. Biến dạng thể tích hạt  $\epsilon_v$  khi nền đất hóa lỏng**



**Hình 8.** Quan hệ giữa  $e_i$  với chiều sâu  $z$  cho các cấp động đất

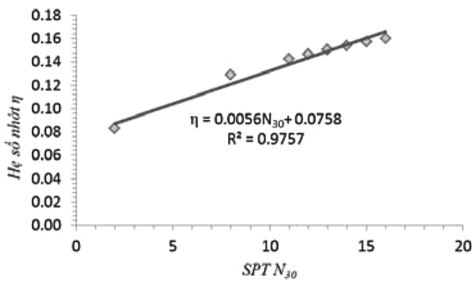


**Hình 9.** Quan hệ giữa  $\epsilon_v$  với chiều sâu  $z$  cho các cấp động đất

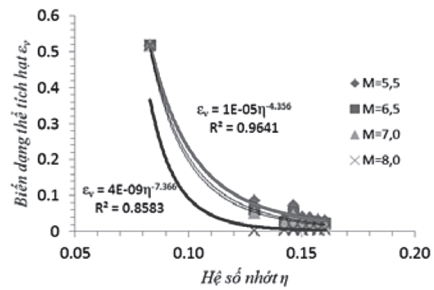
Theo hình 8, cấp động đất M càng lớn, hiện tượng phá vỡ khung kết hạt càng nhiều, phân tổ hạt xoay xung quanh di chuyển càng lớn, ứng suất cắt càng lớn, thành phần hạt chèn ép được sắp xếp lại, hệ số rỗng hạt càng nhỏ. Để cải thiện nền đất ổn định cho công trình, phải tiến hành cải biến nền đất, làm giảm hệ số rỗng thêm trong khoảng độ sâu nền đất bị hóa lỏng cho từng cấp động đất. Kết quả tính toán, độ chênh lệch hệ số rỗng  $\Delta e$  từ 5,5% ÷ 15,47% (M = 5,5); 9,01% ÷ 18,80% (M = 6,0); 10,51% ÷ 20,23% (M = 7,0); 17,15% ÷ 26,52% (M = 8,0). Tại độ sâu nằm trong vùng thấu kính hệ số rỗng  $e_i$  không thay đổi, giá trị là 9,09%. Giá trị xuyên tiêu chuẩn càng lớn thì độ chênh lệch hệ số rỗng càng nhỏ.

Quá trình tăng cấp động đất M làm co nén phân tổ hạt theo phương ngang tăng, thành phần biến dạng phương đứng do thành phần tải thẳng đứng bên trên có xét thêm phần dao động tải trọng công trình cũng tăng (hình 9). Độ biến dạng thể tích trung bình theo phương đứng  $\epsilon_v$  là 0,054 (M = 5,5); 0,040 (M = 6,5); 0,034 (M = 7,0) và 0,006 (M = 8,0). Vùng thấu kính thì độ biến dạng thể tích hạt lớn, tuy nhiên tại vùng thấu kính này giá trị  $\epsilon_v$  không thay đổi nhiều khi gia tốc mặt  $a_{max}$  tăng thêm.

3.2.4. Hệ số nhớt  $\eta$  sau khi nền đất hóa lỏng



Hình 10. Quan hệ giữa hệ số nhớt  $\eta$  với SPT  $N_{30}$  cho các cấp động đất



Hình 11. Quan hệ giữa biến dạng thể tích hạt  $\epsilon_v$  với hệ số nhớt  $\eta$  cho các cấp động đất

Hệ số nhớt không thay đổi nhiều do các cấp động đất xảy ra, mà chỉ tăng tuyến tính với giá trị SPT  $N_{30}$ , tương quan được thiết lập:  $\eta = 0,0056.N_{30} + 0,0758$  với  $R = 0,987$  (hình 10).

Biến dạng thể tích hạt  $\epsilon_v$  giảm phi tuyến so với hệ số nhớt  $\eta$  và cấp động đất càng lớn thì biến dạng thể tích hạt càng nhỏ với cùng một giá trị hệ số nhớt, tương quan được thiết lập cho cấp động đất  $M = 5,5$  và  $M = 8,0$  như hình 11.

4. Kết luận

Dựa trên nghiên cứu đã trình bày, một vài kết luận có thể rút ra như sau:

Hệ số kháng lỏng theo phương pháp Ishuhara ( $M = 6,5$ ) và Seed ( $M = 8,0$ ) có giá trị lớn nhất, phương pháp Benourar có giá trị nhỏ nhất và nhỏ hơn 1.

Đánh giá hệ số kháng lỏng của đất theo Benourar (1992) cho kết quả  $F_L \leq 1$  nhanh nhất ứng  $M = 5,5$ ;  $M = 6,5$ ;  $M = 7,0$  hay  $M = 8,0$ .

Giá trị xuyên tiêu chuẩn càng lớn thì độ chênh lệch mật độ càng nhỏ, tức mật độ  $D_r$  càng lớn.

Độ chênh lệch hệ số rỗng  $\Delta e$  từ  $5,5\% \div 15,47\%$  ( $M = 5,5$ );  $9,01\% \div 18,80\%$  ( $M = 6,0$ );  $10,51\% \div 20,23\%$  ( $M = 7,0$ );  $17,15\% \div 26,52\%$  ( $M = 8,0$ ).

Giá trị hệ số nhớt không thay đổi nhiều do các cấp động đất xảy ra mà tăng tuyến tính với giá trị SPT  $N_{30}$ , giảm phi tuyến với biến dạng thể tích hạt  $\epsilon_v$ .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alan F.Rauch, *An Empirical Method for Predicting Surface Displacements due to Liquefaction Induced Lateral Spreading in Earthquakes*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, (1997).
2. Bengt H.Fellenius, *Basic of Foundation Design*, British Columbia Canada, V8L 3C9, (2009).
3. Benourar. D, Yanagisawa. E, *Soil Liquefaction Potential Evaluation With Use of The Spectrum at Depth*, Earthquake Engineering, Rotterdam, ISBN 90 5410 0605, pp. 1441 - 1446, (1992).
4. Bozorgnia Y., Bertero V.V., *Earthquake Engineering, From Engineering Seismology to Performance Based Engineering*, CRS Press, pp. 39-41, (2004).



5. Công ty CP Tư vấn Thiết kế Xây dựng Bình Định, *Báo cáo địa chất Công trình Plaza Quy Nhơn, hạng mục Nhà ở dân dụng 9 tầng*, số 10-12-14-16 Đô Đốc Bảo, Quy Nhơn, Bình Định, (2009).
6. Dixit J., Dewaikar D.M., Jangid R.S., *Assessment of Liquefaction Potential Inde for Mumbai city*, Natural Hazards and Earth System Sciences, No.12, pp. 2759 - 2768, (2012).
7. Geotechnical Engineering Bureau, *Liquefaction Potential of Cohensionless Soils*, New York state Department of Transportation, (2007).
8. Hứa Thành Thân, Nguyễn Ngọc Phúc, Phạm Thị Lan, *Đánh giá Hiện tượng hóa lỏng trong cát bão hòa nước theo kết quả Xuyên tĩnh côn và Xuyên tiêu chuẩn*, Tạp chí Xây dựng, Bộ Xây dựng, Số 2 - 2018, ISSN 0866-8762, trang 55 - 60, (2018).
9. Hồng Ngọc, Nhật Bản tan hoang, thương vong tăng vọt, <http://vneconomy.vn/the-gioi/nhat-ban-tan-hoang-thuong-vong-tang-vot-2011031310203152.htm>, (2011).
10. Mark Stringer, *The Axial Behaviour of Piled Foundation in Liquefiable Soil*, Doctor of Philosophy, Department of Engineering, University of Cambridge, pp. 9 - 38, (2011).
11. Nguyễn Việt Trung, Nguyễn Thanh Hà, *Cơ sở tính toán cầu chịu tải trong của động đất*, Nxb Giao thông vận tải, Hà Nội, (2004).
12. I. M. Idriss, R.W. Boulanger, *Semi-empirical Procedures for Evaluating Liquefaction Potential During Earthquakes*, Soil Dynamics and Earthquake Engineering, pp. 115 - 130, (2006).
13. Kramer S.L., *Evaluation of Liquefaction Hazards in Washington State*, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Washington, pp. 1 - 329, (2008).
14. Trường Đại học Xây dựng, TCXD 10304-2014, *Móng cọc - Tiêu chuẩn thiết kế*, (2014).
15. Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng, TCVN 9386-2012, *Thiết kế công trình chịu động đất*, (2012).
16. Japan Road Association (JRA), *Specifications for Highway Bridges*, prepared by Public Works Reseach Institute (PWRI) and Civil Engineering Reseach Laboratory (CRL), Japan, (2002).
17. Seed, H. B., and Idriss, I. M., *Simplified Procedure for Evaluating Soil Liquefaction Potential*, Journal of Geotechnology Engineering, ASCE, 97(9), pp. 1249 - 1273, (1971).
18. Susumu Yasuda, Ken-ichi Tokida, *Soil Liquefaction with Use of Standard Penetration Resistances*, Public Works Research Institute, Ministry of Construction, Tsukuba, Japan, pp. 387 - 394, (1980).
19. Yasuhiro Shamoto, Jian-Min Zhang, Sigeru Goto, *A New Approach to Evaluate Post-Liquefaction Permanent Deformation in Saturated Sand*, World Conference on Earthquake Engineering, ISBN: 0 08 042822 3, pp. 1-8, (1996).
20. Zhang Y.M., Wang Z.H., *Discussion on Soil Liquefaction Discriminaty by Introducing Flow Ability Index*, Soil Dynamics and Geotechnical Sustainability, The Hong Kong University, ISBN 978-988-14032-4-7, pp. 81-83, (2016).

## CONTENTS

1.	Effect of Seismic Incidence on the Responses of Reinforced Concrete Structure Using Multi-Component Incremental Dynamic Analysis <b>Thanh Tuan Tran, Hong An Nguyen</b> .....	5
2.	Impact of TCSC on Distance Protection Relay on Power Transmission Lines <b>Ngo Minh Khoa, Doan Duc Tung</b> .....	13
3.	Factors Affecting the Revenue of the Electric Factory in Immediate Market and Through Contract for Difference <b>Doan Duc Tung, Luong Ngoc Toan</b> .....	23
4.	Control and Supervise Automatic Irrigation System Using Wireless Network in the Time of IoT Technology <b>Le Thai Hiep, Bui Liem Tung</b> .....	33
5.	Loss-Minimization Control for Interior Permanent-Magnet Synchronous Motor Drives <b>Nguyen An Toan</b> .....	45
6.	A Quantum Chemical Study on Chemical Bonding of the Doped Clusters $Si_3M$ (M=Sc-Zn) <b>Doan Thi Sang, Pham Ngoc Thach, Le Thi Cam Nhung, Ho Quoc Dai, Vu Thi Ngan</b> .....	61
7.	Synthesis and Characterization of Electrocatalyst Containing Cobalt for Glycerol Oxidation in Alkaline Medium <b>Huynh Thi Lan Phuong, Nguyen Van Luong</b> .....	73
8.	A Theoretical Study on Structure, Stability and Biological Activity of Platinum(II) Complexes Containing Etyleugenoxacetate and 8-Hydroxyquinoline <b>Nguyen Ta Nguyet Nu, Phan Dang Cam Tu, Nguyen Thi Thanh Chi, Nguyen Tien Trung, Truong Thi Cam Mai</b> .....	83
9.	A Theoretical Study on Interaction and Stability of Complexes Between Dimethyl Sulfide and Carbon Dioxide <b>Truong Tan Trung, Phan Dang Cam Tu, Ho Quoc Dai, Nguyen Phi Hung, Nguyen Tien Trung</b> .....	95

10.	Adsorption of Carbon Monoxide on $\text{Ge}_n\text{Ni}$ ( $n = 1-9$ ) Cluster Using Theoretical Methods <b>Le Thi Dau, Nguyen Duc Minh, Ho Quoc Dai, Nguyen Ngoc Tri, Vu Thi Ngan</b> .....	107
11.	Asymptotic behaviour of solutions of Hamilton - Jacobi equations <b>Nguyen Ngoc Quoc Thuong, Bui Le Trong Thanh</b> .....	119
12.	Effect of Potassium and Microbial-Organic Fertilizer Dosage on the Growth and Tuber Yield of Japanese Sweet Potato (Beniazuma) ( <i>Ipomoea batatas</i> Lam.) Planted at Van Ninh District, Khanh Hoa Province <b>Nguyen Thi Hieu, Bui Hong Hai</b> .....	135
13.	Liquefaction Capacity in Sand Foundation for the Construction in Binh Dinh Province <b>Hua Thanh Than</b> .....	143