

MỤC LỤC

1.	ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP CR ĐẾN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ TỪ TÍNH CỦA VẬT LIỆU SẮT ĐIỆN KHÔNG CHỈ $\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	6
	<i>EFFECT OF CR ADDITION ON THE STRUCTURAL, OPTICAL AND MAGNETISM OF LEAD – FREE FERROELECTRIC $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ NANOCRYSTALS</i>	
	<i>Vương Khả Anh, Nguyễn Hoàng Tuấn, Phạm Văn Vĩnh, Đặng Đức Dũng</i>	
2.	EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON THE STRUCTURE OF ZNO FILMS	16
	<i>ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ Ủ LÊN CẤU TRÚC CỦA MÀNG MỎNG ZNO</i>	
	<i>Đặng Trần Chiến, Tạ Anh Tấn</i>	
3.	THE INFLUENCE OF CP VIOLATION ON THE MASS OF SOME PARTICLES IN THE NMSSM.....	25
	<i>ẢNH HƯỞNG CỦA VI PHẠM CP TỚI KHỐI LƯỢNG CỦA MỘT SỐ HẠT TRONG NMSSM</i>	
	<i>Nguyen Chinh Cuong, Pham Xuan Hung, Le Hong Thang</i>	
4.	NGHIÊN CỨU MỘT SỐ CHỈ SỐ SINH LÝ TUẦN HOÀN VÀ HÔ HẤP CỦA HỌC SINH THPT DÂN TỘC TÀY, NÙNG HUYỆN BÌNH GIA, TỈNH LẠNG SƠN	34
	<i>SUMARY RESEARCH ON PHYSIOLOGICAL PARAMETERS</i>	
	<i>CIRCULATORY AND RESPIRATORY OF ETHNIC HIGH SCHOLL PUPILS IN BINH GIA DISTRICT, LANG SON PROVINCE</i>	
	<i>Đỗ Hồng Cường, Bùi Xuân Linh</i>	
5.	ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG MONTE CARLO ĐỂ TÍNH XÁC SUẤT RỦI RO TRONG BẢO HIỂM	42
	<i>THE APPLICATION OF MONTE CARLO SIMULATION METHOD IN TO CALCULATION FOR RUIN PROBABILITIES IN INSURANCE</i>	
	<i>Nguyễn Thị Thúy Hồng</i>	
6.	PHỤ THUỘC THÔNG TIN	52
	<i>INFORMATION DEPENDENCIES</i>	
	<i>Nguyễn Minh Huy</i>	
7.	METEOROLOGICAL DROUGHT IN BINH THUAN PROVINCE IN THE CONTEXT OF CLIMATE CHANGE	64
	<i>HẠN KHÍ TƯỢNG Ở TỈNH BÌNH THUẬN TRONG BỐI CẢNH BIẾN ĐỔI KHÍ HẬU</i>	
	<i>Bui Thi Thanh Huong</i>	
8.	PHÂN LẬP VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CÁC CHẤT TỪ CAO CHIẾT ĐICLOMETAN VỎ LOÀI ĐÌNH TÙNG (<i>CEPHALOTAXUS MANII</i>) THU HÁI TẠI TỈNH LÂM ĐỒNG, VIỆT NAM..	75

ISOLATED AND DETERMINE STRUCTURE OF SUBSTANCES FROM DICLOROMETHANE EXTRACTS OF BARKSCEPHALOTAXUS MANII SPECIES IN LAM DONG PROVINCE, VIETNAM

Nguyễn Thị Liễu, Nguyễn Thị Lưu, Trần Văn Lộc, Đinh Thị Phòng, Trần Văn Sung

9. ĐỘNG THÁI HUỖNH QUANG VÀ QUANG HỢP CỦA MỘT SỐ GIỐNG ĐẬU ĐEN CHỊU THIẾU NƯỚC KHÁC NHAU KHI GÂY HẠN Ở THỜI KÌ RA HOA 83
- PHOTOSYNTHETIC AND FLUORESCENCE DYNAMICS OF SOME BLACK BEAN VARIETIES WITH DIFFERENT DEHYDRATION TOLERANCE IN THE DROUGHT PERIOD AT THE FLOWERING STAGE*

Đàm Thị Thùy, Nguyễn Văn Mã

10. XÂY DỰNG LƯỚI ĐỒ CHỮ KÝ SỐ TRÊN BÀI TOÁN PHÂN TÍCH SỐ 92

DEVELOPING DIGITAL SIGNATURE SCHEMES BASED ON INTEGER FACTORIZATION PROBLEM

Hoàng Thị Mai

11. KẾT HỢP HỆ MỜ VÀ GIẢI THUẬT DI TRUYỀN GIẢI BÀI TOÁN TỐI ƯU 100

COMBINE GENETIC ALGORITHMS WITH FUZZY LOGIC TO SOLVE OPTIMIZATION PROBLEMS

Ngô Thúy Ngân

12. NGHIÊN CỨU KẾT HỢP MIMOSA-THPS TRONG CÔNG NGHỆ THUỘC DA THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG ĐỂ SẢN XUẤT DA MŨ GIÀY 107

TECHNOLOGY OF MIMOSA AND THPS COMBINATION TANNING IS A METHOD OF TANNING ENVIRONMENTALLY FRIENDLY

Nguyễn Mạnh Khôi, Nguyễn Hữu Cường, Lưu Ngọc Sinh

13. TRÍCH CHỌN COLLOCATION TIẾNG VIỆT TỪ KHO NGỮ LIỆU VĂN BẢN 117

EXTRACTING OF VIETNAMESE COLLOCATION FROM TEXT CORPORA

Đỗ Thị Ngọc Quỳnh

14. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU CATOT COMPOSIT $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}_s$ ỨNG DỤNG CHO PIN ION LITI..... 130

INVESTIGATION AND FABRICATION OF CATHODE MATERIALS BASED ON $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}_s$ NANOCOMPOSITES FOR LITHIUM ION BATTERIES APPLICATION

Tạ Anh Tấn, Đặng Trần Chiến, Lê Huy Sơn

15. THERMOELECTRIC PROPERTY OF AL-DOPED ZNO THIN FILMS BASED ON SOLUTION SYNTHESIZED BY WET CHEMICAL REACTION 137

TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA MÀNG ZNO PHA TẠP AL SỬ DỤNG DUNG DỊCH TỔNG HỢP BẰNG PHẢN ỨNG HÓA Ở PHA ƯỚT

Trinh Quang Thông, Dinh Van Dzung, Vu Van Doanh, Le Hai Dang

16. GIỚI HẠN PHÂN BỐ CỦA ẤU TRÙNG, CÁ CON *OPSARICHTHYES* SP.(CYPRINIFORMES:CYPRINIDAE) Ở CỬA SÔNG TIỀN YÊN, TỈNH QUẢNG NINH 145

DISPERSAL LIMITATION OF OPSARICHTHYES SP. LARVAE AND JUVENILES IN THE TIEN YEN ESTUARY, QUANG NINH PROVINCE

Tạ Thị Thủy, Trần Trung Thành

17. THE COMPLEX FLUCTUATION CONDUCTIVITY IN HIGH- T_c SUPERCONDUCTOR AT ZERO MAGNETIC FIELD 152

ĐỘ DẪN ĐIỆN XOAY CHIỀU CỦA VẬT LIỆU SIÊU DẪN NHIỆT ĐỘ CAO KHI KHÔNG CÓ TỪ TRƯỜNG NGOÀI

Bui Duc Tinh, Pham Gia Hien, Le Minh Thu, Nguyen Quang Hoc

ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP CR ĐẾN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ TỪ TÍNH CỦA VẬT LIỆU SẮT ĐIỆN KHÔNG CHÌ $\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Vương Khả Anh¹⁽¹⁾, Nguyễn Hoàng Tuấn², Phạm Văn Vĩnh³, Đặng Đức Dũng²

¹ Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

² Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

³ Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt: Vật liệu multiferroic dựa trên nền vật liệu sắt điện không chì đang được quan tâm nghiên cứu phát triển do chúng hứa hẹn tích hợp các đặc tính vật liệu mới. Trong báo cáo này, vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ có pha tạp Cr được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Tính chất sắt từ yếu của vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr đều thể hiện tại nhiệt độ phòng. Phổ hấp thụ cho thấy bề rộng vùng cấm của vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr giảm từ 3.36 eV xuống 2.86 eV được cho là nguyên nhân của sự thay thế Cr vào vị trí của Ti trong cấu trúc perovskite. Chúng tôi hy vọng rằng, phương pháp này hứa hẹn phát triển các thể hệ vật liệu multiferroics nhằm giải quyết vấn đề về sự khan hiếm của vật liệu multiferroics đơn pha trong tự nhiên.

Từ khóa: $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, sol-gel.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các nghiên cứu về vật liệu multiferroic đang được phát triển nhanh chóng vì các vật liệu này hứa hẹn tạo ra một loạt các ứng dụng mới như bộ nhớ dữ liệu tiêu thụ năng lượng thấp dựa trên sự kết hợp của tính sắt từ và tính sắt điện trong một vật liệu [1, 2]. Vật liệu multiferroic có đặc tính khác biệt là khả năng thay đổi từ độ dưới tác dụng của điện trường hoặc thay đổi sự phân cực điện dưới tác dụng của từ trường ngoài [1, 2]. Tuy nhiên, các vật liệu multiferroic rất hiếm có trong tự nhiên do cơ chế tương tác để vật liệu thể hiện tính sắt điện và sắt từ triệt tiêu lẫn nhau [3, 4]. Do đó, vấn đề phát triển vật liệu này vẫn còn là một thách thức trong vấn đề chế tạo vật liệu multiferroic, đặc biệt, vật liệu phải thể hiện

⁽¹⁾ Nhận bài ngày 25.12.2015; gửi phản biện và duyệt đăng ngày 15.01.2016.
Liên hệ tác giả: Vương Khả Anh; Email: vkanh@daihocthudo.edu.vn.

tính chất ở nhiệt độ phòng nhằm phục vụ cho các ứng dụng thực tế. Các nghiên cứu tập trung vào việc phát triển vật liệu này thường dựa trên một số hướng cơ bản sau: (i) hướng cải thiện, nâng cao tính chất của của một số vật liệu multiferroic có sẵn trong tự nhiên như YMnO_3 v.v... [5], (ii) hướng tìm kiếm, tổng hợp các vật liệu multiferroic mới trong phòng thí nghiệm như KBiFe_2O_5 v.v... [6], (iii) hướng kết hợp các vật liệu sắt từ với các vật liệu sắt điện như hỗn hợp $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ v.v... [7] và (iv) hướng pha tạp các kim loại chuyển tiếp thuộc phân lớp 3d vào một số vật liệu sắt điện có sẵn ví dụ pha tạp Fe vào BaTiO_3 v.v... [8].

Gần đây, các kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng vật liệu sắt điện truyền thống nền chì như PbTiO_3 thể hiện tính chất sắt từ tại nhiệt độ phòng khi được pha tạp một số kim loại chuyển tiếp như Mn, Fe hoặc Ni tại vị trí Ti trong cấu trúc perovskite [9-11]. Bên cạnh đó, tính chất sắt điện - sắt từ của vật liệu tổ hợp dựa trên nền vật liệu sắt điện PbTiO_3 cũng được phát hiện tại nhiệt độ phòng như tổ hợp $\text{PbTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ [12] hay màng đa lớp $[\text{PbTiO}_3]_{85}/[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_{15}$ [13]. Những kết quả nghiên cứu này là rất quan trọng, bởi vì nó hứa hẹn tạo ra các vật liệu multiferroic dựa trên nền vật liệu sắt điện truyền thống PbTiO_3 . Các kết quả đó sẽ mở ra hướng phát triển các linh kiện đa chức năng trên nền ứng dụng vật liệu sắt điện. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu phát triển ứng dụng vật liệu này vào các linh kiện thực tế sẽ gặp phải rào cản lớn về các tiêu chuẩn về môi trường và sức khỏe do vật liệu PbTiO_3 chứa một hàm lượng lớn nguyên tố chì (Pb), khoảng 60% khối lượng [14]. Trong quá trình chế tạo, sử dụng cũng như tái chế linh kiện điện tử sử dụng vật liệu sắt điện nền chì PZT, nguyên tố chì sẽ khuếch tán vào môi trường làm ảnh hưởng tới hệ sinh thái cũng như ảnh hưởng trực tiếp tới sức khỏe của con người. Theo báo cáo của Tổ chức Y tế thế giới (WHO) thì nguyên tố chì ảnh hưởng rất lớn tới trẻ em, đặc biệt là ảnh hưởng tới sự phát triển trí tuệ. Cũng theo báo cáo của tổ chức này (tính đến tháng 8 năm 2015), thì hàng năm có khoảng 600.000 trường hợp bệnh nhi mới bị ảnh hưởng tới sự phát triển trí tuệ, 143.000 trường hợp tử vong liên quan tới nhiễm độc chì [15]. Tại Việt Nam, theo thông tin của Bộ Tài nguyên và Môi trường (14/052015), tình trạng ô nhiễm kim loại nặng, trong đó có nguyên tố chì, phổ biến tại các làng nghề truyền thống như làng nghề tái chế chì thôn Đông Mai, xã Chỉ Đạo, Hưng Yên. Kết quả bước đầu xét nghiệm nồng độ chì trong máu cho 335 trẻ em tại làng nghề có kết quả là 207 trẻ em bị ngộ độc chì [16]. Qua đó cho thấy, loại bỏ nguyên tố độc hại trong linh kiện điện tử là một nhu cầu cấp bách. Do đó, việc phát triển vật liệu multiferroic không chứa nguyên tố độc hại nhằm ứng dụng trong các linh kiện điện tử là một nhu cầu thiết yếu [17].

Trong số các họ vật liệu sắt điện không chì thì họ vật liệu sắt điện $\text{Bi}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{TiO}_3$ (trong đó A là các kim loại kiềm K, Na) được quan tâm nghiên cứu rộng rãi do chúng hứa

hện có thể thay thế cho các vật liệu sắt điện nền chì truyền thống $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) [18]. Kết quả khảo sát của Quan và cộng sự cho thấy vật liệu sắt điện không chì đã có những bước nghiên cứu phát triển vượt bậc về số lượng các công trình cũng như chất lượng các công trình, thậm chí các kết quả nghiên cứu còn cho thấy vật liệu sắt điện không chì đã có những tính chất so sánh được với vật liệu sắt điện truyền thống PZT thương mại (PIC25) [18]. Gần đây, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ có pha tạp Fe [19]. Kết quả cho thấy vật liệu thể hiện tính sắt từ tại nhiệt độ phòng và có sự thu hẹp bề rộng dải cấm. Kết quả tính toán lý thuyết theo lý thuyết trường tinh thể của chúng tôi cũng dự đoán rằng việc giảm bề rộng dải cấm và tính chất sắt từ tại nhiệt độ phòng là do xuất hiện dải dẫn định xứ của sắt khi pha tạp Fe vào $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ [19]. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ có pha tạp Ni cũng thể hiện tính sắt từ tại nhiệt độ phòng [20]. Bên cạnh đó, nhóm nghiên cứu cũng thấy rằng sự xuất hiện của pha NiTiO_3 khi hàm lượng Ni vượt quá giới hạn pha tạp trong vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Ni cũng có thể là nguyên nhân gây ra tính chất sắt từ tại nhiệt độ phòng của vật liệu [20].

Trong báo cáo này, vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Kết quả cho thấy vật liệu thể hiện tính chất sắt từ yếu ở nhiệt độ phòng. Bề rộng dải cấm giảm từ 3.36 eV xuống 2.86 eV đối với khi không pha tạp và khi pha tạp 5 mol% Cr vào $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ do có sự thay thế Cr vào vị trí của Ti.

2. THỰC NGHIỆM

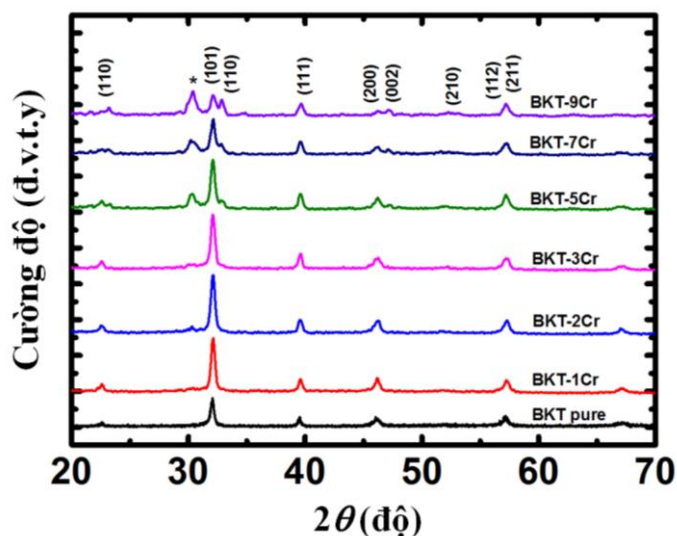
Vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Nguyên liệu ban đầu gồm có muối bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), muối potassium nitrate (KNO_3), tetraisopropoxytitanium (IV) ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) và muối chromium nitrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Các dung môi được sử dụng là acetic acid (CH_3COOH) và acetylacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$). Tiến trình thí nghiệm cho $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr được tiến hành như sau:

Đầu tiên, các muối $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và KNO_3 được hòa tan trong axit axetic và nước cất. Sau khi dung dịch được khuấy từ trong 1 giờ để tạo thành sol trong suốt. Sau đó, dung dịch acetylacetone được cho vào để ngăn quá trình kết tủa ngược của ions Bi^{3+} và tạo môi trường hòa tan dung dịch $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$. Dung dịch thu được được khuấy từ tới khi trong suốt trước khi cho muối chromium nitrate. Dung dịch được khuấy trong vòng 1 ngày và được gia nhiệt ở nhiệt độ 100°C để tạo thành gel khô. Các gel khô này được nung sơ bộ tại 400°C trong vòng 2 giờ và nung thiêu kết ở 900°C trong vòng 3 giờ. Sau đó mẫu được để

ngươi tự nhiên theo lò. Vật liệu thu được có dạng bột trắng cho mẫu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và bộ màu vàng nhạt cho vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha Cr. Cấu trúc tinh thể của mẫu được khảo sát thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD). Đặc trưng hấp thụ của mẫu được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-Vis. Tính chất từ của mẫu được khảo sát thông qua phép đo từ trễ tại nhiệt độ phòng bằng từ kế mẫu rung (VSM).

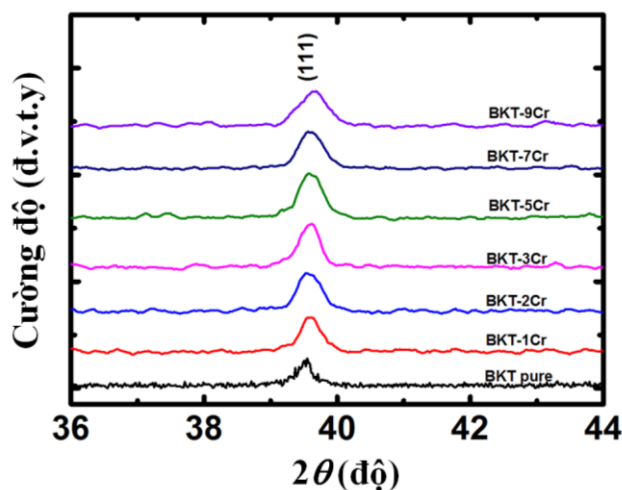
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X trong dải góc nhiễu xạ 2θ từ $20-70^\circ$ của mẫu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr. Các mẫu thu được có cấu trúc perovskite. Các đỉnh nhiễu xạ của mẫu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ không pha tạp được gán phù hợp với thể chuẩn và vật liệu có cấu trúc tetragonal. Tuy nhiên, giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu pha Cr có xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ lạ, các đỉnh này được gán cho pha $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ này có thể là nguyên nhân thiếu hụt K trong quá trình bay hơi dung dịch tạo gel hoặc trong quá trình nung mẫu tại nhiệt độ cao. Các kết quả của chúng tôi khá phù hợp với công bố của Y. Zhang và cộng sự về nguyên nhân tạo pha $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [21, 22].



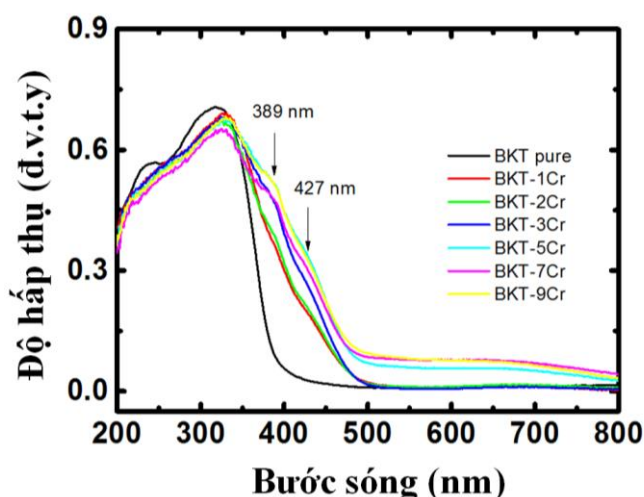
Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr ở các hàm lượng khác nhau trong dải góc nhiễu xạ 2θ từ $20-70^\circ$.

Vai trò của ion Cr trong cấu trúc được nghiên cứu bằng cách mở rộng vị trí của đỉnh nhiễu xạ (111) trong phạm vi góc nhiễu xạ 2θ từ $36-44^\circ$ được thể hiện trong hình 2. Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của mẫu dịch chuyển về phía góc 2θ lớn khi nồng độ Cr tăng. Sự thay đổi này là một bằng chứng cho thấy sự thay thế của Cr trong mạng tinh thể khiến cho có sự biến dạng mạng tinh thể của vật liệu, cụ thể trong trường hợp này là sự co lại của mạng tinh thể khi có sự thay thế Cr vào vị trí Ti. Kết quả này khá thú vị vì nếu chỉ tính đến nguyên nhân về sự khác biệt bán kính ion của nguyên tố pha tạp và nguyên tố bị thay thế thì hiện tượng này phải diễn biến theo chiều ngược lại, nghĩa là phải có sự giãn ra của mạng tinh thể vì bán kính ion của Cr^{3+} (0.0615 nm) và Ti^{4+} (0.061 nm) trong sáu phối vị [23]. Tuy nhiên, nguyên nhân co mạng tinh thể có thể được giải thích một cách rõ ràng hơn dựa trên sự xuất hiện các nút khuyết oxy do sự mất cân đối hóa trị giữa Cr^{3+} và Ti^{4+} để đảm bảo sự trung hòa điện tích trong vật liệu oxide. Theo nghiên cứu của tác giả Becerro và cộng sự thì vị trí của nút khuyết oxy được phân bố một cách ngẫu nhiên trong mạng tinh thể [24]. Theo công bố của nhóm Jedvik và cộng sự thì bán kính của nút khuyết oxy nhỏ hơn bán kính của ion oxy trong mạng tinh thể [25]. Cũng theo công bố của Shanb và cộng sự thì sự xuất hiện nút khuyết oxy của vật liệu BaTiO_3 pha Cr^{3+} là một trong những lý do làm biến dạng cấu trúc BaTiO_3 [26]. Qua đó, chúng tôi cho rằng các nút khuyết oxy hình thành từ sự mất cân đối hóa trị của Cr và Ti đóng vai trò quan trọng hơn trong sự biến dạng cấu trúc mạng hơn là sự khác biệt bán kính ion của Cr^{3+} và Ti^{4+} .



Hình 2: Phóng đại phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr trong dải góc nhiễu xạ 2θ từ $36-44^\circ$

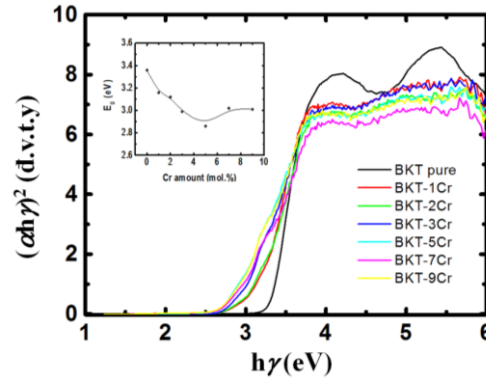
Hình 3 là thấy phổ hấp thụ của mẫu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp với các nồng độ Cr khác nhau. Kết quả cho thấy có sự dịch chuyển phổ hấp thụ về phía bước sóng dài và xuất hiện các đỉnh hấp thụ định xứ đã cung cấp thêm bằng chứng cho sự thay thế của Cr trong mạng tinh thể và làm biến dạng cấu trúc năng lượng của vật liệu. Sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ định xứ trong khoảng bước sóng 389 đến 427 nm được dự đoán là của ion Cr^{3+} và Cr^{4+} . Kết quả này khá phù hợp với công bố trước đây về vật liệu BaTiO_3 pha tạp Cr của nhóm Langhammer [27]. Bán kính ion của Cr^{4+} trong số liên kết phối trí 6 là 0.055 nm, giá trị này nhỏ hơn bán kính của ion Ti^{4+} là 0.061 nm [23]. Do đó, một trong các nguyên nhân khác làm co mạng tinh thể bên cạnh sự xuất hiện của nút khuyết oxy là sự tăng hóa trị của ion Cr từ 3+ lên 4+ làm giảm bán kính ion. Tính đa hóa trị của các kim loại chuyển tiếp khi pha tạp vào vật liệu sắt điện cũng đã được quan sát như hệ BaTiO_3 pha tạp Mn, khi có sự tồn tại đồng thời trạng thái hóa trị của Mn^{3+} và Mn^{4+} [28]. Gần đây, tính đa hóa trị của nguyên tố Ni cũng được nhóm chúng tôi quan sát qua phổ hấp thụ khi pha tạp vào vật liệu sắt điện $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ [20].



Hình 3: Phổ hấp thụ của mẫu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và mẫu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr

Hình 4 là sự phụ thuộc $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng của photon ($h\nu$). Trong đó, α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck và ν là tần số sóng ánh sáng. Khi đó, bề rộng dải cấm (E_g) được xác định từ việc lấy tuyến tính theo độ dốc của sự phụ thuộc $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$. Kết quả giá trị E_g của mẫu vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và mẫu vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr được thể hiện trên hình nhỏ bên trong hình 4. Giá trị E_g thu được là 3.36 eV cho vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và giá trị này giảm xuống còn 2.86 eV khi pha tạp Cr 5% vào $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$. Việc giảm bề rộng dải cấm khi thay thế kim loại chuyển tiếp vào vị trí của Ti cũng đã cho kết quả khi pha tạp Fe và Ni trong vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ [19, 20]. Tuy nhiên, khi hàm lượng Cr pha tạp vượt quá 5% thì có sự dịch chuyển ngược

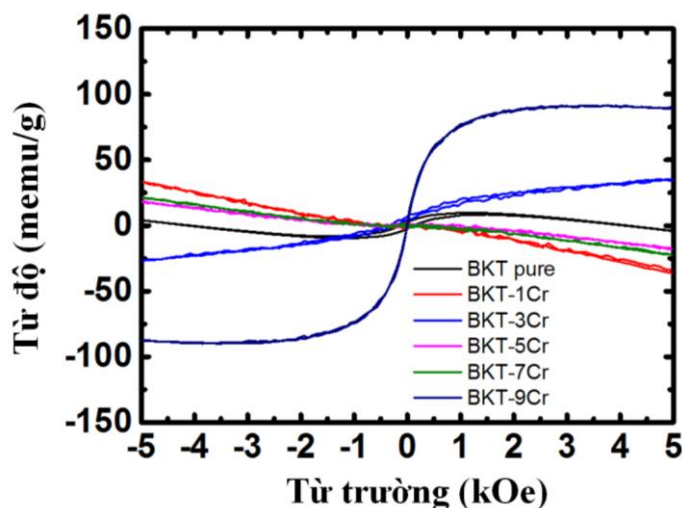
lại giá trị E_g , điều này có thể được giải thích do sự xuất hiện của pha tạp chất $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ làm cho vật liệu không còn đúng hợp phần danh định.



Hình 4: Sự phụ thuộc $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon ($h\nu$) của vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr. Hình nhỏ bên trong là sự phụ thuộc giá trị độ rộng dải cấm của vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ theo hàm lượng Cr pha tạp.

Hình 5 là kết quả đường cong từ trễ (M-H) của mẫu vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và mẫu vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr ở nhiệt độ phòng. Vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ không pha tạp thể hiện đường M-H không bão hòa và có xu hướng giảm từ độ khi từ trường ngoài tăng. Điều đó thể hiện vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ thể hiện tính chất từ yếu tại nhiệt độ phòng và có sự đóng góp của thành phần nghịch từ. Gần đây, kết quả cả lý thuyết và thực nghiệm đã chứng minh rằng các vật liệu sắt điện oxide có cấu trúc perovskite cũng thể hiện tính chất sắt từ tại nhiệt độ phòng khi xuất hiện các nút khuyết hoặc do hiệu ứng bề mặt khi vật liệu có cấu trúc nano [10, 11, 29, 30]. Do đó, chúng tôi dự đoán rằng tính chất sắt từ yếu tại nhiệt độ phòng của vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ có nguyên nhân là do xuất hiện các nút khuyết oxy hoặc Ti. Giá trị từ độ bão hòa của vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ tại nhiệt độ phòng được tăng cường đáng kể khi pha Cr. Lực kháng từ (H_C) có giá trị khoảng 40 (Oe) đó là bằng chứng vững chắc cho tính chất sắt từ ở nhiệt độ phòng. Giá trị lực kháng từ H_C của mẫu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr khá phù hợp với các giá trị báo cáo trước đó cho các kim loại chuyển tiếp pha tạp vào vật liệu sắt điện như $H_C \sim 100$ (Oe) thu được đối với vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Fe và PbTiO_3 hoặc $H_C \sim 135$ Oe đối với vật liệu sắt điện nền chì PbTiO_3 pha tạp Mn v.v [31, 9-11]. Kết quả này cũng khá phù hợp với các công bố trước đây của nhóm nghiên cứu về vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Fe và Ni với giá trị H_C tương ứng vào khoảng 70 và 120 Oe [19, 20]. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu cho thấy không có sự tăng hoặc giảm tuyến tính từ độ bão hòa theo hàm lượng Cr pha tạp vào trong mẫu. Điều này có thể phần nào được hiểu do trong trường tinh thể Cr^{4+} không thể hiện tính chất sắt từ [32],

do đó sự thay đổi từ tính có thể được phụ thuộc vào hàm lượng nút khuyết oxy thông qua sự mất cân đối hóa trị giữa Cr^{3+} và Ti^{4+} . Bên cạnh đó, khi hàm lượng Cr tăng cao thì có sự xuất hiện pha $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, do đó rất có thể từ tính của vật liệu có sự đóng góp từ sự tự pha tạp Cr vào pha $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Kết luận chính xác về nguyên nhân sự tăng cường từ tính của vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr đòi hỏi cần phải tiếp tục nghiên cứu sâu hơn.



Hình 5: Đường cong từ trễ của vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr tại nhiệt độ phòng.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu sắt điện không chì $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ và $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp Cr được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Vật liệu thể hiện tính chất sắt từ yếu tại nhiệt độ phòng. Bề rộng vùng cấm có sự giảm đáng kể từ 3.36 eV cho vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ không pha tạp xuống còn 2.86 eV cho vật liệu $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp 5 mol% Cr. Chúng tôi hy vọng rằng phương pháp này sẽ giúp cho việc phát triển các vật liệu multiferroic tại nhiệt độ phòng dựa trên nền cơ sở vật liệu sắt điện không chì.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, Nature 426 (2003), pp.55-58.
2. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S. W. Cheong, Nature 429 (2004), pp.392-395.
3. N. A. Spaldin and M. Fiebig, Science 309 (2005), pp.391-392.
4. N. A. Hill, J. Phys. Chem. B 104 (2000), pp.6694-6709.

5. M. Nakamura, Y. Tokunaga, M. Kawasaki and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 082902.
6. G. Zhang, H. Wu, G. Li, Q. Huang, C. Yang, F. Huang, F. Liao and J. Lin, Sci. Rep. 3 (2013), p.1265.
7. Y. Wang, J. Hu, Y. Lin and C. W. Nan, NPG Asia Mater. 2 (2010), pp.61-68.
8. X. K. Wei, Y. T. Su, Y. Sui, Q. H. Zhang, Y. Yao, C. Q. Jin and R. C. Yu, J. Appl. Phys. 110 (2011), 114112.
9. Z. Ren, G. Xu, X. Wei, Y. Liu, X. Hou, P. Du, W. Weng, G. Shen and G. Han, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 063106.
10. L. M. Oanh, D. B. Do, N. D. Phu, N. T. P. Mai and N. V. Minh, IEEE Trans. Magn. 50 (2014) 2502004.
11. L. M. Oanh, D. B. Do and N. V. Minh, Mater. Trans. 56 (2015), pp.1358-1361.
12. B. Y. Wang, H. T. Wang, S. B. Singh, Y. C. Shao, Y. F. Wang, C. H. Chuang, P. H. Yeh, J. W. Chiou, C. W. Pao, H. M. Tsai, H. J. Lin, J. F. Lee, C. Y. Tsai, W. F. Hsieh, M. H. Tsai and W. F. Pong, RSC Adv. 3 (2013), pp.7884-7893.
13. M. Murakami, K. S. Chang, M.A. Aronova, C. L. Lin, M. H. Yu, J. H. Simpers, M. Wuttig and I. Takeuchi, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 112901.
14. Y. Li, K. S. Moon and C. O. Wong, Science 380 (2005), pp.1419-1420.
15. Report of World health organization, lead poisoning and health, August 2015.
16. Vũ Văn (2015), “Giúp dân giải độc chì ở làng nghề Đông Mai”, *Môi trường và phát triển, Tài nguyên và môi trường online*, Ấn phẩm của Báo tài nguyên và Môi trường, Cơ quan ngôn luận của Bộ Tài nguyên và Môi trường.
17. E. Cross, Nature 432 (2004), pp.24-25.
18. N. D. Quan, L. H. Bac, D. V. Thiet, V. N. Hung and D. D. Dung, Adv. Mater. Sci. Eng. 2014 (2014) article ID 365391.
19. D. D. Dung, D. V. Thiet, D. Odkhuu, L. V. Cuong, N. H. Tuan and S. Cho, Mater. Lett. 156 (2015), pp.129-133.
20. D. V. Thiet, D. D. Cuong, L. H. Bac, L. V. Cuong, H. D. Khoa, S. Cho, N. H. Tuan and D. D. Dung, Mater. Trans. 56 (2015), pp.1339-1343.
21. Y. Zhang, X. Zheng, T. Zhang, J. Sun, Y. Bian and J. Song, Meas. Sci. Technol. 22 (2011) 115205.
22. Y. Zhang, X. Zheng and T. Zhang, Sens. Actuat. B 156 (2011), pp.887-892.
23. R. D. Shannon, Acta. Cryst. A32 (1976), pp.751-767.
24. A. I. Becrreo, C. McCammon, F. Langenhorst, F. Seifert and R. Angel, Phase Trans. 69 (1999), pp.133-146.
25. E. Jedvik, A. Lindman, M. P. Benediktsson and G. Wahnstrom, Solid State Ionics 275 (2015), pp.2-8.
26. J. Shah and R. K. Kotnala, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 8601-8608.

27. H. T. Langhammer, T. Muller, R. Bottcher and H. P. Abicht, J. Phys.:Condens. Mater. 20 (2008) 085206.
28. N. V. Dang, T. L. Phan, T. D. Thanh, V. D. Lam and L. V. Hong, J. Appl. Phys. 111 (2012) 113913.
29. T. Shimada, Y. Uratani and T. Kitamura, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 162901.
30. T. L. Phan, P. Zhang, D. D. Yang, T. D. Thanh, D. A. Tuan and S. C. Yu, J. Appl. Phys. 113 (2013) 17E305.
31. Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei and W. Weng, Mater. Sci. 27 (2009), pp.471-476.
32. D. H. Kim, L. Bi, P. Jiang, G. F. Dione and C. A. Ross, Phys. Rev. B 84 (2011) 014416.

EFFECT OF CR ADDITION ON THE STRUCTURAL, OPTICAL AND MAGNETISM OF LEAD – FREE FERROELECTRIC $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ NANOCRYSTALS

Abstract: Development of the multiferroic materials based on the lead-free ferroelectric material is the new possible channel to create the next generation devices. The lead-free ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ and Cr-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanocrystals were synthesized using sol-gel method. The room temperature weak-ferromagnetism obtained in both undoped and Cr-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanocrystals. The reduction of optical band gap value from 3.36 eV to 2.86 eV was due to substitution of Cr at Ti site. This method may provide an available way to get single phase multiferroics and resolve the problem of the scarcity of single-phase multiferroics in nature.

Keywords: $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, sol-gel

EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON THE STRUCTURE OF ZnO FILMS

Dang Tran Chien¹⁽¹⁾, Ta Anh Tan²

¹ Hanoi University of Natural Resources and Environment

² Hanoi Metropolitan University

Abstract: In this work, ZnO nanocrystalline thin films were obtained by evaporating Zn using the thermal evaporation technique and then thermal treatment. The results show that after annealed at temperature of 400°C, the porous structure becomes visible and the ZnO film has a particle-like structure. At an annealing temperature of 450°C, the film has a flower-like structure. The smoother and approximately uniform surface can be observed at an annealing temperature of 500°C. The film goes into state of compression with decrease in annealing temperature from 500°C to 350°C and becomes completely stress free at about 485°C. The lattice constant c increases from 5.1992 Å to 5.2020 Å on increasing the thickness from 600 nm to 1200 nm and the stress gradually decreases. This implies that the stress film can be relaxed by increasing the film thickness. The obtained ZnO films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and a field emission scanning electron microscope (FE-SEM).

Keywords: ZnO films, flower-like structure, porous structure, film thickness.

1. INSTRUCTIONS

Zinc oxide has been widely investigated due to its properties piezoelectricity, conductivity, optical absorption and emission. ZnO thin films have many applications in gas sensors, photocatalysis, dye-sensitized solar cells [5]. There are many different techniques used for thin films growth: radio frequency (RF) magnetron sputtering [2], sol-gel [6], pulsed laser deposition [10], spray pyrolysis technique [1], etc. In this work we used the vacuum evaporation technique combined with thermal process for the fabrication of ZnO films. In comparison with other techniques, thermal evaporation is a relatively simple one for large-scale uniform coating to produce clean, dense and strong adhesion to substrate thin films [9]. Studying of strain/stress in the film can provide useful information regarding defect

⁽¹⁾ Nhận bài ngày 11.01.2016 gửi phản biện và duyệt đăng ngày 20.01.2016.
Liên hệ tác giả: Đặng Trần Chiến; Email: dtchien@hunre.edu.vn.

evolution, which is very important for a better understanding to improve the quality of the film and for fabrication of ZnO based devices [8]. In this paper, we study the effect of annealing temperature on the ZnO crystalline structure, strain and stress of the thin films.

2. EXPERIMENTAL SETUP

Silicon substrates were ultrasonically cleaned in a series of organic solvents (ethanol, methanol and acetone) and deionized water. All the substrates were subsequently treated by a glow discharge technique. A layer of Zn was vacuum-deposited by a thermal evaporation technique at a pressure of 10^{-2} torr. The deposition rate was controlled at 1.5 nms^{-1} . The samples named Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 were annealed at 300°C , 350°C , 400°C , 450°C , and 500°C in air for 6 hours, respectively. The thickness of all samples is about 600 nm. The surface morphology of the samples was investigated using a Hitachi Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). X-ray diffractograms were recorded on a XRD-5000 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation with the wavelength of $1.5406 \text{ \AA}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of annealing temperature on morphology of the ZnO thin films

Figure 1 shows FE-SEM images of the annealed ZnO thin films at temperatures of 400°C (sample Z3), 450°C (sample Z4), and 500°C (sample Z5). From the figure it is apparent that at annealing temperature of 400°C , the ZnO film has a particle-like structure. The porous structure becomes visible. The cross-section of Z3 shows a strong adhesion of the film to the substrate. At an annealing temperature of 450°C , the film has a flower-like structure. The smoother and approximately uniform surface can be observed at an annealing temperature of 500°C (sample Z5). The increase in smoothness of ZnO thin film with increased annealing temperature might originate from the increase in the grain size in the film due to the thermal treatment. Therefore, the surface roughness becomes smoother when the annealing temperature increases.

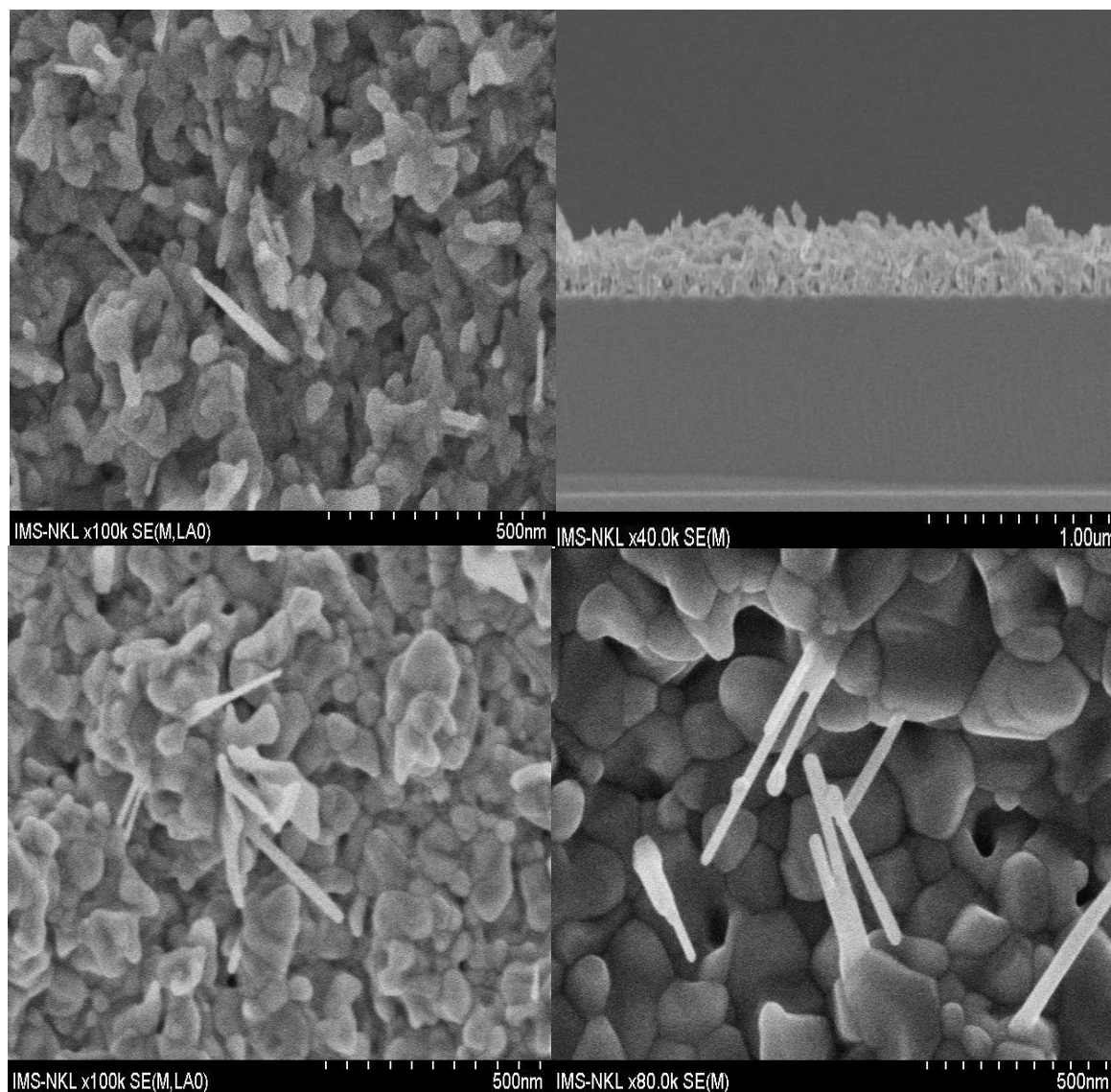


Fig.1. FE-SEM images of surface and cross-section of samples named Z3, Z4, Z5 at annealed temperature of 400°C, 450°C, 500°C, respectively.

3.2. Effect of annealing temperature on structural characterization of the ZnO thin films

Figure 2 shows the XRD patterns of annealed ZnO thin films at different temperatures. It can be seen from figure 2(a) that the high intensity of diffraction peaks at the 2θ position of about 36.3° , 39.0° , and 43.2° from zinc are found in the sample annealed at 300°C , whereas for the film annealed at 350°C , diffraction peaks at the 2θ position of 39.0° and 43.2° are shown with very low intensity. Especially, the peaks at the 2θ position of 36.3°

and 54.3° disappeared (figure 2(b)). As can be seen from figures 2(c) and (d), no diffraction peaks from zinc or other impurities are detected. The diffraction peaks at the 2θ values of approximately 31.7° , 34.3° , 36.3° , 47.6° , 56.6° and 62.8° correspond to the (100), (002), (101), (102), (110) and (103) planes, respectively.

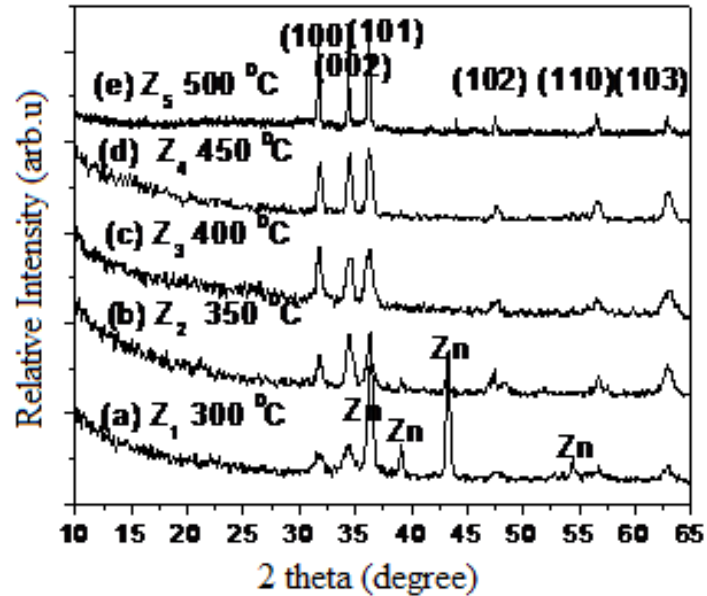


Fig.2. XRD pattern of samples named Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 at annealed temperature of 350°C , 400°C , 450°C and 500°C , respectively.

Table 1: Lattice parameters at different temperature.

Sample Z2 (350 °C)				Sample Z3 (400 °C)				Sample Z4 (450 °C)				Sample Z5 (500 °C)			
(hkl)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	c/a	d_{hkl} (Å)	a (Å)	c (Å)	c/a	d_{hkl} (Å)	a (Å)	c (Å)	c/a	d_{hkl} (Å)	a (Å)	c (Å)	c/a
(100)	2.8121	3.2471	1.5954	2.8072	3.2415	5.1954	1.6028	2.8149	3.2504	5.1992	1.5996	2.8169	3.2527	5.2094	1.6016
(002)	2.5902			2.5977				2.5996				2.6047			

Zn O bulk JCPDS card 36- 1451	3.2498	5.2066	1.6021			3.2498	5.2066	1.6021			3.2498	5.2066	1.6021			3.2498	5.2066	1.6021
---	--------	--------	--------	--	--	--------	--------	--------	--	--	--------	--------	--------	--	--	--------	--------	--------

They are indexed as a wurtzite structure of ZnO (JCPDS card No.36-1451). These results indicate that the conversion to ZnO increases with the increase in annealing temperature. It is clear that the zinc films were completely transformed to ZnO. Furthermore, increasing the annealing temperature leads to enhancement of the intensity of XRD peaks and the peaks become sharper (figure 2(d)). Hence, their crystallinity is improved. The lattice parameters were evaluated using the equation [7] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

Where d is the measured space of (hkl) planes, which is determined by Bragg's Law. h, k, l are the Miller's indexes of crystalline plane relevant to the measured d -spacing. a and c are the lattice parameters of a wurtzite structure. The results are given in table 1. The strain in the direction of c axis can be calculated from equation [4]:

$$\varepsilon = \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \times 100\% \quad (2)$$

Where c_{film} is the lattice parameter of c axis for the ZnO films, and c_{bulk} is the lattice parameter of ZnO in bulk. The strain in the direction of c axis of the samples Z2, Z3, Z4, Z5 is -0.50 %; -0.22 %; -0.14 %; 0.05 %, respectively. The negative sign indicates that the films are in a state of compression along c axis. For hexagonal crystals, the stress (σ) in the plane of the film can be calculated using the biaxial strain model[8]:

$$\sigma_{film} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \varepsilon \quad (3)$$

Where $C_{11}=209.7$ GPa; $C_{12}=121.1$ GPa; $C_{13}=105.1$ GPa; $C_{33}=210.9$ GPa are the elastic stiffness constant of bulk ZnO. The results are $\sigma_{Z2}= 1.13$ GPa; $\sigma_{Z3}= 0.49$ GPa; $\sigma_{Z4}= 0.31$ GPa; $\sigma_{Z5}= -0.11$ GPa. The stress in the film is plotted as a function of the annealing temperature in figure 3. The negative sign for the film annealed at 500°C indicates that the lattice constant is elongated in comparison with bulk ZnO. This result shows that at annealed temperature of 500°C, the film is in a state of elongation. The film goes into state

of compression with decrease in annealing temperature from 500°C to 350°C and becomes completely stress free at about 485°C. These results can be explained as follows: It is well known that the defects cause the lattice disorder, which develops the stress in the films. After annealed, the interstitial oxygen is probably removed and the defects in the lattice are eliminated [3]. Furthermore, the increasing annealing temperature increases the atomic mobility and reduces the structural defects. The average crystallite size of the ZnO thin films is estimated by the Scherrer's equation [11] as follows: $D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$, where D denotes the average crystallite size of the ZnO thin films, $\lambda = 0.15405$ nm is the X-ray wavelength of $\text{CuK}\alpha$, β is the width of the peak measured at half maximum intensity (FWHM) and θ is the Bragg's angle of the peak. The crystallite sizes of the samples Z2, Z3, Z4, Z5 are 19 nm, 22 nm, 25 nm, 38 nm, respectively. The crystallite size of the films increases with the annealing temperature.

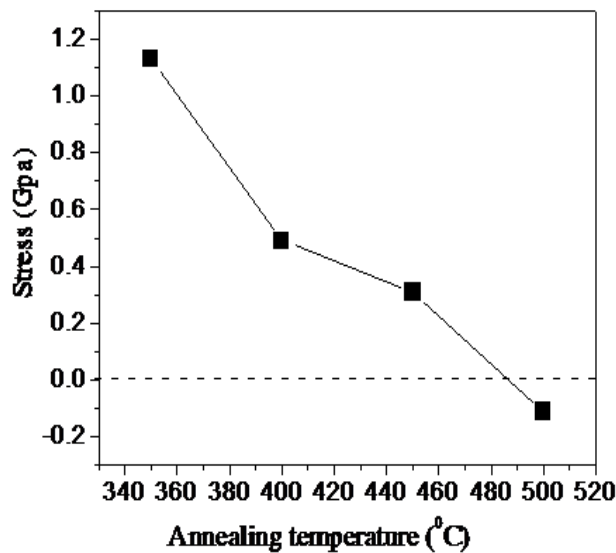


Fig.3. Variation of the stress induced in ZnO films as a function of the annealing temperature.

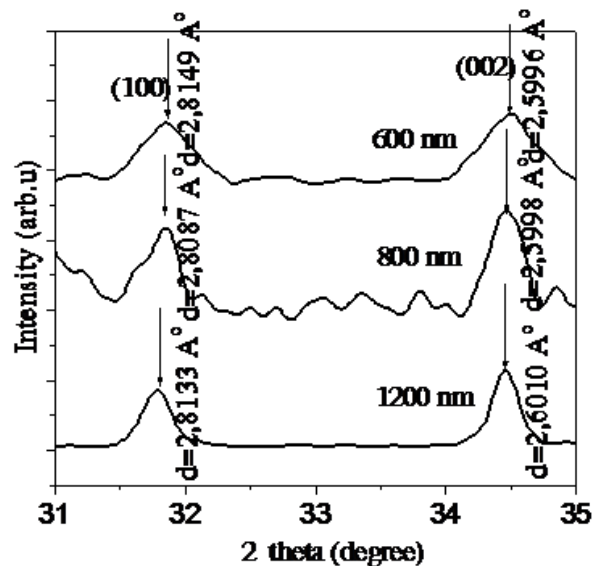


Fig.4. XRD pattern of ZnO at different thickness.

3.3. Effect of thickness on the structure of ZnO thin films

Figure 4 shows the XRD pattern of ZnO thin films annealed at 450°C with thickness of 600 nm, 800 nm, and 1200 nm. As shown in figure 4.a, the full width at half maximum (FWHM) of (002) diffraction peak decrease with an increase in thickness, correspondingly the grain size of films increases with an increase in thickness. Lattice c can be calculated from the peak position (002) using the relation inferred from equation (1) $c = 2d_{002}$. The strain in the direction of c axis of different thickness can be calculated from equation (2) and (3).

The results are given in table 2. As can be seen from table 2, the lattice constant c increases from 5.1992 Å to 5.2020 Å on increasing the thickness from 600 nm to 1200 nm and the stress gradually decreases. This implies that the stress in the films can be relaxed by

Table 2: *Dependence of lattice constant on ZnO film thickness.*

Film thickness (nm)	c (Å)	Stress (Gpa)
600	5.1992	0.32
800	5.1996	0.30
1200	5.2020	0.20

increasing the film thickness. It is known that stress has a great influence on the crystal lattice development of materials. When the film has large stress, it tends to create particles of small size and vice versa. As mentioned above, increase annealing temperature leads to increase in particle size and the stress of the film relaxes. Similarly, the grain size of films increases with an increase in thickness leading the stress to be relaxed in the thicker films.

4. CONCLUSIONS

ZnO thin films have been successfully prepared by the thermal evaporation technique combined with thermal process. At an annealing temperature of 400°C, the ZnO films have a particle-like structure. At an annealing temperature of 450°C, the ZnO films have a flower-like structure. The smoother and approximately uniform surface can be observed at an annealing temperature of 500°C. The film goes into state of compression with decrease in annealing temperature from 500°C to 350°C and becomes completely stress free at about 485°C. At annealed temperature of 500°C, the film is in a state of elongation. The stress in the films can be relaxed by increasing the films thickness. In the next work, we will study the effect of annealing temperature on optical and photoelectronic properties of ZnO thin films fabricated by the thermal technique combined with thermal treatment.

REFERENCES

1. Chakraborty A., Mondal T., Bera S. K., Sen S. K., Ghosh R., and Paul G. K. (2008), Effects of aluminum and indium incorporation on the structural and optical properties of ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics* 112, pp.162-166.

2. Chung J.-L., Chen J.-C., and Tseng C.-J. (2008), Electrical and optical properties of TiO₂-doped ZnO films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, pp.535-539.
3. Gupta V. and Mansingh A. (2008), Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film. *Journal of Applied Physics* 80, pp.1063-1073.
4. Hwang K.S., Jeon Y. S., and Kang B.A. (2005), Crystallinity, Surface Morphology and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO Films Prepared with a Metal Naphthenate. *Journal of the Korean Physical Society* 46, pp.521-526.
5. Jiang Y., Wu M., Wu X., Sun Y., and Yin H.: Low-temperature hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microstructure and nanorod array on nanoporous TiO₂ film. *Materials Letters* 63, pp.275-278.
6. Lin J.-P. and Wu J.-M. (2009), The functional sequence of hydrogen in electronic conduction of sol-gel derived Al-doped ZnO films as determined via impedance spectroscopy. *Scripta Materialia* 60, pp.313-316.
7. Lupan O., Pauporté T., Chow L., Viana B., Pellé F., Ono L. K., Roldan Cuenya B., and Heinrich H. (2010), Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. *Applied Surface Science* 256, pp.1895-1907.
8. Rao T. P., Kumar M. C. S., Angayarkanni S. A., and Ashok M. (2009), Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds* 485, pp.413-417.
9. Tran Chien Dang, Duy Long Pham, Huu Lam Nguyen, and Van Hoi Pham (2010), CdS sensitized ZnO electrodes in photoelectrochemical cells. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 1, pp.035010-6.
10. Verghese P. M. and Clarke D. R. (2009), Surface textured zinc oxide films. *Journal of Material Research* 14, pp.1039-1045.
11. Wang M. C., Lin H. J., and Yang T. S. (2009), Characteristics and optical properties of iron ion (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by a sol-gel spin coating. *Journal of Alloys and Compounds* 473, pp.394-400.

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ Ủ LÊN CẤU TRÚC CỦA MÀNG MỎNG ZnO

Tóm tắt: Trong bài báo, màng mỏng ZnO được chế tạo bằng cách làm bay hơi Zn sử dụng kỹ thuật bốc hơi chân không kết hợp ủ nhiệt. Các kết quả cho thấy sau khi ủ ở nhiệt độ 400°C, xuất hiện cấu trúc nano xốp và màng ZnO có cấu trúc hạt nano. Tại nhiệt độ ủ 450°C, màng ZnO có cấu trúc hoa nano. Bề mặt màng phẳng hơn khi ủ tại nhiệt độ 500°C. Màng ở trạng thái nén khi giảm nhiệt độ ủ từ 500°C đến 350°C và hoàn toàn tự do ở nhiệt độ ủ 485°C. Các hằng số mạng c tăng từ 5.1992 Å đến 5.2020 Å khi tăng độ dày từ 600 nm đến 1200 nm và ứng suất giảm dần. Điều đó có nghĩa là ứng suất của

màng giảm khi tăng độ dày màng. Cấu trúc của màng mỏng ZnO được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái màng được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM).

Từ khóa: màng ZnO, cấu trúc hoa nano, cấu trúc xốp, màng dày.

THE INFLUENCE OF CP VIOLATION ON THE MASS OF SOME PARTICLES IN THE NMSSM

Nguyen Chinh Cuong, Pham Xuan Hung, Le Hong Thang¹

¹ Ha Noi National University of Education

Abstract: The Next to Minimal Supersymmetric Standard Model (NMSSM) is established from the Minimal Supersymmetric Standard Model (MSSM) when a gauge chiral single superfield $\hat{S}$ is added. The mixing of additional states leads to the appearance of the new states which make the Higgs sector of the NMSSM changed in comparison with the MSSM. In the NMSSM, there are seven Higgs bosons (while there are five ones in the MSSM) with three scalar CP-even Higgs $S_{1,2,3}$ ($m_{S_1} < m_{S_2} < m_{S_3}$), two pseudoscalar CP-odd Higgs $P_{1,2}$ ($m_{P_1} < m_{P_2}$) and a pair of charged Higgs $h^\pm$. The mixing of Gauginos and Higgsions also lead to the new states in the Neutralino and the Chargino sectors. The CP violation in the NMSSM has the influence on the mass of the three types of particle mentioned above. The purpose of this study is to evaluate the influence of CP violation on the mass of the Higgs bosons, the Neutralinos and the Charginos in the NMSSM.

Keywords: Higgs boson, Neutralino, Chargino, CP violation, NMSSM.

1. INTRODUCTION

The extension of the Standard Model (SM) towards the supersymmetry [1,5] has brought a new hope to solve the hierarchy problem as well as the remaining shortcomings of the SM. The minimal extension requires the addition of the two SU(2) doublets Higgs. The vacuum expectation values (vevs) of H_u and H_d create the mass for quarks and leptons. The MSSM can be considered as the minimal extended model of the Higgs sector. The Lagrangian of the MSSM must contain the μ parameter which is the supersymmetric (SUSY) mass parameter [6]. The question is why the μ parameter has the same order with the soft SUSY breaking terms $\sim M_{\text{SUSY}}$. This problem is called the μ -problem of the MSSM [7].

A simple way to solve this problem is to create a μ parameter in the same way as creating the mass for quarks and leptons in the SM. The μ parameter is created by the

¹ Nhận bài ngày 10.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Nguyễn Chính Cường; Email: nccuong@hnue.edu.vn.

Yukawa interaction of H_u and H_d with the scalar field. To ensure the order of the μ parameter, there must be the vevs of scalar field which is derived from the soft SUSY breaking condition. Then, the μ parameter does not have the quantum number of the group $SU(3)_C \otimes SU(2)_L \otimes U(1)_Y$ [7,8]. The added scalar field is the S singlet which is the complex scalar components of the chiral scalar superfield $\hat{S}$. This is called the Next to Minimal Supersymmetric Standard Model (NMSSM) which is also denoted as the (M+1)SSM.

The search for the Higgs boson as well as new particles in the NMSSM has encountered many difficulties due to this has to be done in high-energy processes and mainly based on their decay products. In 2012, the Higgs boson with the approximate mass of 125GeV was confirmed by experiments and this has brought us new knowledges and chances. The mass of Higgs bosons, Neutralinos and Charginos is defined through the mass matrices which contain the CP violating phases [7]. To demonstrate this, we have studied the influence of CP violation on the mass of the three types of particle mentioned above.

2. CONTENT

2.1. The Higgs bosons mass

The Higgs potential was constructed in the NMSSM in the following form:

$$\begin{aligned} V = V_F + V_D + V_{\text{soft}} = & |\lambda|^2 |S|^2 (H_1^* H_1 + H_2^* H_2) + |(H_1^T \in H_2) + \kappa S^2|^2 \\ & + \frac{1}{2} g_2^2 |H_1^* H_2|^2 + \frac{1}{8} (g_1^2 + g_2^2) (H_1^* H_1 - H_2^* H_2)^2 \\ & + m_{h1}^2 H_1^* H_1 + m_{h2}^2 H_2^* H_2 + m_S^2 |S|^2 + \lambda A_\lambda (H_1^T \in H_2) S + \frac{1}{3} \kappa A_\kappa S^3 + \text{c.c} \end{aligned} \quad (1)$$

In which λ , A_λ , κ , A_κ , g_1 , g_2 are the interaction coefficients

The Higgs doublets H_1 and H_2 can be developed in the form:

$$H_1 = \begin{pmatrix} v_1 + S_1 + iA \sin \beta \\ H^{+*} \cdot \sin \beta \end{pmatrix}, H_2 = \begin{pmatrix} H^+ \cdot \cos \beta \\ v_2 + S_2 + iA \cos \beta \end{pmatrix}, S = (x + X + iY) \quad (2)$$

We obtained the mass-squared matrix of the neutral Higgs boson (S_1 , S_2 , X) and (A , Y):

$$M_S = \begin{pmatrix} m_Z^2 c_\beta^2 + (A_\lambda + \frac{kx}{2}) s_{2\beta} & (\lambda^2 v^2 - \frac{m_Z^2}{2}) s_{2\beta} - \lambda x (A_\lambda + kx) & 2\lambda^2 v x c_\beta - \lambda v s_\beta (A_\lambda + 2kx) \\ (\lambda^2 v^2 - \frac{m_Z^2}{2}) s_{2\beta} - \lambda x (A_\lambda + kx) & m_Z^2 s_\beta^2 + (A_\lambda + \frac{kx}{2}) \frac{x}{t_\beta} & 2\lambda^2 v x s_\beta - \lambda v c_\beta (A_\lambda + 2kx) \\ 2\lambda^2 v x c_\beta - \lambda v s_\beta (A_\lambda + 2kx) & 2\lambda^2 v x s_\beta - \lambda v c_\beta (A_\lambda + 2kx) & (2kx)^2 + \frac{\lambda v^2 A_\lambda s_{2\beta}}{2x} - kx A_k \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$M_P = \begin{pmatrix} \frac{2\lambda x (A_\lambda + kx)}{s_{2\beta}} & \lambda v (A_\lambda - 2kx) \\ \lambda v (A_\lambda - 2kx) & 3kx A_k + 2\lambda k v^2 s_{2\beta} + \frac{\lambda}{2x} v^2 A_\lambda s_{2\beta} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Here, the parameters were derived from the tadpole minimum conditions [9], $v = \sqrt{v_1^2 + v_2^2} \approx 175(\text{GeV})$.

The mass of charged Higgs pair was easily obtained as:

$$m_{h^\pm}^2 = m_w^2 - |\lambda|^2 \frac{v^2}{2} + \frac{(2R_\lambda + Rv_s)v_s}{\sin(2\beta)} \quad (5)$$

2.2. The mass of Neutralinos and Charginos

Breaking the symmetry led to the mixing of Gauginos and Higgsinos and producing Neutralinos and Charginos from which the mass matrix of Neutralinos and Charginos was obtained as follows:

$$M_{\chi\chi} = \begin{pmatrix} -Ms_w^2 - M'c_w^2 & (M' - M)c_w s_w & 0 & 0 & 0 \\ (M' - M)c_w s_w & -Ms_w^2 - M'c_w^2 & m_z & 0 & 0 \\ 0 & m_z & -\lambda x \sin 2\beta & \lambda x \cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda x \cos 2\beta & \lambda x \sin 2\beta & \lambda v \\ 0 & 0 & 0 & \lambda v & -2kx \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$M_{\chi\tilde{\chi}} = \begin{pmatrix} M & \sqrt{2}s_\beta m_w \\ \sqrt{2}c_\beta m_w & -\lambda x \end{pmatrix} \quad (7)$$

2.3. CP violation in the Higgs sector of the NMSSM

We studied the CP violation (charged symmetry and parity symmetry) by using the effective potential method for the neutral Higgs sector in the NMSSM. We can assume that all parameters are real so that the Higgs potential can conserve the CP symmetry. However, the CP violation at the 1-loop level in the Higgs potential of the NMSSM may occur with some complex phases[7]. The CP violation of the Higgs potential could still be

clearly shown through the radiative correction. The complex phases which appeared through the scalar Higgs bosons and pseudoscalar Higgs bosons mixings have presented the CP violation[7].

The CP violation could be done in the NMSSM right at the tree-level in the Higgs potential, which was different in the MSSM. A non-trivial complex phase appeared after the three Higgs fields were redefined. These complex phases can be developed in the 1-loop effective potential from the tree-level Higgs potential if the top squarks mass is degenerated.

$$V_S = m_{h_1}^2 |H_1|^2 + m_{h_2}^2 |H_2|^2 + m_S^2 |S|^2 + \left(\lambda A_\lambda H_1 H_2 S + \frac{1}{3} \kappa A_\kappa S^3 + \text{H.c} \right) \quad (7)$$

The soft SUSY breaking V_S sector in the Higgs potential has two additional parameters A_λ and A_κ (both with mass dimension), three soft masses m_{H_1}, m_{H_2} and m_S . In general, all λ , x , k and A_k could be complex. Among these, λA_λ and $k A_\kappa$ could be adjusted to become real and positive by redefining the phases of H_1 , H_2 and S . Thus, the tree-level Higgs potential could have at most a physical phase. We could choose the phase ϕ in $x = x \cdot e^{i\phi}$ [7]. This phase appeared when the scalar and pseudoscalar were mixed in the tree-level Higgs potential of the NMSSM. It existed when one of the two couplings λA_λ and $\frac{1}{3} \kappa A_\kappa$ in the equation (7) was three times greater than the other coefficient [10].

2.4. The influence of CP violation on the mass of the particles in the NMSSM

To calculate the mass of the Higgs boson, Neutrinos and Charginos, we used the numerical methods to diagonalize the mass matrices (3-7). The eigenvalues of these mass matrices corresponded to the mass of the following particles: two neutral pseudoscalar Higgs bosons P_i ($i = 1, 2$), three neutral scalar Higgs bosons S_i ($i = 1, 2, 3$), a pair of charged Higgs $h^\pm$, five Neutralinos $\tilde{\chi}_j^0$ ($j = 1, \dots, 5$) and two pairs of Charginos $\tilde{\chi}_j^\pm$ ($j = 1, 2$). Next, we chose the parameters of the NMSSM according to reference documents [9, 10]: $x = 178 \cdot e^{i\phi}$; $\lambda = 0.8$; $k = 0.1$; $\tan\beta = 3$; $\sin \alpha = -0.58$; $A_\kappa = 6$ and $A_\lambda = 486$ to study the influence of CP violation on the mass of the particles. The results obtained are as follows:

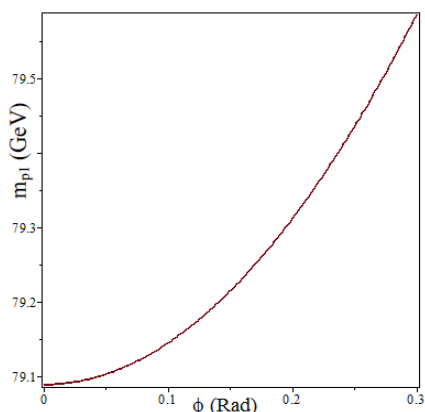


Figure 1. The influence of CP violation on the mass of P_1 .

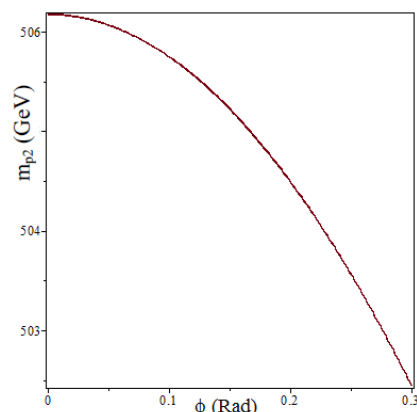


Figure 2. The influence of CP violation on the mass of P_2 .

The results in Figure 1 and Figure 2 show that the mass of the pseudoscalar Higgs P_1 is around 79GeV and it is in the range from 502.5 to 506GeV for the pseudoscalar Higgs P_2 . The influence of CP violation on the mass of these two pseudoscalar Higgs is small. When ϕ increases from 0 to 0.3Rad, the mass of these Higgs only changes from 0.4% to 0.6%.

The results in Figure 3 and Figure 4 show that the mass of the scalar Higgs S_1 is in the range from 74 to 100GeV and it is in the range from 114 to 128GeV for the scalar Higgs S_2 . S_2 can be considered as similar to the Higgs boson that was found by experiments in the year 2012. The influence of CP violation on the mass of these two scalar Higgs is quite large. When ϕ is in the range from 0 to 0.3 Rad, the mass of Higgs S_1 may increase around 25% and it is 12% for Higgs S_2 .

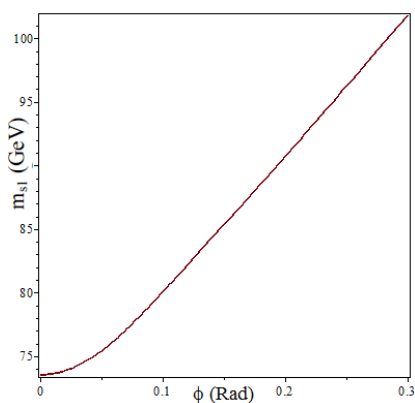


Figure 3. The influence of CP violation on the mass of S_1 .

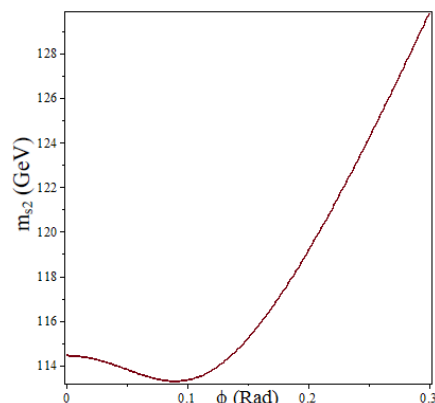


Figure 4. The influence of CP violation on the mass of S_2 .

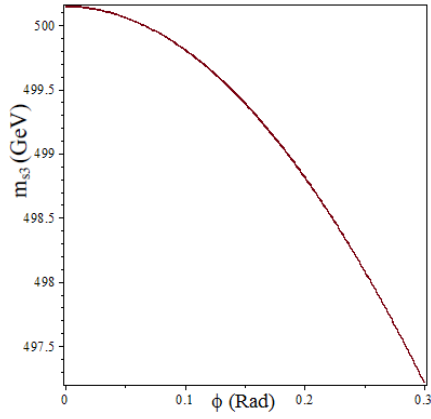


Figure 5. The influence of CP violation on the mass of S_3 .

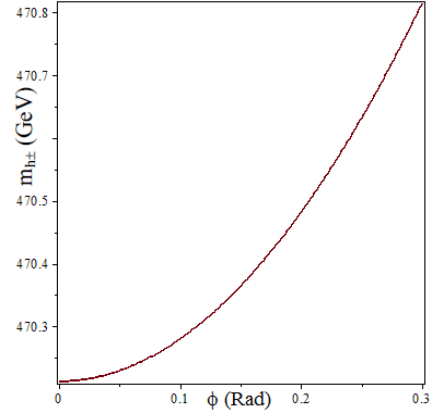


Figure 6. The influence of CP violation on the mass of $h^\pm$.

The results in Figure 5 and Figure 6 show that the mass of the scalar Higgs S_3 is in the range from 497 to 500 GeV and it is around 470 GeV for the charged Higgs $h^\pm$. The influence of CP violation on the mass of these two scalar Higgs is quite small. When ϕ is in the range from 0 to 0.3 Rad, the mass of these Higgs changes from 0.1% to 0.5%.

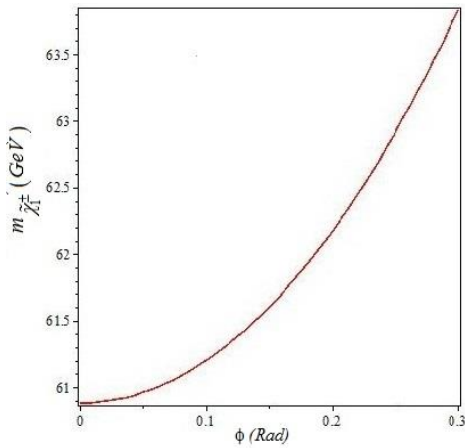


Figure 7. The influence of CP violation on the mass of $\chi_1^\pm$.

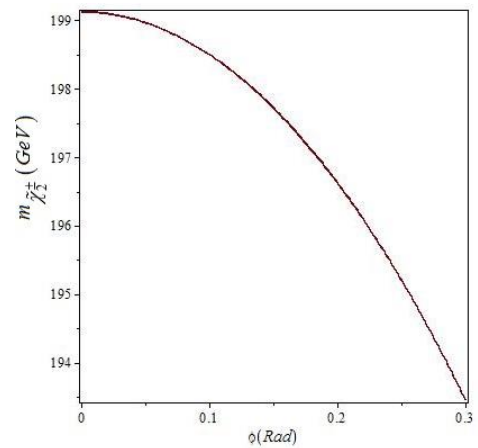


Figure 8. The influence of CP violation on the mass of $\chi_2^\pm$.

The results in Figure 7 and Figure 8 show that the mass of Charginos $\chi_1^\pm$ is in the range from 61 to 63.5 GeV and it is from 193.5 to 199 GeV for Charginos $\chi_2^\pm$. The influence of CP violation on the mass of these Charginos is quite small. When ϕ is in the range from 0 to 0.3 Rad, the mass of $\chi_1^\pm$ may increase around 4% and decrease around 3% for $\chi_2^\pm$.

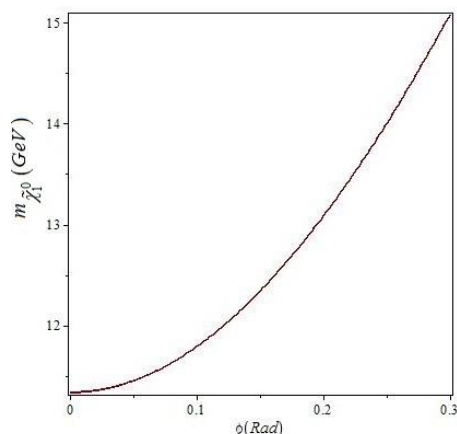


Figure 9. The influence of CP violation on the mass of $\tilde{\chi}_1^0$.

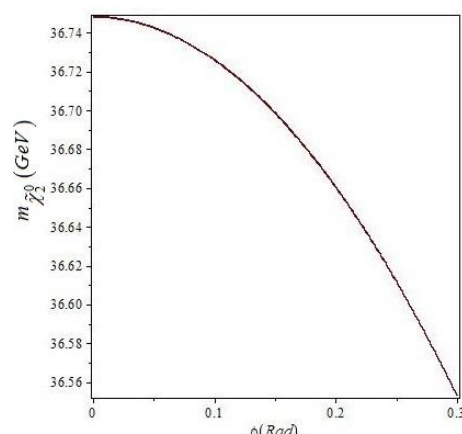


Figure 10. The influence of CP violation on the mass of $\tilde{\chi}_2^0$.

The results in Figure 9 and Figure 10 show that the mass of the Neutralino $\tilde{\chi}_1^0$ is in the range from 11.4 to 15 GeV and it is around 36.6 GeV for the Neutralino $\tilde{\chi}_2^0$. The influence of CP violation on the mass of the Neutralino $\tilde{\chi}_2^0$ is quite small while it is quite large for $\tilde{\chi}_1^0$. When ϕ is in the range from 0 to 0.3 Rad, the mass of $\tilde{\chi}_1^0$ may increase around 30%.

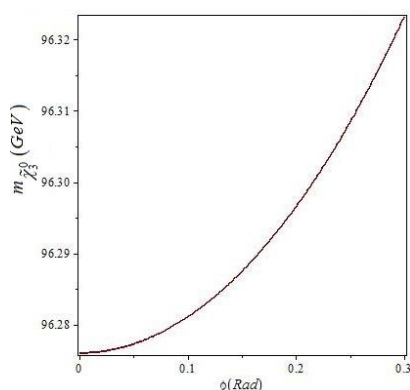


Figure 11. The influence of CP violation on the mass of $\tilde{\chi}_3^0$.

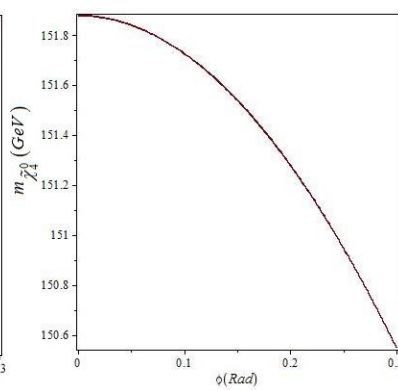


Figure 12. The influence of CP violation on the mass of $\tilde{\chi}_4^0$.

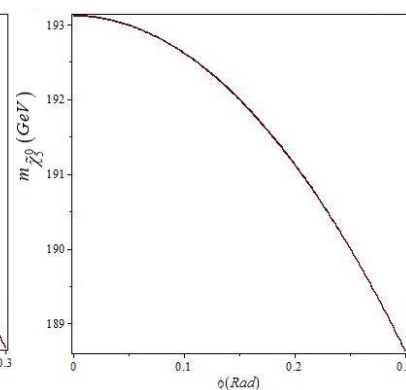


Figure 13. The influence of CP violation on the mass of $\tilde{\chi}_5^0$.

The results in Figure 11, 12 and 13 show that the mass of the Neutralino $\tilde{\chi}_3^0$ is around 96.3 GeV, it is around 151 GeV for $\tilde{\chi}_4^0$ and in the range from 189 to 193 GeV for the Neutralino $\tilde{\chi}_5^0$. The influence of CP violation on the mass of Neutralinos $\tilde{\chi}_3^0$ and $\tilde{\chi}_4^0$ is insignificant. When ϕ is in the range from 0 to 0.3 Rad, the mass of $\tilde{\chi}_5^0$ may decrease around 2%.

3. CONCLUSION

This paper studied the influence of CP violation on the mass of some new particles in the NMSSM, the following results have been obtained:

- The CP violation existed in the NMSSM at the tree-level of the Higgs potential. A non-trivial complex phase appeared after the three Higgs fields were redefined.
- The mass of Higgs bosons, Neutralinos and Charginos in the NMSSM was defined.
- The influence of CP violation on the above mentioned particles was evaluated and some interesting results have been obtained: The influence of CP violation on the mass of S_1 , S_2 and $\tilde{\chi}_1^0$ is quite large (from 12% to 30%); The influence of CP violation on the mass of $\tilde{\chi}_1^\pm$, $\tilde{\chi}_2^0$ and $\tilde{\chi}_3^0$ is quite small (from 2% to 4%); For the other particles, the influence of CP violation on their masses is insignificant (below 1%). These results should be considered in the studies and the searches for new particles in the NMSSM.

This paper has not only given us a deep understanding on the NMSSM but also contributed to the searches for Higgs as well as confirming the detection of Higgs in the experiment.

REFERENCES

1. Edward Witten (1981), “*Dynamical Breaking of Supersymmetry*”, Nuclear Phys. B188 513.
2. Edward Witten (1981), “*Mass hierarchies in supersymmetric theories*”, Phys. Lett. B105 267.
3. Harrison B. Prosper, Mikhail Danilov (2002), “*Techniques and Concepts of High-Energy Physics XII*”, Kluwer Academic Publishers.
4. R. K. Kaul and P. Majumdar (1982), “*Renormalisation of the Fayet-Iliopoulos term in supersymmetric spontaneously broken U(1) gauge theories*”, Nucl. Phys. B199 36.
5. T. K. Hemmick et al (1990), “*Search for low-Z nuclei containing massive stable particles*”, Phys. Rev. D41 2074.
6. H. Pagels and J. R. Primack (1982), “*Supersymmetry, Cosmology, and New Physics at Teraelectronvolt Energies*”, Phys. Rev. Lett. 48 223.
7. Ana M. Teixeira, G.C Baramco, F. Kruger and J.C. Romao (2001), “*Spontaneous CP Violation in the Next-to-Minimal supersymmetric Standard Model*” hep-ph/0110350v2.
8. U. Ellwanger, C. Hugonie and A. M. Teixeira (2010), “*The Next-to-Minimal Supersymmetric Standard Model*”, Phys. Rept. 496, 1.
9. Radovan Dermisek (2010), “*Light charged Higgs in the NMSSM*”, Physics Department, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA, 1012.3487v1.
10. Ulrich Ellwanger (2011), “*Higgs Bosons in the Next-to-Minimal Supersymmetric Standard Model at the LHC*”, hep-ph/1108.0157.

ẢNH HƯỞNG CỦA VI PHẠM CP TỚI KHỐI LƯỢNG CỦA MỘT SỐ HẠT TRONG NMSSM

Tóm tắt: Mô hình chuẩn siêu đối xứng gần tối thiểu (NMSSM) là mô hình được xây dựng dựa trên mô hình chuẩn siêu đối xứng tối thiểu (MSSM) khi bổ sung một siêu trường đơn gauge chiral $\hat{S}$. Sự pha trộn của các trạng thái thêm vào dẫn tới xuất hiện các trạng thái mới làm cho phần Higgs của NMSSM có nhiều thay đổi so với MSSM. Trong NMSSM sẽ có 7 boson Higgs (còn trong MSSM có 5 boson Higgs), với ba Higgs vô hướng - CP chẵn $S_{1,2,3}$ ($m_{S_1} < m_{S_2} < m_{S_3}$) cùng hai Higgs giả vô hướng - CP lẻ $P_{1,2}$ ($m_{P_1} < m_{P_2}$) và một cặp Higgs mang điện $H^\pm$. Sự trộn lẫn của các Gaugino và các Higgsino cũng làm xuất hiện các trạng thái mới trong phần Neutralino và Chargino. Vi phạm CP trong mô hình NMSSM sẽ ảnh hưởng tới khối lượng của ba loại hạt nói trên. Nghiên cứu này sẽ đánh giá mức độ ảnh hưởng của vi phạm đối xứng CP đối với khối lượng của các boson Higgs, Neutralino và Chargino trong NMSSM.

Từ khóa: Higgs boson, Neutralino, Chargino, vi phạm CP, NMSSM

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ CHỈ SỐ SINH LÝ TUẦN HOÀN VÀ HÔ HẤP CỦA HỌC SINH THPT DÂN TỘC TÀY, NÙNG HUYỆN BÌNH GIA, TỈNH LẠNG SƠN

Đỗ Hồng Cường¹⁽¹⁾, Bùi Xuân Linh²

¹ Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

² Trường THPT Pác Khuông, Lạng Sơn

Tóm tắt: Nghiên cứu các chỉ số sinh lý tuần hoàn và hô hấp tiến hành trên 491 học sinh nam và nữ lứa tuổi THPT (từ 16 đến 18) dân tộc Tày (42,77%), Nùng (57,23%) thuộc huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn. Mục tiêu nghiên cứu của công trình là xác định một số chỉ số sinh học của nam, nữ học sinh lứa tuổi 16-18, góp phần xây dựng các giá trị sinh học người Việt Nam trong giai đoạn hiện nay. Kết quả nghiên cứu cho thấy có sự khác biệt về các chỉ số tuần hoàn: tần số tim, huyết áp tâm thu, huyết áp tâm trương và các thông số hô hấp: dung tích sống, dung tích sống thở mạnh theo các yếu tố tuổi và giới tính.

Từ khóa: Tuần hoàn, hô hấp, dân tộc.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các chỉ số sinh lý tuần hoàn và hô hấp phản ánh tình trạng sinh lý và bệnh lý của cơ thể. Thông qua các chỉ số này, người ta có thể đánh giá được tình trạng sức khỏe của cơ thể để có biện pháp nâng cao thể trạng của cư dân vùng đó. Ở lứa tuổi THPT (từ 16 đến 18) có sự thay đổi quan trọng trong quá trình phát triển cơ thể vì chịu ảnh hưởng của giai đoạn dậy thì. Nhiều thay đổi tâm, sinh lý xảy ra ở lứa tuổi này, trong đó có các chỉ số sinh lý tuần hoàn và hô hấp. Bên cạnh đó, việc nghiên cứu chỉ số tuần hoàn và hô hấp sẽ cung cấp số liệu về đặc điểm sinh lý của các dân tộc khác nhau trên địa bàn tỉnh Lạng Sơn nói riêng và của cả nước nói chung. Đã có nhiều công trình nghiên cứu về các chỉ số tuần hoàn và nhóm máu của nhiều tác giả như Nguyễn Văn Tường [7], Trịnh Bình Dy và cộng sự [2], Phạm Gia Khải [3], Trịnh Đỗ Trinh [5]. Nhìn chung, các công trình nghiên cứu trong lĩnh vực này còn tập trung ở vùng đồng bằng và chủ yếu là ở người trưởng thành thuộc dân tộc Kinh.

⁽¹⁾ Nhận bài ngày 15.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.

Liên hệ tác giả: Đỗ Hồng Cường; Email: dhcuong@daihocthudo.edu.vn.

Nhằm góp phần xây dựng các giá trị sinh học của người Việt Nam trong những năm đầu của thế kỷ XXI, chúng tôi tiến hành nghiên cứu một số chỉ số sinh lý tuần hoàn và hô hấp trên đối tượng người dân tộc Tày, Nùng với mục tiêu cụ thể là: Xác định một số chỉ số sinh học của học sinh trung học phổ thông (THPT) dân tộc Tày, Nùng huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn. Trên cơ sở đó, tìm ra mối liên hệ giữa sự tăng trưởng hình thái và chức năng sinh lý.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Bảng 1. Phân bố các đối tượng nghiên cứu theo giới tính và lứa tuổi

TT	Tuổi	Tày		Nùng		Tổng
		Nam	Nữ	Nam	Nữ	
1	16	36	35	40	45	156
2	17	32	35	48	43	158
3	18	34	38	50	55	177
Tổng		102	108	138	143	491

- Học sinh THPT lứa tuổi từ 16 đến 18 thuộc các dân tộc Tày, Nùng đang học tập tại hai trường THPT của huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn (bảng 1).

- Đối tượng nghiên cứu có sức khỏe tốt, không có dị tật bẩm sinh, không có bệnh mãn tính, trạng thái tâm - sinh lý bình thường.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Tần số tim: được xác định bằng ống nghe, đếm nhịp tim trong 1 phút và đo 3 lần rồi lấy số trung bình.

- Huyết áp động mạch: đo huyết áp động mạch cánh tay trái ở tư thế cánh tay ngang tim theo phương pháp Korotkow.

- Các thông số hô hấp: được thực hiện bằng máy đo chức năng hô hấp Spiroanalyzer ST-95 cả hãng Fukuda Sangyo ở tư thế ngồi tiêu chuẩn sau khi đã giải thích và nhận được sự hợp tác của đối tượng nghiên cứu.

- Các số liệu nghiên cứu được xử lý theo các thuật toán xác suất thống kê trong y, sinh học.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tần số tim của học sinh THPT các dân tộc huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn

Bảng 2. Tần số tim (lần/phút) của học sinh THPT các dân tộc theo giới tính

Dân tộc	Tuổi	Giới tính						$\overline{X}_1 - \overline{X}_2$	P(1-2)
		Nam (1)			Nữ (2)				
		n	$\overline{X} \pm SD$	Giảm	n	$\overline{X} \pm SD$	Giảm		
Tày	16	36	75,17±3,05	-	35	78,26±2,14	-	-3,09	<0,05
	17	32	75,06±2,36	0,11	35	77,11±3,07	1,15	-2,05	<0,05
	18	34	73,71±3,15	1,35	38	76,24±2,41	0,87	-2,53	<0,05
	Giảm trung bình/năm			0,73	Giảm trung bình/năm			1,01	
Nùng	16	40	75,13±2,39	-	45	78,80±2,78	-	-3,67	<0,05
	17	48	74,23±2,43	0,90	43	77,67±2,58	1,13	-3,44	<0,05
	18	50	73,40±2,45	0,83	55	76,16±2,48	1,51	-2,76	<0,05
	Giảm trung bình/năm			0,86	Giảm trung bình/năm			1,32	

Các số liệu ở bảng 2 cho thấy:

Tần số tim của học sinh giảm liên tục từ 16-18 tuổi. Theo dân tộc, tốc độ giảm tần số tim của học sinh Tày thấp hơn so với học sinh Nùng nhưng không có ý nghĩa thống kê ($p>0,05$). Theo giới tính, tốc độ giảm tần số tim ở học sinh nam (0,73 và 0,86 nhịp/phút/năm) thấp hơn học sinh nữ (1,01 và 1,32 nhịp/phút/năm). Theo lứa tuổi, tần số tim của học sinh nam luôn thấp hơn nữ ở cả dân tộc Tày và Nùng.

Tần số tim giảm dần qua các lứa tuổi chứng tỏ chức năng hoạt động của tim đang ngày càng hoàn thiện. Kết quả nghiên cứu phù hợp với nghiên cứu được nêu trong các công trình “Hàng số sinh học người Việt Nam” [6], “Các giá trị sinh học người Việt Nam bình thường thập kỷ 90 thế kỷ XX” [1], phù hợp nhận xét cho rằng tần số tim giảm dần từ sau khi sinh cho đến 24 tuổi, sau đó ổn định đến năm 69 tuổi. Riêng đối với học sinh nam tần số tim thấp hơn đáng kể so với các kết quả khác. Nguyên nhân của điều này là do các em học sinh nam sớm phải tham gia lao động sản xuất nông nghiệp tại gia đình, việc di chuyển chủ yếu là đi bộ. Nghiên cứu cho thấy ở cùng một lứa tuổi đối tượng vận động nhiều có tần số tim ổn định và thấp hơn.

3.2. Huyết áp động mạch của học sinh THPT các dân tộc huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn

3.2.1. Huyết áp tâm thu

Bảng 3. Huyết áp tâm thu (mmHg) của học sinh THPT các dân tộc theo giới tính

Dân tộc	Tuổi	Giới tính						$\overline{X}_1 - \overline{X}_2$	P(1-2)
		Nam (1)			Nữ (2)				
		n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng	n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng		
Tày	16	40	118,08±5,28	-	35	114,06±4,97	-	4,02	<0,05
	17	48	119,09±4,68	1,01	35	115,23±4,36	1,17	3,86	<0,05
	18	50	120,15±4,53	1,06	38	115,84±4,23	0,61	4,31	<0,05
	Tăng trung bình/năm			1,04	Tăng trung bình/năm			0,89	
Nùng	16	40	118,33±4,67	-	45	113,73±4,63	-	4,60	<0,05
	17	48	119,35±4,54	1,02	43	115,12±3,88	1,39	4,23	<0,05
	18	50	120,72±4,43	1,37	55	115,89±3,77	0,77	4,83	<0,05
	Tăng trung bình/năm			1,20	Tăng trung bình/năm			1,08	

Các số liệu ở bảng 3 cho thấy:

Từ 16 đến 18 tuổi huyết áp tâm thu của học sinh tăng liên tục. Theo dân tộc, tốc độ tăng huyết áp tâm thu của học sinh dân tộc Tày thấp hơn Nùng, nhưng khác biệt không có ý nghĩa thống kê ($p>0,05$). Theo giới tính, tốc độ tăng huyết áp tâm thu ở học sinh nam (1,04 và 1,20 mmHg/năm) cao hơn nữ (0,89 và 1,08 mmHg/năm). Theo lứa tuổi huyết áp tâm thu của học sinh có sự chênh lệch đáng kể, huyết áp của học sinh nam luôn cao hơn nữ ở cả dân tộc Tày và Nùng.

3.2.2. Huyết áp tâm trương

Bảng 4. Huyết áp tâm trương (mmHg) của học sinh THPT các dân tộc theo giới tính

Dân tộc	Tuổi	Giới tính						$\overline{X}_1 - \overline{X}_2$	P(1-2)
		Nam (1)			Nữ (2)				
		n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng	n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng		
Tày	16	36	74,08±5,38	-	35	73,74±5,53	-	0,34	>0,05
	17	32	75,31±4,75	1,23	35	74,37±4,12	0,63	0,94	>0,05
	18	34	76,21±4,06	0,90	38	75,53±4,08	1,16	0,68	>0,05
	Tăng trung bình/năm			1,07	Tăng trung bình/năm			0,90	
Nùng	16	40	74,68±5,85	-	45	73.09±4,29	-	1,59	>0,05
	17	48	75,56±4,56	0,88	43	74.19±4,70	1,10	1,37	>0,05
	18	50	76,56±4,58	1,00	55	75.11±4,96	0,92	1,45	>0,05
	Tăng trung bình/năm			0,94	Tăng trung bình/năm			1,01	

Số liệu bảng 4 cho thấy:

Huyết áp tâm trương của học sinh tăng liên tục từ 16 đến 18 tuổi. Theo dân tộc tốc độ tăng huyết áp tâm trương của học sinh dân tộc Tày và Nùng tương tự nhau ($p>0,05$). Theo giới tính, tốc độ tăng huyết áp tâm trương ở học sinh nam (0,94 và 1,07 mmHg/năm) và nữ

(0,90 và 1,01 mmHg/năm) tương tự nhau. Theo lứa tuổi, huyết áp tâm trương của học sinh có sự khác biệt, huyết áp tâm trương của học sinh nam luôn cao hơn nữ ở cả dân tộc Tày và Nùng.

So sánh với kết quả nghiên cứu của tác giả khác cho thấy huyết áp động mạch của học sinh trong nghiên cứu của chúng tôi cao hơn so với kết quả trong các công trình “Các giá trị sinh học người Việt Nam bình thường thập kỷ 90 thế kỷ XX” [1], “Các chỉ số cơ bản về sinh lý và tâm lý học sinh phổ thông hiện nay” [4]. Cũng như huyết áp tối đa có thể do tác động trong quá trình tham gia lao động sản xuất tại gia đình đã tác động vào hoạt động của hệ mạch làm thay đổi huyết áp tối thiểu.

Huyết áp tâm thu và tâm trương của học sinh tăng dần theo tuổi là do sự biến đổi về cấu trúc và chức năng của hệ tim - mạch, trong quá trình phát triển cá thể. Trẻ em, đặc biệt là học sinh lứa tuổi THPT đang ở lứa tuổi dậy thì nên các chức phận hoạt động mạnh, cơ tim càng khỏe, buồng tim càng rộng và lưu lượng tim càng lớn, máu đẩy vào động mạch tăng nên dẫn đến chỉ số huyết áp động mạch tăng lên.

3.3. Thông số hô hấp của học sinh THPT các dân tộc huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn

3.3.1. Dung tích sống

Bảng 5. Dung tích sống (lít) của học sinh theo lứa tuổi, giới tính, dân tộc

Dân tộc	Tuổi	Giới tính						$\overline{X}_1 - \overline{X}_2$	P(1-2)
		Nam (1)			Nữ (2)				
		n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng	n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng		
Tày	16	36	3,53±0,31	-	35	3,27±0,37	-	0,26	<0,05
	17	32	3,71±0,31	0,18	35	3,38±0,42	0,11	0,33	<0,05
	18	34	3,88±0,24	0,17	38	3,53±0,45	0,15	0,35	<0,05
	Tăng trung bình/năm			0,18	Tăng trung bình/năm		0,13		
Nùng	16	40	3,52±0,41	-	45	3,21±0,35	-	0,31	<0,05
	17	48	3,69±0,27	0,17	43	3,31±0,38	0,10	0,38	<0,05
	18	50	3,83±0,34	0,14	55	3,45±0,33	0,14	0,38	<0,05
	Tăng trung bình/năm			0,16	Tăng trung bình/năm		0,12		

Số liệu bảng 5 cho thấy:

Dung tích sống của học sinh tăng dần theo tuổi từ 16 đến 18 tuổi. Theo dân tộc, tốc độ tăng dung tích sống của học sinh dân tộc Tày cao hơn dân tộc Nùng. Theo giới tính, tốc độ tăng dung tích sống ở học sinh nam (0,16 và 0,18 lít/năm) cao hơn nữ (0,12 và 0,13 lít/năm). Theo lứa tuổi, dung tích sống của học sinh có sự khác biệt, nhưng khá đều giữa các lứa tuổi. Dung tích sống của học sinh nam luôn cao hơn nữ ở cả dân tộc Tày và Nùng.

Kết quả này cao hơn nhưng phù hợp với kết quả nêu trong cuốn “Hàng số sinh học người Việt Nam” [6] và kết quả nghiên cứu của Nguyễn Văn Tường [7].

3.3.2. Dung tích sống thở mạnh

Số liệu bảng 6 cho thấy:

Từ 16 đến 18 tuổi dung tích sống thở mạnh của học sinh tăng dần. Theo dân tộc, tốc độ tăng dung tích sống thở mạnh của học sinh dân tộc Tày và Nùng tương tự nhau. Theo giới tính, tốc độ tăng dung tích sống thở mạnh ở học sinh nam ($0,16 \div 0,18$ lít/năm) cao hơn nữ ($0,11$ lít/năm). Theo lứa tuổi, dung tích sống thở mạnh của học sinh có sự khác biệt. Dung tích sống thở mạnh của học sinh nam luôn cao hơn nữ ở cả dân tộc Tày và Nùng.

Bảng 6. Dung tích sống thở mạnh (lít) học sinh theo lứa tuổi, dân tộc, giới tính

Dân tộc	Tuổi	Giới tính						$\overline{X}_1 - \overline{X}_2$	P(1-2)
		Nam (1)			Nữ (2)				
		n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng	n	$\overline{X} \pm SD$	Tăng		
Tày	16	36	3,22±0,33	-	35	3,01±0,38	-	0,21	<0,05
	17	32	3,39±0,32	0,17	35	3,11±0,40	0,10	0,28	<0,05
	18	34	3,57±0,23	0,18	38	3,22±0,45	0,11	0,35	<0,05
	Tăng trung bình/năm			0,18	Tăng trung bình/năm			0,11	
Nùng	16	40	3,23±0,42	-	45	2,90±0,33	-	0,33	<0,05
	17	48	3,38±0,28	0,15	43	3,09±0,37	0,19	0,29	<0,05
	18	50	3,55±0,38	0,17	55	3,12±0,34	0,03	0,43	<0,05
	Tăng trung bình/năm			0,16	Tăng trung bình/năm			0,11	

Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cao hơn nhưng phù hợp với kết quả nghiên cứu của Nguyễn Văn Tường [7] tại khu vực Thanh Trì và Thượng Đình Hà Nội. Cũng như dung tích sống, điều này cũng có thể được lý giải là do đời sống được cải thiện thì thể lực và các chức năng sinh lý cũng tốt hơn, mặt khác điều kiện khí hậu loãng ở vùng núi cao, thời gian làm việc phụ giúp gia đình trong sản xuất nông nghiệp thường xuyên cũng là những yếu tố làm tăng dung tích sống thở mạnh ở học sinh.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu về các chỉ số sinh lý tuần hoàn và hô hấp ở học sinh THPT dân tộc Tày, Nùng tại huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn, chúng tôi xin rút ra một số kết luận sau:

1. Tần số tim của học sinh nam, nữ giảm dần theo tuổi từ 16-18, mỗi năm giảm trung bình (0,73-0,86 nhịp/phút) đối với nam và (1,01-1,32 nhịp/ phút) đối với nữ.
2. Huyết áp tâm thu của học sinh nam, nữ tăng dần theo tuổi từ 16-18, mỗi năm tăng trung bình (1,04-1,20 mmHg) đối với nam và (0,89-1,08 mmHg) đối với nữ.
3. Huyết áp tâm trương của học sinh nam, nữ tăng dần theo tuổi từ 16-18, mỗi năm tăng trung bình (0,94-1,07 mmHg) đối với nam và (0,90-1,01 mmHg) đối với nữ.
4. Dung tích sống của học sinh nam, nữ tăng dần theo tuổi từ 16-18, mỗi năm tăng trung bình (0,16-0,18 lít) đối với nam và (0,12-0,13 lít) đối với nữ.
5. Dung tích sống thở mạnh của học sinh nam, nữ tăng dần theo tuổi từ 16-18, mỗi năm tăng trung bình (0,16-0,18 lít) đối với nam và (0,11 lít) đối với nữ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Y tế (2003), *Các giá trị sinh học người Việt Nam bình thường thập kỷ 90- thế kỷ XX*, Nxb Y học, Hà Nội.
2. Trịnh Bình Dy, Đỗ Đình Hồ, Phạm Khuê, Nguyễn Quang Quyền, Lê Thành Uyên (1982), *Về những thông số sinh lý học người Việt Nam*, Nxb Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
3. Phạm Gia Khải và cộng sự (2003), “Các giá trị sinh học về tim mạch”, *Các giá trị sinh học người Việt Nam bình thường thập kỷ 90 – thế kỷ XX*, Nxb Y học, tr.122-123.
4. Trần Trọng Thuỷ (2006), *Các chỉ số cơ bản về sinh lý và tâm lý học sinh phổ thông hiện nay*, Trung tâm Tâm lý học và Sinh lý lứa tuổi, Viện Chiến lược và Chương trình Giáo dục, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
5. Trần Đỗ Trinh (1996), “Trị số huyết áp động mạch người Việt Nam”, *Kết quả bước đầu nghiên cứu một số chỉ tiêu sinh học người Việt Nam*, Nxb Y học, tr.146-150.
6. Nguyễn Tân Gi Trọng và cộng sự (1975), *Hàng số sinh học người Việt Nam*, Nxb Y học, Hà Nội, tr.86-92.
7. Nguyễn Văn Tường, Trịnh Bình Dy và cộng sự (1996), “Giá trị bình thường các chỉ tiêu chức năng phổi nghiên cứu tại khu vực Thanh Trì và Thượng Đình Hà Nội”, *Kết quả bước đầu nghiên cứu một số chỉ tiêu sinh học người Việt Nam*, Nxb Y học, Hà Nội, tr.143-145.

SUMARY RESEARCH ON PHYSIOLOGICAL PARAMETERS CIRCULATORY AND RESPIRATORY OF ETHNIC HIGH SCHOLL PUPILS IN BINH GIA DISTRICT, LANG SON PROVINCE

Abstract: The study was conducted among 491 high school pupils of age 16 to 18 years old, including ethnic minority: Tay (42,77%), Nung (57,23%) in Binh Gia district, Lang

Son province. The research objectives is to identify biological indicators of male and female students, which provided the human biological value Vietnam in the current period. The finding showed 4 parameters: Heart beat, Hight blood pressure (HBP), Low blood pressure (LBP), Vital capacity (VC), Forced vital capacity (FVC).

Keywords: *Circulatory, respiratory, ethnic.*

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG MONTE CARLO ĐỂ TÍNH XÁC SUẤT RỦI RO TRONG BẢO HIỂM

Nguyễn Thị Thúy Hồng¹

Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

Tóm tắt: Trong bài báo này nghiên cứu xác suất rủi ro đối với mô hình rủi ro của các công ty bảo hiểm với thời gian rời rạc, trong đó dãy các số tiền đòi trả bảo hiểm được giả thiết là dãy biến ngẫu nhiên không âm, độc lập, cùng phân phối. Kỹ thuật được sử dụng ở đây là phương pháp Monte Carlo.

Từ khóa: Mô hình rủi ro, xác suất rủi ro (xác suất thiệt hại), phí bảo hiểm, yêu cầu đòi trả bảo hiểm, phương pháp mô phỏng Monte Carlo.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Một khảo sát tự nhiên thường được quan tâm khi nghiên cứu về rủi ro liên quan đến khả năng thanh toán của một công ty bảo hiểm là đánh giá công ty đó có khả năng hoạt động trong khoảng thời gian chi trả bảo hiểm. Lý thuyết rủi ro đặc biệt quan tâm đến sự liên hệ giữa thu nhập và chi phí của hoạt động bảo hiểm và đại lượng đặc trưng cho liên hệ này được gọi là thặng dư. Thặng dư là một đại lượng thay đổi theo thời gian và được xác định như sau: $\text{Thặng dư} = \text{Thu nhập} - \text{Chi phí}$.

Rủi ro được cho là xảy ra nếu giá trị thặng dư ở dưới ngưỡng xác định theo nghĩa [4]. Để có thể xác định thặng dư đầu tiên chúng ta phải xác định thu nhập và chi phí. Tính toán xác suất rủi ro là bài toán rất quan trọng trong ngành bảo hiểm. Đây là bài toán khó và cho đến nay vẫn được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu. Một số tác giả như Cai, J và Dickson, D.C.M. ([5], 2002), Dickson, D.C.M. và Wates, H.R. ([7], 1996) đã sử dụng kỹ thuật mô phỏng này để tính toán xác suất rủi ro trong vòng 10 năm, khi mở rộng mô hình 1, 2 và 5 năm của Ramlaou – Hansen [14] với lãi suất là tất định, như trong [5] và dãy số tiền đòi trả bảo hiểm có dạng đặc biệt của phân phối Gamma tịnh tiến như trong [14]. Tuy nhiên, các tác giả trong [5] đã mô phỏng quá trình thặng dư bởi những biểu thức giải tích,

¹ Nhận bài ngày 16.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Nguyễn Thị Thúy Hồng; Email: ntthong05@gmail.com

không thuận lợi cho việc sử dụng các quá trình lặp trên máy tính. Việc đưa ra trong đó ước lượng chệch (là phương sai mẫu) cho phương sai cũng là vấn đề cần bàn về mặt thống kê. Ngoài ra, đối với các bộ tham số khác nhau, các tác giả trên đã tiến hành số những phép thử khác nhau. Cách làm này không những mang tính chủ quan mà còn cản trở tham số hóa chương trình tính. Nhằm mở rộng và khắc phục những nhược điểm nói trên, bài báo này sẽ trình bày một tiếp cận mô phỏng để ước lượng xác suất của sự kiện chi phí của một công ty bảo hiểm vượt quá thu nhập trong một khoảng thời gian định sẵn nào đó. Xác suất này, được gọi là xác suất rủi ro và sẽ được khảo sát trong mục tiếp theo.

2. NỘI DUNG

2.1. Tổng quan về sai số phương pháp Monte – Carlo tính kỳ vọng

Tư tưởng chính của phương pháp Monte Carlo trong việc xấp xỉ giá trị kỳ vọng $E(X)$ của biến ngẫu nhiên X bởi trung bình số học của một số lớn các biến ngẫu nhiên độc lập, cùng phân phối với biến ngẫu nhiên X (ta gọi chúng là các *thể hiện độc lập* của biến ngẫu nhiên X). Cơ sở toán học của phương pháp này chính là luật mạnh số lớn của lý thuyết xác suất. Phương pháp này có ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như phân tích và thiết kế hệ thống phục vụ, các hệ thống kỹ thuật, thiết kế mạng viễn thông, ước lượng rủi ro trong đầu tư và bảo hiểm... Dưới đây, chúng tôi trình bày một vài nội dung cơ bản của phương pháp Monte Carlo liên quan đến vấn đề trên, trong đó quan trọng là khái niệm hội tụ theo một nghĩa nào đó (hầu chắc chắn, theo xác suất, theo phân phối của trung bình số học một dãy các biến ngẫu nhiên độc lập, cùng phân phối $(X_n)_{n \geq 1}$ tới giá trị kỳ vọng chung $\mu = E(X_1)$). Chúng tôi trình bày trước hết luật mạnh số lớn dạng Kolmogorov.

Định lý 2.1. [15] (tr.56)

Giả sử $(X_n)_{n \geq 1}$ là dãy biến ngẫu nhiên giá trị thực, độc lập, cùng phân phối, xác định trên không gian xác suất $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ và có kỳ vọng hữu hạn. Giả sử: $\mu = E(X_1)$ (2.1)

Khi đó với $n \rightarrow \infty$ và với mọi $\omega \in \Omega$ thì hầu chắc chắn (a.s.) rằng:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i(\omega) \rightarrow \mu \quad (2.2)$$

Nghĩa là trung bình số học của các thể hiện của các biến ngẫu nhiên X_i tiến tới a.s trung bình lý thuyết của mỗi X_i , đó là kỳ vọng μ .

Nhận xét [15] (tr. 57)

- Ta có thể giảm nhẹ giả thiết độc lập bởi giả thiết độc lập từng cặp.

- Ta cũng có thể bỏ giả thiết cùng phân phối của dãy biến ngẫu nhiên. Khi đó ta cần giả thiết dãy biến ngẫu nhiên X_n độc lập. Giả sử rằng $\sigma_j^2 = \text{Var}(X_j) < \infty$, sao cho:

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\sigma_j^2}{j^2} < \infty. \quad (2.3)$$

$$\text{Khi đó ta có: } \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (X_j - E(X_j)) \xrightarrow{as} 0, n \rightarrow \infty. \quad (2.4)$$

Giới thiệu thuật toán Monte Carlo:

Cho X là một biến ngẫu nhiên nhận giá trị thực, kỳ vọng $E(X)$ hữu hạn. Một phương pháp phổ biến để tính xấp xỉ kỳ vọng này là được đưa ra trong thuật toán sau đây:

Thuật toán 2.1. Phương pháp Monte Carlo tính kỳ vọng ([13], tr.35)

Xấp xỉ $E(X)$ bởi trung bình số học $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i(\omega)$, với N là số tự nhiên. Ở đây, $X_i(\omega)$ là thể hiện độc lập thứ i ($1 \leq i \leq N$) của biến ngẫu nhiên X .

Để xem xét độ chính xác của phương pháp Monte Carlo, chúng ta nhận thấy rằng, vì đây là một phương pháp ngẫu nhiên, nên những lần tính toán khác nhau của phương pháp sẽ dẫn tới những kết quả khác nhau (mặc dù chúng khá gần nhau), khi xấp xỉ một biểu thức nhất định. Do đó, chúng ta cần xét *đánh giá sai số* của phương pháp, nghĩa là cận trên của các sai số ngẫu nhiên. Liên quan đến điều này, dưới đây chúng tôi phát biểu phương pháp Monte Carlo nhằm xấp xỉ giá trị kỳ vọng.

Định lý 2.2. Tính không chệch của các ước lượng Monte Carlo ([13], tr.36)

Cho $(X_N)_N$ là một dãy biến ngẫu nhiên có kỳ vọng hữu hạn, giá trị thực, độc lập cùng phân phối với X và xác định trên cùng không gian xác suất $(\Omega, \mathcal{F}, P)$.

Khi đó, ước lượng Monte Carlo $\bar{X}_N := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$ (2.5) là một ước lượng không chệch cho $\mu = E(X)$, tức là chúng ta có: $\mu = E(\bar{X}_N)$. (2.6)

Nhằm đánh giá sai số tuyệt đối của ước lượng $\bar{X}_N$ nói trên, ta xem rằng $\text{Var}(X) := \sigma^2 < \infty$ và xét độ lệch chuẩn của đại lượng sai khác giữa $\bar{X}_N$ và μ .

$$\text{Do đó, chúng ta có: } \text{Var}(\bar{X}_N - \mu) = \text{Var}(\bar{X}_N) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \text{Var}(X_i) = \frac{\sigma^2}{N}.$$

Khi đó, ta có bất đẳng thức Tchebyshev như sau: [13](tr.30)

$$P\left\{\left|\bar{X}_N - \mu\right| \leq \frac{\sigma}{\sqrt{\alpha} \sqrt{N}}\right\} \geq 1 - \alpha \quad \text{với } 0 < \alpha < 1. \quad (2.7.)$$

Nghĩa là: $\bar{X}_N \xrightarrow{P} \mu$ khi $N \rightarrow \infty$ và với độ tin cậy $p=1-\alpha$, sai số $|\bar{X}_N - \mu|$ có bậc là $o(1/\sqrt{N})$. Do đó, phương pháp tính toán này có hệ quả quan trọng sau đây:

Tăng độ chính xác của các ước lượng Monte Carlo

Việc tăng độ chính xác (trung bình) của các ước lượng Monte Carlo lên một chữ số (tức là giảm độ lệch chuẩn của nó xuống 10 lần) sẽ đòi hỏi phải tăng số lần chạy thuật toán Monte Carlo lên 100 lần.

Tuy nhiên công thức (2.7.) chỉ cho ta một đánh giá thô về sai số. Để đạt được đánh giá độ chính xác cao hơn, cần một biện pháp khác. Đó là định lý giới hạn trung tâm dưới đây.

Định lý 2.3. ([15], tr. 58). Định lý giới hạn trung tâm (trường hợp độc lập cùng phân phối)

Cho $\{X_n\}_{n=1}^N$ là một dãy biến ngẫu nhiên giá trị thực, độc lập cùng phân phối với biến ngẫu nhiên X và xác định trên một không gian xác suất $(\Omega, \mathcal{F}, P)$.

Giả sử rằng các biến ngẫu nhiên này có kỳ vọng $\mu = E(X)$ và có phương sai $\sigma^2 = Var(X)$ hữu hạn. Khi đó tổng chuẩn hóa Z của các biến ngẫu nhiên này hội tụ về phân phối chuẩn tắc, tức là ta có sự hội tụ theo phân phối:

$$Z := \frac{\sum_{i=1}^N X_i - N\mu}{\sigma\sqrt{N}} \xrightarrow{D} \mathcal{N}(0,1) \text{ khi } N \rightarrow \infty.$$

Từ định lý trên, ta suy ra quy tắc $k - \sigma$ dưới đây:

$$P\left\{|\bar{X}_N - \mu| \leq \frac{k\sigma}{\sqrt{N}}\right\} \approx 2F(k), \text{ với } F(k) = \int_{-\infty}^k \frac{e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} dx \quad (N \gg 1). \quad (2.8)$$

Khi đã cho độ tin cậy $p=1-\alpha$, ta có thể dùng bảng giá trị của hàm $F(x)$ để xác định khoảng tin cậy $\left[\bar{X}_N - \frac{k\sigma}{\sqrt{N}}; \bar{X}_N + \frac{k\sigma}{\sqrt{N}}\right]$ tương ứng cho kỳ vọng μ , với k cho từ nghiệm của phương trình $F(k)=1-\alpha/2$. Ta xét dưới đây một thí dụ về điều này.

Xấp xỉ khoảng tin cậy $(1-\alpha)$ cho kỳ vọng μ là:

$$\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i - Z_{1-\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i + Z_{1-\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \right] \quad (2.9)$$

Ở đây $z_{(1-\alpha)/2}$ là phân vị bậc $(1-\alpha)/2$ của phân phối chuẩn. Vì phân vị 97,5% của phân phối chuẩn là vào khoảng 1,96 cho nên người ta thường chọn một phân vị 95% đối xứng xấp xỉ cho kỳ vọng ước lượng bởi phương pháp Monte Carlo. Đó là quy tắc 2σ cho một khoảng tin cậy xấp xỉ đối với μ như sau:

$$\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i - \bar{\Delta}_N, \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i + \bar{\Delta}_N \right], \text{ với } \bar{\Delta}_N = Z_{1-\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (2.10)$$

Trong đó bán kính $\bar{\Delta}_N$ của khoảng tin cậy gọi là *sai số tuyệt đối* của ước lượng $\bar{X}_N := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$.

Nhận xét:

1) Vì độ dài của khoảng tin cậy tỷ lệ với $1/\sqrt{N}$, người ta phải tăng số lượt N chạy mô phỏng lên 100 lần nhằm làm giảm độ dài khoảng tin cậy đi 10 lần.

2) Do độ lệch chuẩn σ cần cho thiết lập khoảng tin cậy là không biết nên để có các khoảng tin cậy xấp xỉ, chúng ta phải ước lượng σ^2 bởi phương sai mẫu không chệch:

$$\bar{\sigma}_N = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}_N)^2} = \sqrt{\frac{N}{N-1} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2 - \bar{X}_N^2 \right)} \quad (2.11)$$

Và sau đó *quy tắc* 2σ có thể sử dụng cho một khoảng tin cậy xấp xỉ 95% cho μ

$$\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i - \Delta_N, \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i + \Delta_N \right], \text{ với } \Delta_N := Z_{1-\alpha/2} \frac{\bar{\sigma}_N}{\sqrt{N}} \approx \bar{\Delta}_N \quad (2.12)$$

Trong đó, ta thay σ trong (2.10) bằng phương sai mẫu không chệch $\bar{\sigma}_N$.

Tất nhiên, ta có thể dùng cách này để xây dựng cho khoảng tin cậy tổng quát cho μ như trong (2.8). Tuy nhiên ta luôn luôn sử dụng giá trị 1,96 thay cho 2 khi tính toán một khoảng tin cậy xấp xỉ 95%, vì $2F(2) = 95,44\% \approx 95\% = 2F(1,96)$.

3) Khi đã cho bán kính ε của khoảng tin cậy và độ tin cậy $0,95 = 1 - \alpha$, ta có thể dựa vào (2.8) để suy ra: $N \geq \frac{4\sigma^2}{\varepsilon^2} \approx \frac{4\bar{\sigma}_N^2}{\varepsilon^2}$. Đây là tiêu chuẩn dừng máy, khi tính đồng thời $\bar{X}_N, \bar{\sigma}_N^2$ bằng thuật toán đệ quy (xem [13], tr. 42 - 43), nhằm xác định số N các phép thử cần thiết. Như là một ví dụ của khoảng tin cậy nói trên, ta xét trường hợp sau.

Ước lượng xác suất rủi ro

Trong bảo hiểm xã hội, bài toán ước lượng xác suất rủi ro là một ứng dụng quan trọng của phương pháp Monte Carlo. Gọi A là sự kiện công ty bảo hiểm bị rủi ro. Chúng ta có thể ước lượng xác suất của sự kiện $P(A)$, bằng cách sử dụng ký hiệu hàm chỉ tiêu của A là:

$$1_A(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{khi } \omega \in A \\ 0 & \text{khi } \omega \notin A \end{cases} \quad (2.13)$$

Và chú ý rằng xác suất của A có thể viết thành là:

$$P(A) = E(1_A).$$

Khi đó, ước lượng Monte Carlo cho $P(A)$ chỉ là tần suất tương đối xảy ra của A trong N thử nghiệm độc lập.

Ký hiệu A_i là sự xuất hiện của A trong lần thử nghiệm thứ i . Chúng ta định nghĩa ước lượng Monte Carlo cho $P(A)$ là:

$$\tilde{\psi} := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1_{A_i}. \quad (2.14)$$

Ta cũng có:

$$\text{Var}(1_A) = P(A)(1 - P(A)) \quad (2.15)$$

Đưa vào phương sai mẫu $\hat{\sigma}_N^2$ và phương sai mẫu không chệch $\bar{\sigma}_N^2$ dưới dạng:

$$\hat{\sigma}_N^2 = \tilde{\psi}(1 - \tilde{\psi}), \bar{\sigma}_N^2 = \frac{N}{N-1} \hat{\sigma}_N^2 \quad (2.16)$$

Để có được một khoảng tin cậy xấp xỉ 95% cho $P(A)$ là:

$$[\tilde{\psi} - \Delta_N, \tilde{\psi} + \Delta_N], \Delta_N := \frac{1,96}{\sqrt{N}} \bar{\sigma}_N \quad (2.17)$$

2.2. Phương pháp Monte Carlo tính xác suất rủi ro

Để mô tả phương pháp, trong phần này, chúng tôi xét mô hình rủi ro trong vòng T năm, với giả thiết $X_1, X_2, \dots, X_T$ là các dãy biến ngẫu nhiên không âm, độc lập, cùng phân phối, biểu thị cho số tiền đòi bảo hiểm cho một danh mục đầu tư của hãng bảo hiểm trong những năm kế tiếp.

Gọi: $u := U(0) \geq 0$ là vốn ban đầu của hãng bảo hiểm

B là thu nhập hàng năm của hãng bảo hiểm (xem là hằng số) và B được lựa chọn sao cho $B \geq y$, cụ thể $B = b(1 + \theta)$, với θ là phụ phí bảo hiểm an toàn.

$i_1, i_2, \dots, i_T$ là dãy biến ngẫu nhiên không âm, biểu thị cho lãi suất thu được từ việc đầu tư tài sản của hãng bảo hiểm trong những năm kế tiếp.

Khi đó, giá trị tài sản của hãng bảo hiểm ở cuối của năm $t(t = 1, 2, 3, \dots, T)$ là biến ngẫu nhiên $U(t)$ được xác định bởi công thức

$$U(t) = U(t-1) \times (1 + i_t) + B - X_t; (t = 1, 2, \dots, T), U(0) = u \quad (2.18)$$

Xác suất rủi ro $\psi(u, T)$ được định nghĩa bởi:

$$\psi(u, T) = P\{\exists t = 1, 2, \dots, T : U(t) < 0\}.$$

Để ước lượng xác suất rủi ro, chúng tôi mô phỏng một số lượng lớn N các thể hiện của quá trình thặng dư $U(t)$ và đếm số kết quả rủi ro L trong N thể hiện của quá trình này. Khi đó, xác suất rủi ro $\psi = \psi(u, T)$ của quá trình (giá trị này là chưa biết), có thể ước lượng

cho $\tilde{\psi} := \frac{L}{N}$. Với khoảng tin cậy 95% cho dưới dạng (2.17), trong đó (xem 2.16)

$$\bar{\sigma}_N = \sqrt{\frac{N\tilde{\psi}(1-\tilde{\psi})}{N-1}}.$$

Để minh họa cho phương pháp, chúng tôi xét dưới đây một dạng cụ thể của các dãy biến ngẫu nhiên $\{i_t\}_{t=1}^T, \{X_t\}_{t=1}^T$ trong trường hợp số tiền chi trả bảo hiểm và lãi suất là các dãy các biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối.

Trong phần này chúng tôi khảo sát mô hình (2.18) ở trên với giả thiết dãy lãi suất $i_1, i_2, \dots, i_T$ là dãy các biến ngẫu nhiên không âm, độc lập, có phân phối chuẩn $\mathcal{N}(\mu_0, \sigma_0^2)$ và độc lập với dãy số tiền đòi trả bảo hiểm. Khi đó, ta có thể tạo i_t từ công thức trong [13](tr. 76):

$$i_t = g_t(\mu_0, \sigma_0) := \begin{cases} \sigma_0(-2 \ln R_{2n-1})^{1/2} \cos 2\pi R_{2n} + \mu_0 & (t = 2n-1), \\ \sigma_0(-2 \ln R_{2n-1})^{1/2} \sin 2\pi R_{2n} + \mu_0 & (t = 2n). \end{cases} \quad (2.19)$$

Trong đó: $R_n \sim U(0,1) (\forall n \geq 1)$.

Giả sử dãy số tiền đòi trả bảo hiểm $X_1, X_2, \dots, X_T$ là dãy biến ngẫu nhiên không âm, độc lập cùng phân phối và được giả thiết là tuân theo phân phối mũ $E(\beta)$ với hàm mật độ $f_{X_t}(x) = \beta^{-1} e^{-\beta^{-1}x} (x \geq 0, \beta > 0)$.

Khi $X_t \sim E(\beta)$ ta tạo X_t từ công thức [8] (tr. 151) :

$$X_t = -\beta \ln R_t, \quad R_t \sim U(0,1) \text{ với } t = 1, 2, \dots, T \quad (2.20)$$

Khi đó, việc ước lượng xác suất phá sản $\psi(u, T)$ và khoảng tin cậy 95% tương ứng bằng phương pháp Monte Carlo được thực hiện bởi thuật toán sau:

Thuật toán 2.1.

Bước 1: Xác định tham số: $T, u, \theta, b, \sigma_0, \mu_0, \beta$ hoặc (μ, σ) và $N \gg 1$

Bước 2: Xác định các biến cố mô phỏng $A := \bigcup_{t=1}^T \{U(t) < 0\}$

Bước 3: Thiết lập thuật toán mô phỏng $U(t)$ (theo (2.18)) với i_t xác định theo (2.19) và $X(t)$ xác định theo (2.20), $t = 1, 2, \dots, T$.

Bước 4: Ước lượng xác suất phá sản $\psi(u, T)$

a. Cho $n = 1, 2, \dots, N$ và tạo các thể hiện $U_n(t)$ ($t = 1, 2, \dots, T$) (theo bước 3):

- Nếu tồn tại $t_n := \min\{t : U_n(t) < 0\} \leq T$ thì đặt $1_{A_n} := 1$.
- Nếu $U_n(t) \geq 0$ với $\forall t = 1, 2, \dots, T$ thì đặt $1_{A_n} := 0$.

b. Tính $\tilde{\psi} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N 1_{A_n}$ (theo 2.14), tính $\bar{\sigma}_N = \left(\frac{N\tilde{\psi}(1-\tilde{\psi})}{N-1} \right)^{\frac{1}{2}}$ (theo 2.16) và tính

$$\Delta_N := \frac{1,96}{\sqrt{N}} \bar{\sigma}_N \text{ (theo 2.17).}$$

Khi thử nghiệm thuật toán trên với $i_t \sim \mathcal{N}(0,1)$, $X_t \sim E\{0,0493\}$ ta thu được kết quả cho trong bảng 1 sau đây:

Bảng 1: Ước lượng của $\psi(u,T)$ khi $X_t \sim E(\beta)$, $i_t \sim \mathcal{N}(\mu_0, \sigma_0^2)$ với tham số $\beta = 0.00492915, T = 10, b = 200, \sigma_0 = 1, \mu_0 = 0, u = 0 \div 100, \theta = 0 \div \frac{1}{4}, N = 10^6$.

		$\theta = 0\%$	$\theta = 5\%$	$\theta = 10\%$	$\theta = 15\%$	$\theta = 20\%$	$\theta = 25\%$
10	$\tilde{\psi}$	0.5053	0.4739	0.4464	0.4198	0.3952	0.3720
	Δ_N	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009
30	$\tilde{\psi}$	0.4411	0.4127	0.3871	0.3638	0.3409	0.3204
	Δ_N	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009
50	$\tilde{\psi}$	0.3839	0.3592	0.3366	0.2881	0.29452	0.2763
	Δ_N	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009

Từ bảng 1 ta thấy rằng: Với số lần mô phỏng ($N = 10^6$), để đạt được một mức độ chính xác nhất định, khi tăng θ hoặc u thì xác suất phá sản $\psi(u,10)$ giảm, điều này là hoàn toàn phù hợp với thực tế.

3. KẾT LUẬN

Sử dụng phương pháp Monte Carlo để nghiên cứu xác suất rủi ro đối với mô hình rủi ro của các công ty bảo hiểm với thời gian rời rạc, khi dãy các số tiền đòi trả bảo hiểm được giả thiết là dãy biến ngẫu nhiên không âm, độc lập, cùng phân phối, bài báo đã ước lượng được xác suất thiệt hại cho mô hình và đánh giá được sai số mắc phải. Một ví dụ số minh họa cho mô hình được đưa ra.

Trong thực tế, các quá trình thu bảo hiểm và chi trả bảo hiểm không phải là độc lập mà là phụ thuộc: Phụ thuộc Markov, phụ thuộc Copula... Các hướng nghiên cứu tiếp theo là mở rộng mô hình cho các trường hợp phụ thuộc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Asmussen, S. (2000), *Ruin probabilities*. World Scientific, Singapore.
2. Buhlman, H. (1970), *Mathematical Methods in Risk Theory*. Berlin - Heidelberg - New York: Springer.
3. Cai, J. (2002), *Discrete time risk models under rates of interest*. Probability in the Engineering and Informational Sciences. 16, pp.309-324.
4. Cai, J. (2002), *Ruin Probabilities with Dependent Rates of Interest*. J. Appl. Probab. 39, N₀2, pp.312-323.
5. Cai, J và Dickson, D.C.M. (2002), *Ruin Probabilities with a Markov Chain Interest Model*. Res. Pap, N.101, ISBN 073402196, U.Melboure Viet. 3010, Australia.
6. Chow, Y. S. and Teicher, H. (1978), *Probability Theory*. Berlin - Heidelberg - New York: Springer – Verlag.
7. Dickson, D.C.M and Wates, H.R. (1996), *Ruin Problem: Simulation or Calculation?* B.A.J, III, pp.727-740.
8. Fishman, George S. (1996), *Monte Carlo: Concepts, Algorithms, and Applications*, Springer-Verlag, New York.
9. Korn, Ralf & Korn, Elke & Kroisandt, Gerald (2010), *Monte Carlo Methods and Models in Finance and Insurance*, CRC Press.
10. Muller, A. and Pfug, G. (2001), *Asymptotic ruin probabilities for risk processes with dependent increments*. Insurance: Mathematics and Economics. 728, pp.1-12.
11. Rolski, T., Schmidli, H., Schmidt, V., and Teugels, J.L. (1999), *Stochastic Processes for Insurance and Finance*. John Wiley, Chichester.
12. Ross, S. (2000), *Introduction to Probability models (Seventh Edition)*. Academic Press.
13. Nguyễn Quý Hỷ (2004), *Phương pháp mô phỏng số Monte Carlo*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
14. Ramlau – Hansen, H. (1888b), *A solvency study in non-life insurance. Part 2. Solvency margin requirements*, Scandinavian Actuarial Journal, pp.35-59.
15. Ralf Korn, Elke Korn, and Gerald Kroisandt. (2010), *Monte Carlo – Methods – and Models in Finance and Insurance*, Berlin - Heidelberg - New York: Springer.

THE APPLICATION OF MONTE CARLO SIMULATION METHOD IN TO CALCULATION FOR RUIN PROBABILITIES IN INSURANCE

Abstract: In this paper, after introducing main ideas of Monte – Carlo approximation method we study ruin probabilities in discrete time risk models with the

independent random claim sizes. We apply Monte – Carlo method to simulate ruin probabilities on a basis of some concrete data.

Keywords: *Risk models, ruin probability, premiums, claims, Monte Carlo simulation method.*

PHỤ THUỘC THÔNG TIN

Nguyễn Minh Huy¹

Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

Tóm tắt: Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày phương pháp xây dựng độ đo phụ thuộc thông tin trong một quan hệ như là một độ đo phụ thuộc hàm xấp xỉ. Với hai tập thuộc tính X và Y , độ đo này sẽ gán cho chúng một số thực phản ánh mức độ phụ thuộc của Y vào X . Độ đo được xây dựng dựa trên các độ đo entropy trong lý thuyết thông tin của Shannon và được chuẩn hóa để nó có giá trị nằm giữa 0 và 1. Giá trị độ đo bằng 0 khi và chỉ khi tồn tại phụ thuộc hàm $X \rightarrow Y$ trong quan hệ. Và như thế, giá trị của nó càng nhỏ thì sự phụ thuộc của Y vào X trong quan hệ càng gần phụ thuộc hàm $X \rightarrow Y$. Các tính chất của độ đo phụ thuộc thông tin cũng đã được nghiên cứu. Các tính chất này cho thấy có thể xem phụ thuộc thông tin là sự mở rộng của khái niệm phụ thuộc hàm.

Từ khóa: Phụ thuộc thông tin, phụ thuộc hàm, lý thuyết thông tin, khai phá dữ liệu.

1. GIỚI THIỆU

Phát hiện các quy luật từ dữ liệu là một nhiệm vụ phổ biến trong khai thác dữ liệu. Đặc biệt, khai thác luật kết hợp trong các cơ sở dữ liệu giao tác thu hút sự quan tâm rất lớn của các nhà nghiên cứu [2,4]. Mục tiêu của khai thác luật kết hợp là tìm ra các quy luật có độ tin cậy cao về sự xuất hiện cùng nhau thường xuyên giữa các tập mục. Vấn đề này đã được khái quát hóa cho trường hợp các cơ sở dữ liệu quan hệ, trong đó thường có cả các thuộc tính hạng mục lẫn thuộc tính số [5]. Trong tình huống này, các nhà nghiên cứu dành sự chú ý đặc biệt đến việc phát hiện các phụ thuộc hàm và phụ thuộc hàm xấp xỉ [6,7]. Một phụ thuộc hàm $X \rightarrow Y$ giữa hai bộ thuộc tính được cho là thỏa mãn trong một quan hệ, nếu hai bộ có cùng giá trị về các thuộc tính thuộc X thì cũng có cùng giá trị về các thuộc tính trong Y . Trong thực hành, người ta thường mong muốn phát hiện các quy luật “gần như” thỏa mãn. Để đo mức độ mắc lỗi của các phụ hàm, người ta sử dụng một số độ đo, trong đó quen thuộc nhất là g_3 . g_3 là số lượng tương đối tối thiểu của các bộ dữ liệu cần phải loại bỏ khỏi quan hệ để phụ thuộc hàm thỏa mãn. Các bộ dữ liệu bị loại có thể được coi như là

¹ Nhận bài ngày 15.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Nguyễn Minh Huy; Email: nguyminhhuy86@gmail.com.

những trường hợp ngoại lệ. Tuy nhiên, một phụ thuộc hàm $X \rightarrow Y$ có lỗi thấp, không nhất thiết có nghĩa là Y phụ thuộc mạnh vào X , thậm chí trên thực tế, X và Y có thể được độc lập nhau.

2. ĐỘ ĐO PHỤ THUỘC HÀM XẤP XỈ DỰA VÀO LÝ THUYẾT THÔNG TIN

a. Một số khái niệm của lý thuyết thông tin

Để có thể định nghĩa độ đo phụ thuộc hàm xấp xỉ dựa vào lý thuyết thông tin, trước hết ta cần tới một số khái niệm cơ bản của lý thuyết thông tin [10].

Định nghĩa 2.1. (Entropy của biến ngẫu nhiên)

Cho biến ngẫu nhiên rời rạc X có phân bố xác suất $P_X = (p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n))$, Entropy của X là đại lượng $H(X)$, xác định bởi công thức sau:

$$H(X) = \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)},$$

với quy định $0 \log 0 = 0$. Cơ sở hàm lô-ga-rít ở đây được lấy là 2, đơn vị đo của Entropy là bit.

Entropy $H(X)$ là số đo độ bất định, không chắc chắn (uncertainty) của X . Một đại lượng ngẫu nhiên càng nhận nhiều giá trị và có phân phối càng đều thì tính bất định của nó càng lớn, độ chắc chắn càng nhỏ. Ngược lại, một đại lượng ngẫu nhiên có phân phối xác suất càng chênh lệch (có các xác suất rất nhỏ và rất lớn) thì tính bất định của nó càng thấp và do đó sẽ có lượng thông tin chưa biết nhỏ hơn nhiều so với lượng thông tin của phân phối xác suất đều.

Entropy cho phép lượng hóa thông tin chứa trong một đơn vị dữ liệu: Nó là số bit trung bình tối thiểu mà người gửi cần để mã hóa thông điệp thông báo cho người nhận biết được giá trị thật của biến ngẫu nhiên.

Bổ đề 2.1. Cho biến ngẫu nhiên rời rạc X có phân bố xác suất $P_X = (p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n))$, dãy số $Q = \{q_1, q_2, \dots, q_n\}$ thỏa mãn $\sum_{j=1}^n q_j \leq 1$ với mọi $0 \leq j \leq n$ và $\sum_{i=1}^n q_i \leq 1$. Khi đó, ta có:

$$H(X) = \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} \leq \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{q_i}.$$

Chứng minh: Sử dụng bất đẳng thức $\log x \leq x - 1$, ta có:

$$\log \frac{q_i}{p(x_i)} \leq \frac{q_i}{p(x_i)} - 1.$$

Suy ra:

$$p(x_i) \log \frac{q_i}{p(x_i)} \leq q_i - p(x_i),$$

$$p(x_i)(\log q_i - \log p(x_i)) \leq q_i - p(x_i),$$

$$-p(x_i) \log p(x_i) \leq -p(x_i) \log q_i + q_i - p(x_i),$$

$$p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} \leq p(x_i) \log \frac{1}{q_i} + q_i - p(x_i),$$

$$\sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} \leq \sum_{i=1}^n \left(p(x_i) \log \frac{1}{q_i} + q_i - p(x_i) \right),$$

$$\sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} \leq \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{q_i} + \sum_{i=1}^n q_i - \sum_{i=1}^n p(x_i),$$

Vì $\sum_{j=1}^n q_j \leq 1$, $\sum_{i=1}^n p(x_i) = 1$, nên $\sum_{i=1}^n q_i - \sum_{i=1}^n p(x_i) \leq 0$. Suy ra:

$$H(X) = \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} \leq \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{q_i}. \quad \square$$

Mệnh đề 2.1. Cận dưới và cận trên của entropy

Cho biến ngẫu nhiên X có hàm phân bố xác suất $P_X = (p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n))$. Ta có:
 $0 \leq H(X) \leq \log n$

Chứng minh: Vì $0 \leq p(x_i) \leq 1$, ta có $\log \frac{1}{p(x_i)} \geq 0$ với mọi $1 \leq i \leq n$. Suy ra $H(X) \geq 0$. Dấu “=” xảy ra khi và chỉ $n = 1$.

Đặt $q_i = \frac{1}{n}$, $i = 1, 2, \dots, n$. Thế thì $0 \leq q_j \leq 1$ với mọi $0 \leq j \leq n$ và $\sum_{j=1}^n q_j \leq 1$. Sử dụng Bổ đề 2.1, ta có:

$$H(X) = \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} \leq \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{q_i} = \log n \left(\sum_{i=1}^n p(x_i) \right) = \log n$$

Đẳng thức xảy ra khi $p(x_i) = \frac{1}{n}$, $i = 1, 2, \dots, n$. $\square$

Định nghĩa 2.2. (Entropy có điều kiện – conditional entropy)

Cho hai biến ngẫu nhiên X và Y với phân bố xác suất lần lượt là $P_X = (p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n))$ và $P_Y = (p(y_1), p(y_2), \dots, p(y_m))$. Entropy có điều kiện của Y khi X đã biết, ký hiệu là $H(Y|X)$, được định nghĩa như sau:

$$H(Y|X) = \sum_{i=1}^n p(x_i) \sum_{j=1}^m p(y_j / x_i) \log_2 \frac{1}{p(y_j / x_i)}$$

Entropy có điều kiện $H(Y|X)$ là lượng Entropy còn lại của Y khi biết X , là số đo độ phụ thuộc của Y vào X .

Định nghĩa 2.3. (Entropy đồng thời – Joint entropy)

Cho hai biến ngẫu nhiên X và Y với phân bố xác suất lần lượt là $P_X = (p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n))$ và $P_Y = (p(y_1), p(y_2), \dots, p(y_m))$. Entropy đồng thời của X và Y là đại lượng:

$$H(X, Y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p(x_i, y_j) \log_2 \frac{1}{p(x_i, y_j)}$$

Hiển nhiên : $H(X, Y) = H(Y, X)$

Mệnh đề 2.2. Cận dưới và cận trên của entropy đồng thời

Cho hai biến ngẫu nhiên X và Y có hàm phân bố xác suất lần lượt là $P_X = (p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n))$ và $P_Y = (p(y_1), p(y_2), \dots, p(y_m))$

Khi đó :

$$\max(H(X), H(Y)) \leq H(X, Y) \leq H(X) + H(Y).$$

Chứng minh :

a) Bất đẳng thức bên trái

Ta có : $p(x_i) = \sum_{j=1}^m p(x_i, y_j)$. Đặt $q_i = \max\{p(x_i, y_j) | 1 \leq j \leq m\}$. Khi đó với mọi j :

$$p(x_i, y_j) \leq q_i \leq p(x_i)$$

Suy ra :

$$\log \frac{1}{p(x_i)} \leq \log \frac{1}{q_i} \leq \log \frac{1}{p(x_i, y_j)}$$

Mà theo Bổ đề 2.1.:

$$\begin{aligned} H(X) &= \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} \leq \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{q_i} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p(x_i, y_j) \log \frac{1}{q_i} \\ &\leq \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p(x_i, y_j) \log \frac{1}{p(x_i, y_j)} = H(X, Y) \end{aligned}$$

Bằng cách tương tự, ta cũng có: $H(Y) \leq H(X, Y)$. Vậy: $\max(H(X), H(Y)) \leq H(X, Y)$

b) Bất đẳng thức bên phải

$$\begin{aligned}
 H(X) + H(Y) &= \sum_{i=1}^n p(x_i) \log \frac{1}{p(x_i)} + \sum_{j=1}^m p(y_j) \log \frac{1}{p(y_j)} \\
 &= \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m p(x_i, y_j) \right) \log \frac{1}{p(x_i)} + \sum_{j=1}^m \left(\sum_{i=1}^n p(x_i, y_j) \right) \log \frac{1}{p(y_j)} \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p(x_i, y_j) \left(\log \frac{1}{p(x_i)} + \log \frac{1}{p(y_j)} \right) \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p(x_i, y_j) \log \frac{1}{p(x_i)p(y_j)} \\
 &\geq \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p(x_i, y_j) \log \frac{1}{p(x_i, y_j)} = H(X, Y).
 \end{aligned}$$

Đẳng thức xảy ra khi X và Y độc lập, tức là khi $p(x_i, y_j) = p(x_i)p(y_j)$. $\square$

3. ĐỘ PHỤ THUỘC THÔNG TIN VÀ CÁC TÍNH CHẤT

Cho quan hệ r xác định trên tập thuộc tính $\Omega = \{X_1, X_2, \dots, X_p\}$. Như thường lệ, ta sẽ ký hiệu phép chiếu và phép chọn của đại số quan hệ lần lượt bằng Π và σ (kết quả của các phép toán này là những tập hợp).

Cho tập thuộc tính $X \subseteq \Omega$. Giả sử $\Pi_X(r) = \{x_1, \dots, x_n\}$ và $c(x_i) = |\sigma_{X=x_i}(r)|$ với $1 \leq i \leq n$, trong đó $|\cdot|$ chỉ lực lượng của một tập hợp. Hiển nhiên, ta có: $c(x_i) \geq 1$ và $\sum_{i=1}^n \frac{c(x_i)}{|r|} = 1$. Do đó, X xác định một biến ngẫu nhiên rời rạc có phân bố xác suất $P_X = (p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n))$, trong đó $p(x_i) = \frac{c(x_i)}{|r|}$ với $i = 1, \dots, n$. Như vậy, ta có thể nói tới các đại lượng thông tin của các tập thuộc tính trong Ω . Sử dụng kết quả của phép chọn trong r , ta có thể viết lại các định nghĩa như sau:

1) Entropy của X trên r là đại lượng $H_X(r)$ xác định bởi:

$$H_X(r) = \sum_{i=1}^n \frac{c(x_i)}{|r|} \log \frac{|r|}{c(x_i)}.$$

Trong đó: $n = |\Pi_X(r)|$ $c(x_i) = |\sigma_{X=x_i}(r)|$

2) Entropy có điều kiện của Y khi X đã cho là đại lượng $H_{Y|X}(r)$ xác định bởi:

$$H_{Y|X}(r) = \sum_{i=1}^n \frac{c(x_i)}{|r|} \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{c(x_i)} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)}$$

Trong đó: $m = |\Pi_Y(r)|$ $c(x_i, y_j) = |\sigma_{X=x_i, Y=y_j}(r)|$

3) Entropy đồng thời của X và Y là đại lượng $H_{XY}(r)$ xác định bởi:

$$H_{XY}(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{|r|}{c(x_i, y_j)}$$

Từ các khái niệm trên, ta định nghĩa Độ đo phụ thuộc thông tin như sau:

Định nghĩa 2.4. (Độ phụ thuộc thông tin)

Độ phụ thuộc thông tin (Information Dependency) của Y khi X đã cho là đại lượng $H_{Y \rightarrow Y}(r)$ định nghĩa bởi:

$$H_{Y \rightarrow Y}(r) = H_{Y|X}(r) = \sum_{i=1}^n \frac{c(x_i)}{|r|} \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{c(x_i)} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)}$$

Độ phụ thuộc thông tin có các tính chất đáng chú ý sau đây:

Mệnh đề 2.3. $H_{X \rightarrow Y}(r) = H_{XY}(r) - H_X(r)$.

Chứng minh:

Ta có:

$$\begin{aligned} H_{X \rightarrow Y}(r) &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} (\log c(x_i) - \log c(x_i, y_j)) \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \left(\log \frac{1}{c(x_i, y_j)} - \log \frac{1}{c(x_i)} \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \left(\log \frac{1}{c(x_i, y_j)} + \log |r| - \log |r| - \log \frac{1}{c(x_i)} \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \left(\log \frac{|r|}{c(x_i, y_j)} - \log \frac{|r|}{c(x_i)} \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{|r|}{c(x_i, y_j)} - \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \right) \log \frac{|r|}{c(x_i)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{|r|}{c(x_i, y_j)} - \sum_{i=1}^n \frac{c(x_i)}{|r|} \log \frac{|r|}{c(x_i)} \\
&= H_{XY}(r) - H_X(r) \quad .\square
\end{aligned}$$

Mệnh đề 2.4. Luật phân xạ

Nếu $Y \subseteq X \subseteq \Omega$ thì $H_{X \rightarrow Y} = 0$.

Chứng minh:

Vì $Y \subseteq X$, nên $X = YZ$, $Z \neq \emptyset$. Ứng dụng Mệnh đề 2.3. ta có:

$$H_{X \rightarrow Y}(r) = H_{XY}(r) - H_X(r) = H_X(r) - H_X(r) = 0 \quad \square$$

Mệnh đề 2.5. $H_{XZ \rightarrow YZ}(r) = H_{XZ \rightarrow Y}(r)$.

Chứng minh:

Ứng dụng Mệnh đề 3.3. ta có:

$$H_{XZ \rightarrow YZ}(r) = H_{XYZ}(r) - H_{XZ}(r) = H_{XZ \rightarrow Y}(r) + H_{XZ}(r) - H_{XZ}(r) = H_{XZ \rightarrow Y}(r) \quad \square$$

Bổ đề 2.6. Luật hợp phải

$H_{X \rightarrow Y} + H_{X \rightarrow Z} \geq H_{X \rightarrow YZ}$. Đẳng thức xảy ra nếu các biến cố $Y = y_j$ và $Z = z_k$ là độc lập nhau khi đã biết $X = x_i$.

Chứng minh:

Ta có:

$$\begin{aligned}
H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{X \rightarrow Z}(r) &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)} + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^q \frac{c(x_i, z_k)}{|r|} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, z_k)} \\
&= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q \frac{c(x_i, y_j, z_k)}{|r|} \left[\log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)} + \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, z_k)} \right] \\
&= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q \frac{c(x_i, y_j, z_k)}{|r|} \left[\log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)} + \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, z_k)} \right] \\
&= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q p(x_i, y_j, z_k) \left[\log \frac{1}{p(y_j | x_i)} + \log \frac{1}{p(z_k | x_i)} \right] \\
&= \sum_{i=1}^n p(x_i) \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q p(y_j, z_k | x_i) \log \frac{1}{p(y_j | x_i) p(z_k | x_i)}
\end{aligned}$$

Đặt $q_{jk} = p(y_j | x_i) p(z_k | x_i)$, ta có $q_{jk} \geq 0$, $\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q q_{jk} = 1$. Áp dụng Bổ đề 2.1 thu được:

$$\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q p(y_j, z_k | x_i) \log \frac{1}{p(y_j | x_i) p(z_k | x_i)} \geq \sum_{i=1}^n p(x_i) \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q p(y_j, z_k | x_i) \log \frac{1}{p(y_j, z_k | x_i)}.$$

Vậy:

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{X \rightarrow Z}(r) \geq \sum_{i=1}^n p(x_i) \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q p(y_j, z_k | x_i) \log \frac{1}{p(y_j, z_k | x_i)} = H_{X \rightarrow YZ}(r).$$

Trường hợp $Y = y_j$ và $Z = y_k$ là độc lập nhau khi đã biết $X = x_i$ thì:

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{X \rightarrow Z}(r) = \sum_{i=1}^n p_i \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q p_{jk|i} \log 1/p_{j|i} p_{k|i}$$

$$= \sum_{i=1}^n p_i \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^q p_{jk|i} \log 1/p_{jk|i}$$

$$= H_{X \rightarrow YZ}(r). \quad \square$$

Mệnh đề 2.7. Quy tắc xích

$$H_{X \rightarrow YZ}(r) = H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{XY \rightarrow Z}(r) \geq \max(H_{X \rightarrow Y}(r), H_{XY \rightarrow Z}(r))$$

Chứng minh:

Sử dụng Mệnh đề 2.3. ta có:

$$H_{X \rightarrow YZ}(r) = H_{XYZ}(r) - H_X(r) = H_{XY \rightarrow Z}(r) + H_{XY}(r) - H_X(r) = H_{XY \rightarrow Z}(r) + H_{X \rightarrow Y}(r). \quad \square$$

Mệnh đề 2.8. $H_{XY \rightarrow Z} \leq H_{X \rightarrow Z}$

Chứng minh:

Sử dụng Mệnh đề 2.7. ta có:

$$\begin{aligned} H_{XY \rightarrow Z}(r) &= H_{X \rightarrow YZ}(r) - H_{X \rightarrow Y}(r) \\ &\leq H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{X \rightarrow Z}(r) - H_{X \rightarrow Y}(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.6.}) \\ &\leq H_{X \rightarrow Z}(r). \quad \square \end{aligned}$$

Mệnh đề 2.9. Luật hợp trái

$$\min(H_{X \rightarrow Z}(r), H_{Y \rightarrow Z}(r)) \geq H_{XY \rightarrow Z}(r)$$

Chứng minh:

Theo Mệnh đề 2.8. ta có: $H_{X \rightarrow Z}(r) \geq H_{XY \rightarrow Z}(r)$,

$$H_{Y \rightarrow Z}(r) \geq H_{XY \rightarrow Z}(r).$$

Vậy: $\min(H_{X \rightarrow Z}(r), H_{Y \rightarrow Z}(r)) \geq H_{XY \rightarrow Z}(r). \quad \square$

Mệnh đề 2.10. Luật tăng trưởng

$$H_{XZ \rightarrow YZ}(r) \leq H_{X \rightarrow Y}(r)$$

Chứng minh:

Theo Bổ đề 2.5. và 2.8. ta có:

$$H_{XZ \rightarrow YZ}(r) = H_{XZ \rightarrow Y}(r) \leq H_{X \rightarrow Y}(r). \quad \square$$

Mệnh đề 2.11. Luật bắc cầu

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{Y \rightarrow Z}(r) \geq H_{X \rightarrow Z}(r)$$

Chứng minh:

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{Y \rightarrow Z}(r) \geq H_{X \rightarrow ZY}(r) + H_{XY \rightarrow XZ}(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.10.})$$

$$= H_{XY}(r) - H_X(r) + H_{XYZ}(r) - H_{XY}(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.3.})$$

$$= H_{XYZ}(r) - H_X(r)$$

$$\geq H_{XZ}(r) - H_X(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.2.})$$

$$= H_X(r) - H_Z(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.3.}) \quad \square$$

Mệnh đề 2.12. Luật hợp toàn phần

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{W \rightarrow Z}(r) \geq H_{XW \rightarrow YZ}(r)$$

Chứng minh:

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{W \rightarrow Z}(r)$$

$$\geq H_{XW \rightarrow YW}(r) + H_{WY \rightarrow ZY}(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.10.})$$

$$\geq H_{XW \rightarrow YZ}(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.11.})$$

Mệnh đề 2.13. Luật phân rã

Nếu $Z \subseteq Y$ thì $H_{X \rightarrow Y}(r) \geq H_{X \rightarrow Z}(r)$

Chứng minh:

$$H_{Y \rightarrow Z}(r) = 0 \quad (\text{Mệnh đề 2.4.})$$

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{Y \rightarrow Z}(r) \geq H_{X \rightarrow Z}(r) \quad (\text{Mệnh đề 2.11.})$$

$$H_{X \rightarrow Y}(r) \geq H_{X \rightarrow Z}(r). \quad \square$$

Mệnh đề 2.14. Luật giả bắc cầu

$$H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{WY \rightarrow Z}(r) \geq H_{XW \rightarrow Z}(r)$$

Chứng minh:

$$\begin{aligned}
& H_{X \rightarrow Y}(r) + H_{WY \rightarrow Z}(r) \\
& \geq H_{XW \rightarrow YW}(r) + H_{WY \rightarrow Z}(r) \text{ (Mệnh đề 2.10.)} \\
& \geq H_{XW \rightarrow Z}(r) \text{ (Mệnh đề 2.11.) } \square
\end{aligned}$$

Định nghĩa 2.5. (Độ phụ thuộc thông tin chuẩn hóa)

Độ phụ thuộc thông tin chuẩn hóa của Y khi X đã cho là đại lượng $IA_{X \rightarrow Y}(r)$ định nghĩa bởi:

$$IA_{X \rightarrow Y}(r) = \frac{H_{X \rightarrow Y}(r)}{\log_2(|r|)} = \frac{H_{X \cup Y}(r) - H_X(r)}{\log_2(|r|)}$$

Từ các Mệnh đề 2.1. và 2.3. suy ra: $0 \leq IA_{X \rightarrow Y}(r) \leq 1$.

4. MỐI LIÊN HỆ GIỮA PHỤ THUỘC THÔNG TIN VÀ PHỤ THUỘC HÀM

A. Mối liên hệ

Các phụ thuộc hàm đã được nghiên cứu kỹ trong nhiều tài liệu. Cho hai tập thuộc tính $X, Y \subseteq \Omega$, ta nói Y phụ thuộc hàm vào X , viết $X \rightarrow Y$, nếu mỗi giá trị X cho ta một giá trị duy nhất của Y . Có thể thấy phụ thuộc thông tin nghiên cứu trên đây là một mở rộng của phụ thuộc hàm.

Mệnh đề 3.1. Cho hai tập thuộc tính $X, Y \subseteq \Omega$. $X \rightarrow Y$ thỏa mãn khi và chỉ khi $H_{X \rightarrow Y}(r) = 0$.

Chứng minh:

$\Rightarrow$: Nếu $X \rightarrow Y$ thì với mỗi giá trị $x_i \in \text{dom}(X)$ chỉ có tương ứng một giá trị duy nhất $y_j \in \text{dom}(Y)$ sao cho $p(x_i, y_j) > 0$. Suy ra, $c(x_i, y_j) = c(x_i)$. Do đó,

$$H_{Y|X}(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log \frac{c(x_i)}{c(x_i, y_j)} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{c(x_i, y_j)}{|r|} \log 1 = 0.$$

$\Leftarrow$: Nếu $H_{X \rightarrow Y}(r) = 0$ thì $H_{XY}(r) = H_X(r)$. Suy ra: $H_{Y|x_i}(r) = 0$ với mọi x_i . Hơn nữa $p(x_i) > 0$ với mọi i . Vậy chỉ có duy nhất một giá trị $y_j \in \text{dom}(Y)$ ứng với x_i , tức là $X \rightarrow Y$. $\square$

B. Các tiên đề Armstrong

Các tiên đề Armstrong là rất quan trọng đối với lý thuyết phụ thuộc hàm vì chúng cung cấp cơ sở cho hệ thống suy diễn phụ thuộc. Thông thường các tiên đề Armstrong bao gồm 3 quy luật chính sau đây:

1. *Luật phản xạ*: Nếu $Y \subseteq X$ thì $X \rightarrow Y$
2. *Luật tăng trưởng*: Nếu $X \rightarrow Y$ thì $XZ \rightarrow YZ$

3. Luật bắc cầu: Nếu $X \rightarrow Y$ và $Y \rightarrow Z$ thì $X \rightarrow Z$.

Mệnh đề 3.2. Các tiên đề Armstrong suy ra trực tiếp từ các bất đẳng thức phụ thuộc thông tin.

Chứng minh:

Luật tăng trưởng: Nếu $X \rightarrow Y$ thì theo Mệnh đề 3.1. phải có $H_{X \rightarrow Y}(r) = 0$. Theo mệnh đề 2.10. $H_{XZ \rightarrow YZ}(r) \leq H_{X \rightarrow Y}(r)$.

Suy ra: $H_{XZ \rightarrow YZ}(r) = 0$ (vì $H_{XZ \rightarrow YZ}(r) \geq 0$). Mà từ Mệnh đề 3.1. suy ra: $XZ \rightarrow YZ$.

Tương tự, luật phản xạ và luật bắc cầu suy được ra từ các Mệnh đề 5.4. và 5.11. $\square$

5. KẾT LUẬN

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày phương pháp xây dựng độ đo phụ thuộc thông tin trong một quan hệ như là một độ đo phụ thuộc hàm xấp xỉ. Với hai tập thuộc tính X và Y , độ đo này sẽ gán cho chúng một số thực phản ánh mức độ phụ thuộc của Y vào X . Độ đo được xây dựng dựa trên các độ đo entropy trong lý thuyết thông tin của Shannon và được chuẩn hóa để nó có giá trị nằm giữa 0 và 1. Giá trị độ đo bằng 0 khi và chỉ khi tồn tại phụ thuộc $X \rightarrow Y$ hàm trong quan hệ. Và như thế, giá trị của nó càng nhỏ thì sự phụ thuộc của Y vào X trong quan hệ càng gần phụ thuộc hàm $X \rightarrow Y$. Các tính chất của độ đo phụ thuộc thông tin cũng đã được nghiên cứu. Các tính chất này cho thấy có thể xem phụ thuộc thông tin là sự mở rộng của khái niệm phụ thuộc hàm. Từ đây, chúng tôi sẽ nghiên cứu thuật toán khai phá các phụ thuộc thông tin với ngưỡng phụ thuộc cho trước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mampaey, M. (2010), "Mining non-redundant information-theoretic dependencies between itemsets", *Technical report*, University of Antwerp.
2. Agrawal, R., Imielinski, T., Swami, A. (1993), "Mining association rules between sets of items in large databases", *ACM SIGMOD Record* 22 (2), pp.207-216.
3. Han, J., Pei, J., Yin, Y. (2000), "Mining frequent patterns without candidate generation", *ACM SIGMOD Record* 29 (2), pp.1-12.
4. Zaki, M., Parthasarathy, S., Ogihara, M., Li, W., et al. (1997), "New algorithms for fast discovery of association rules", *Proceedings of KDD*.
5. Srikant, R., Agrawal, R. (1996), "Mining quantitative association rules in large relational tables", *ACM SIGMOD Record* 25 (2), pp.1-12.

6. Kivinen, J., Mannila, H. (1995), “Approximate inference of functional dependencies from relations”, *Theoretical Computer Science* 149 (1), pp.129-149.
7. Huhtala, Y., Karkkainen, J., Porkka, P., Toivonen, H. (1999), “TANE: An efficient algorithm for discovering functional and approximate dependencies”, *The Computer Journal* 42 (2), pp.100-111.
8. Dalkilic, M.M., Robertson, E.L. (2000), “Information dependencies”, In: *Proceedings of ACM PODS*, pp.245-253.
9. Heikinheimo, H., Hinkkanen, E., Mannila, H., Mielikäinen, T., Seppänen, J.K. (2007), “Finding low-entropy sets and trees from binary data”, In: *Proceedings of KDD*, pp.350-359.
10. Shannon, C.E. (1948), “A mathematical theory of communication”, *Bell System Technical Journal* 27, pp.379-423.

INFORMATION DEPENDENCIES

Abstract: In this paper we present an information-theoretic approach to mining dependencies between sets of attributes in a given relation instance. We describe the dependence of a rule based on conditional entropy of consequent given antecedent, and using the entropy of a rule to describe its complexity. This allows us to discover rules with a high statistical dependence, and a low complexity. The problem of redundancy in this context is also investigated, and we present two techniques to prune redundant rules. An efficient and scalable algorithm is proposed, which exploits the inclusion-exclusion principle for fast entropy computation. This algorithm is empirically evaluated through experiments on synthetic and real-world data.

Keywords: Information dependencies, function dependencies, information theory, data mining.

METEOROLOGICAL DROUGHT IN BINH THUAN PROVINCE IN THE CONTEXT OF CLIMATE CHANGE

Bui Thi Thanh Huong¹

Hanoi Metropolitan University

Abstract: Binh Thuan, located at the South Central, is one of two driest provinces in Vietnam. Meteorological drought has been more widespread and hash. The drought zoning will be fundamentals of building drought scenarios and propose suitable adaptive solutions.

Arid index (AI) was used to assess drought in Binh Thuan province with 6 levels following UNEP standards, based on meteorological data from 1980 – 2009 of 6 stations in the area. Therefore, the drought zoning map from 1980 – 2010 was built by integrating GIS with ETo Calculator Software. Up to 2050, meteorological drought will change following climate change scenario of Ministry of Natural and Environment.

Keywords: climate change, drought zoning, Binh Thuan province, ETo calculator and GIS.

1. INTRODUCTION

Binh Thuan is the poor province located the Southern Central of Vietnam (figure 1), its area is 7997 km² and population is 1,2 million people (2010). Binh Thuan, the one of two driest provinces in Vietnam, has the lowest annual rainfall (600 – 1200 millimetres per year) but mainly in rainy season (from May to October). And, precipitation in dry season (from November to April) is usually less than 50 millimetres per month, even that precipitation in 3-4 months is lower than 1 millimetre per month.

¹ Nhận bài ngày 04.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.

Liên hệ tác giả: Bùi Thanh Hương ; Email: bui.thanh.huong.vn@gmail.com

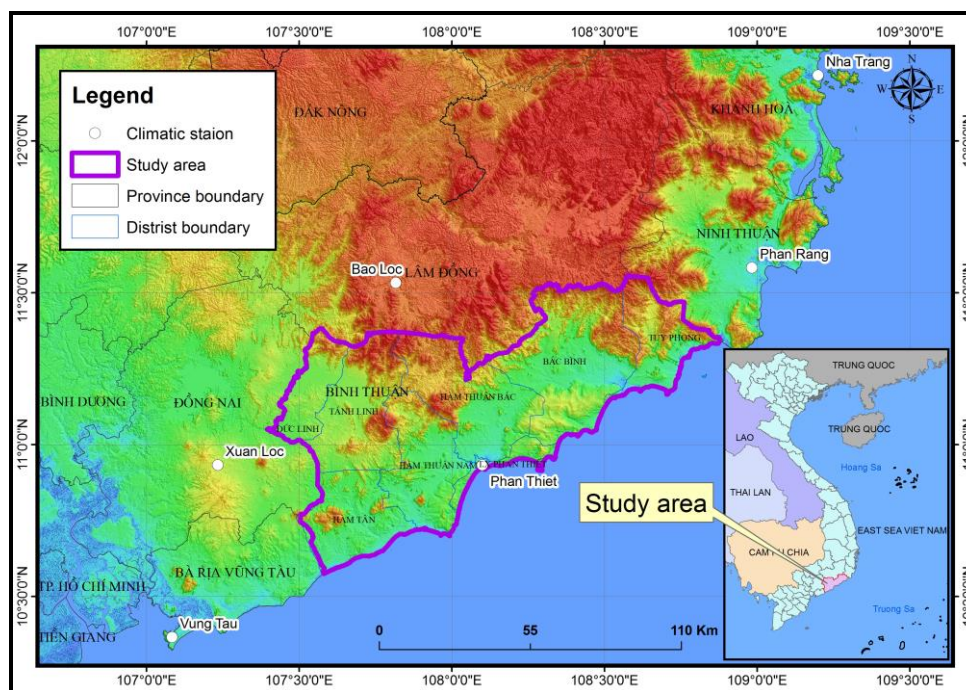


Figure 1: Study area

The surface current is less in the dry season. Almost river and stream basin is short and slope. That is disadvantages for reserving water for dry season and supplying to ground water. Therefore, in dry season, the province was characterized by arid and semi-arid. Typically, the phenomenon has been harsher in the recent 10 years. For instance, in 1998, there were 203000 people having to put up with lacking of household water seriously, arid is danger of 20% - 25% cultivation area directly, many places became desert in each year [5]. In difference to other Southern provinces in Vietnam, dry season in Binh Thuan is clearer and harsher because the position of Binh Thuan is parallel to the winter wind. Also, the mountain ranges, near the beach, prevent main sea winds; integrate to upwelling of the cold current near the seashore preventing the rain – cloud building process. Drought in Binh Thuan has been spreading because of erosion enlargement (caused by deforestation, unsustainable cultivation) and unreasonable management of irrigation. That has been contributing to increasing degradation, drought and desertification in the study area. According to Nguyen Van Cu and other researchers, Binh Thuan province has 4 desert types: sandy desert (56740 hectares), stone desert (9355 hectares), bare land desert (12490 hectares); salt desert (11410 hectares) (quote from [5]).

However, Binh Thuan is not arid province but drought in dry season. In the context, drought zoning for managing arid has been becoming strong urgent problem in the province, particularly with agriculture. In the past, there were some projects assessing drought in the

South Central Vietnam and Binh Thuan, but their results have still been qualitative. Therefore, using ETo and GIS permitted assessing quantitatively drought status in the case study. Drought zoning for dry season in the relationship with annual zoning is scientific fundamentals to propose mitigating and adaptive solutions of disasters for human life.

In the article, we used the data: temperature, moisture, precipitation in 30 years (1980 – 2009) of 6 meteorological stations (Bao Loc, Vung Tau, Xuan Loc, Phan Thiet, Phan Rang) (figure 1). The stations distribute around Binh Thuan province, in that, Phan Thiet station is within the study area. It shows dry - hot features of Binh Thuan climate completely.

2. METHODOLOGY

2.1. ETo Calculator

The ETo calculator (FAO, 2009) is software developed by the Land and Water Division of FAO. ETo (potential evapotranspiration) represents the evapotranspiration rate from a reference surface that is not short of water. A large uniform grass field is considered worldwide as the reference surface. The reference crop completely covers the soil, is kept short, well watered and is actively growing under optimal agronomic conditions. The Eto calculator assesses ETo from meteorological data by means of the FAO Penman–Monteith equation (Allen et al., 1998) as follow: [Sam Geerts and Dirk Raes, 2010]

$$ET_o = \frac{0.408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0.34u_2)} \quad (1)$$

ET_o : reference evapotranspiration [mm day^{-1}],	e_s : saturation vapour pressure [kPa],
R_n : net radiation at the crop surface [$\text{MJ m}^{-2} \text{day}^{-1}$],	e_a : actual vapour pressure [kPa],
G : soil heat flux density [$\text{MJ m}^{-2} \text{day}^{-1}$],	$e_s - e_a$: saturation vapour pressure deficit [kPa],
T : mean daily air temperature at 2 m height [$^{\circ}\text{C}$],	Δ : slope vapour pressure curve [$\text{kPa } ^{\circ}\text{C}^{-1}$],
u_2 : wind speed at 2 m height [m s^{-1}],	γ : psychrometric constant [$\text{kPa } ^{\circ}\text{C}^{-1}$].

The program can use either daily, ten-day or monthly climatic data. When data for certain weather variables are missing, procedures are incorporated to estimate missing

climatic data from temperature data or from specific climatic conditions according to methodologies outlined by Allen et al (1998). Maximum and minimum air temperature data are considered as the minimum dataset because a reasonable estimate of ETo can already be made based on these data alone. ETo estimations become more precise if data on air humidity, radiation and wind speed are available. [Sam Geerts and Dirk Raes, 2010]

2.2. Aridity index (AI)

An aridity index (AI) is a numerical indicator of the degree of dryness of the climate at a given location. These indicators serve to identify, locate or delimit regions that suffer from a deficit of available water, a condition that can severely affect the effective use of the land for such activities as agriculture or stock-farming [10].

The index was considered in the first time, at the turn of the 20th century by Wladimir Koppen and Rodolf Geiger. They defined arid areas where the annual rainfall accumulation (in centimeters) is less double than evotranspiration. This was one of the first attempts at defining an aridity index, one that reflects the effects of the thermal regime and the amount and distribution of precipitation in determining the native vegetation possible in an area.

More recently, in 1992, UNEP has adopted another index of aridity, defined as ratio between P (the average annual precipitation) and ETo (potential evapotranspiration) both of them must be expressed in the same units, e.g., in millimeters.

$$AI = \frac{P}{ET_o} \quad (2)$$

AI : Aridity index

P : the annual rainfall average [mm per day]

ETo : Reference evapotranspiration (potential evapotranspiration) [mm per day],

Table 1: Arid regions classification base on UNEP arid index.

Desertification alarm class	UNEP arid index	Arid Regions
Real desert	$AI < 0.05$	Ultra arid
Very high	$0.05 < AI < 0.20$	Arid
High	$0.20 < AI < 0.50$	Semi-arid

Mid	$0.50 < AI < 0.65$	Dry sub-humid
Low	$0.65 < Ai < 1$	Sub-humid
Lack of desertification danger	$AI > 1$	Humid and very humid

Source: UNEP classification

2.3. Zoning AI by GIS and ETo Calculator

Base on data calculated by ETo calculator and AI, we used the UNEP classification (table 1) for zoning drought in Binh Thuan province in Arc/GIS software.

3. RESULTS

3.1. Calculating and zoning ETo, AI

We used meteorological data (temperature, humidity, wind speed, Solar radiation) from 1980 – 2009 of above 6 stations, the authors have used ETo calculator software to calculate ETo (potential evapotranspiration) based on equation (1) and AI base on equation (2). The results are listed at the following figures (from figure 2 to figure 7).

ETo zoning is presented in figure 2 and figure 3. Annual ETo average is divided into 5 levels from around 1300 to around 1400 mm per year. In that, Tuy Phong and Bac Binh district have maximum ETo (higher 1400 mm per year), Duc Linh and Tanh Linh district have minimum ETo (lower 1300 mm per year). In the dry season, ETo is much lower than annual ETo average, limited from 660 to 840 mm per year. In that, Phan Thiet city, Ham Thuan Nam, Ham Thuan Bac district are places having highest ETo (upper 840 mm per year). The reasons explain why ETo in the dry season is lower than annual one is that, the number of sunlight hours and average temperature and rainfall in dry season are lower than whole year.

Precipitation zoning is presented in figure 4 and figure 5. Annual rainfall average fluctuates from 1400 – 2900 mm per year. In that, Duc Linh and Tanh Linh are 2 districts having the highest rainfall (upper 2900 mm per year). Rainfall is lower than 1400 mm per year, quite popular in the province, distributing in Tuy Phong, Bac Binh, Ham Thuan Bac, Ham Thuan Nam district and Phan Thiet city. In contradiction, in the dry season, rainfall is so little, fluctuates from 180 – 210 mm per dry 6 months. Phan Thiet city and Ham Thuan Nam, Ham Tan district are the least rainfall region (lower 180mm per 6 dry months). And the highest rainfall regions (upper 210 mm per dry 6 months) are around Central Highland

belonging districts like Duc Linh, Tanh Linh, Tuy Phong, Bac Binh. By survey, research the study area, although annual rainfall and coming water of rivers were not lack of, but Binh Thuan's rivers are also short and slope, integrating the long dry season (lasting 6,7 months, sometimes 9 months). Therefore, lacking of water in the dry season has been becoming serious problem for agriculture and human life.

AI zoning is presented in figure 6 and figure 7. Annual aridity index fluctuates from 0,654221 to 2,43618. The low AI belongs to the North areas of this province, mainly distributing in Tuy Phong district. The highest AI area distributed in the West regions, in Duc Linh and Tanh Linh district. In the dry season, AI is much less than annual one, fluctuating from 0,133469 to 0,678403. The lowest AI region distributed in Phan Thiet city and communes of Ham Thuan Bac, Ham Thuan Nam around Phan Thiet city. Besides, three communes: Vinh Hao, Phuoc The, Lien Huong (Tuy Phong district) also have the lowest AI (around 0,13).

3.2. Zoning drought area

According to the AI zoning results, we classified drought region base on UNEP classification and the facts of the case study and Vietnam. The specific classification is in the following table:

Table 2: Drought zoning base on AI for Binh Thuan province

AI	Arid alarm	Annual area (km ²)	Dry season area (km ²)
0,05 – 0,2	Arid	0	224
0,2 – 0,5	Semi arid	0	3823
0,5 – 0,65	Dry sub – humid	755	1390
0,65 – 1	Sub – humid	3141	2560
>1	Humid and hyper humid	4101	0
Total		7997	7997

Source: [5]

Typically, in the small province, Binh Thuan still appeared 2 contradict landscapes: very humid landscape in the West and arid landscape in the East and Northeast. Generally, in whole year, drought phenomenon is not urgent problems. The minimum water need of this province was still enough because annual average rainfall (600 – 1200 mm per year) integrated to quite good irrigation system. AI still was high level (from 0,65 to 2,43).

Therefore, in whole year, the province has not arid, semi arid phenomena. The dry and sub humid region was the small region of 9 communes (Tuy Phong district) and 4 communes (Bac Binh district). The humid and very humid regions distributed mainly in the entire province.

Difference to whole year, in the dry season, drought phenomenon happened popularly with 4 levels: arid, semi arid, sub humid, humid. In that, the arid area distributed in Phan Thiet city (at the communes: Mui Ne, Phu Hai, Phong Nam, Duc Long, La Gi), Ham Thuan Nam (Ham Tien), Ham Thuan Bac (Ham Du, Ham Nhon, Ham Thang). That explains why in these areas exist many sandy deserts. The semi arid region covered the large part area of the province from Tuy Phong district to Ham Thuan Nam district. That was the condition establishing bare land deserts. The dry sub humid and sub humid distributed in the West and North – West of Binh Thuan, including districts (Bac Binh, Ham Thuan Bac, Ham Tan, Duc Linh, Tanh Linh)

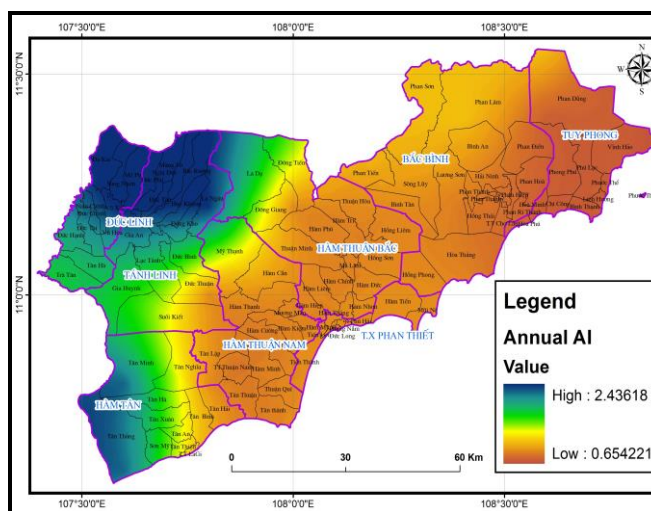


Figure 2: Annual AI average (1980 - 2009)
in Binh Thuan province

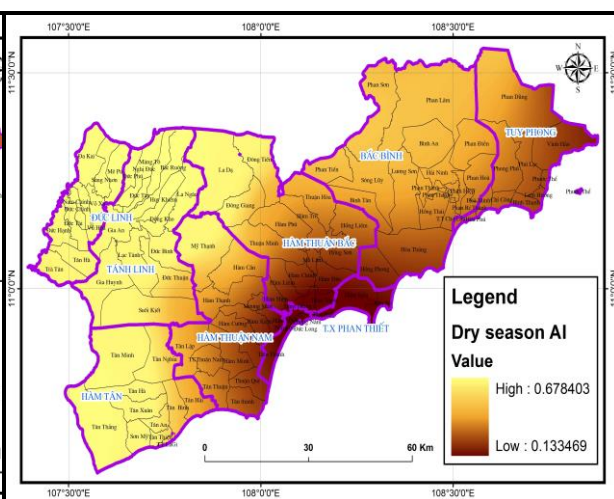


Figure 3: AI in the dry season (1980 - 2009)
in Binh Thuan province

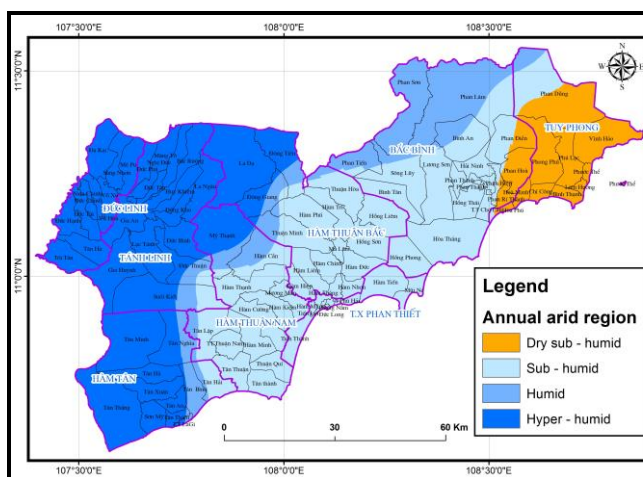


Figure 4: Drought zoning (1980 – 2009) for Binh Thuan province

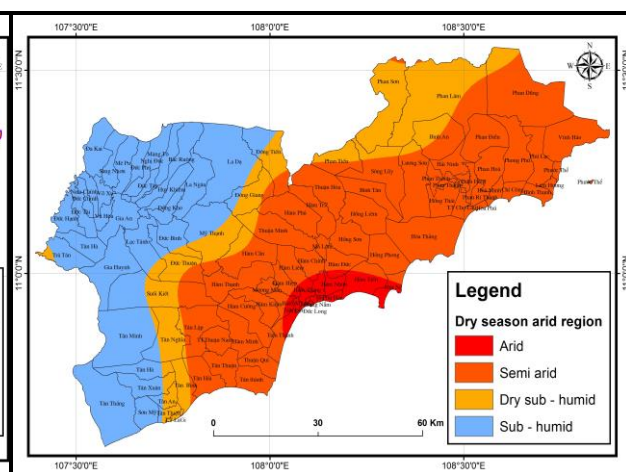


Figure 5: Drought zoning (1980 – 2009) in the dry season for Binh Thuan province

Especially, the author calculated meteorological drought area for 9 districts in annual year and dry season. The results are shown specifically in the table 3:

Table 3: Meteorological drought area following annual year and dry season for districts in Binh Thuan province (hectares)

Districts	Annual year			Dry season			
	Sub humid	Humid	Supper humid	Arid	Semi-arid	Dry-sub humid	Sub humid
Tuy Phong	73279,3	4127,0	0,0	0,0	72791,2	4113,4	0,0
Bac Binh	121701,0	65377,7	0,0	0,0	122151,8	65009,8	0,0
Ham Thuan Bac	88448,1	16591,2	31557,8	7222,4	71318,6	16573,6	31466,2
Ham Thuan Nam	82648,0	13434,6	9747,4	1131,1	61604,1	13368,1	9729,0
Phan Thiet	20943,7	0,0	0,0	13845,5	7127,5	0,0	0,0
Ham Tan	284,5	7698,0	59873,4	0,0	200,9	4835,7	33827,9
La Gi	7544,8	9145,8	1329,1	0,0	7626,5	9107,2	65114,5
Tanh Linh	8147,5	15742,0	95574,5	0,0	8207,1	15764,7	95378,5
Duc Linh	0,0	0,0	54699,1	0,0	0,0	856,6	53771,3

Total	402996,8	132117,0	252781,3	22199,1	351027,6	129629,2	289287,4
Ratio (%) (compare to natural area of the province)	51,6	16,0	32,4	2,8	43,6	16,6	37,0

Source: [5]

According to results of Dr Nguyen Lap Dan et al in the project KC 08.23/06-10 [2] the author selected the scenario about the length of dry season (days) of the period 1980 – 1999 in the decades of the 21st century (table 4). The number of days in the northern Binh Thuan (Tuy Phong, Bac Binh) will increase faster than the southern one at 3 scenarios (high, middle and low scenario). Forecasting up to 2050, the dry season will lengthen above 2 months (67 days) at the high scenarios and above 1 month (47 days) at the low scenario. But in the southern Binh Thuan province, the number will fluctuate around a half of month (17 days for the high scenario and 13 days for the low scenario).

Table 4: *The length of dry season (days) in the decades of the 21st century comparing to the period 1980 – 1999*

Region	Scenario	2020	2030	2040	2050
The Northern Binh Thuan province (Tuy Phong, Bac Binh)	High	31	37	56	67
	Middle	18	24	29	42
	Low	18	24	29	42
The Southern Binh Thuan (Ham Thuan Bac, Ham Thuan Nam, Ham Tan, Duc Linh, Tanh Linh, La Gi)	High	8	9	14	17
	Middle	6	8	11	13
	Low	6	8	11	13

Source: KC 08.23/06-10 [2]

To date, by many suitable adaptive solutions, Binh Thuan resolved the drought in the dry season quite effectively. Firstly, the province invested to build many artificial reservoirs for water using need in the dry season, for instance, some communes in Bac Binh district can cultivate 2 or 3 paddy rice crop. However, the most difficulty is that, building the adjusting water channels for the dry season because of landform. Secondly,

non – construction solutions were carried out such as: plantation in bare land, protecting forest in sandy land (preventing flying sand and flowing sand), changing seasonal crop structure (planting many trees adapting to drought like dragon fruit, grape, watermelon, cashew) applying the methods saving water irrigation and decreasing evotranspiration like: spray, drip, covering ground by straw.

4. CONCLUSION

ETo in dry season was less double than annual ETo, rainfall was 1/10 annual rainfall, AI was 1/5 annual AI, therefore, the arid and semi regions enlarged by $\frac{3}{4}$ total area of this province in the dry season. But the phenomena did not happen, in the whole year. According to UNEP classification, Binh Thuan is not the arid province but arid and semi arid phenomena happened in all over districts in the province, in the dry season. Confirming that, the drought in Binh Thuan is drought in dry season. Arid was danger of some districts in the dry season like Tuy Phong, Bac Binh and Phan Thiet city. Semi arid was danger of districts, in the dry season like: Ham Thuan Bac, Ham Thuan Nam and Ham Tan.

Drought zoning for the dry season in the relationship with annual zoning has much meaningful to socioeconomic planning for Binh Thuan province, especially, agriculture. Irrigation system development, exchanging cultivation structure, distributing trees will be more effectively when having the helps of the above drought zoning results, the believable scientific fundamentals.

REFERENCES

1. Allen, R., Pereira, LBS., Rees, D., Smith, M. (1998), *Crop evapotranspiration - guidelines for computing crop water requirements*, FARO Irrigation and Drainage Paper No. 56. Rome, Italy, 300 pp.
2. Nguyễn Lập Dân (2010), “Nghiên cứu cơ sở khoa học quản lý hạn hán và sa mạc hóa để xây dựng hệ thống quản lý, đề xuất các giải pháp chiến lược và tổng thể giảm thiểu tác hại; Nghiên cứu điển hình cho đồng bằng sông Hồng và Nam Trung Bộ”, *Báo cáo tổng kết đề tài KC08.23/06-10*.
3. Doorenbos J and Kassam AH (1979), *Yield response to water*, FAO Irrigation and Drainage Paper 33. FAO, Rome, Italy, 193 pp.
4. Dirk Raes (2009), *The ETo calculator – Reference Manual*, FAO, Rome, Italy.
5. Bùi Thị Thanh Hương (2015), *Nghiên cứu ảnh hưởng của hạn hán và hoang mạc hóa đến sản xuất nông nghiệp ở tỉnh Bình Thuận trong bối cảnh biến đổi khí hậu*, Luận án Tiến sĩ Địa lý Tài nguyên và Môi trường, Học viện Khoa học và Công Nghệ Hà Nội.

6. M.J. Maton et al. (2001), *Trends in extreme daily rainfall and temperature in Southeast Asia and the South Pacific: 1961 – 1998*
7. Paul W. Brown, Extension Biometeorologist (2009), *ETo Calculator*, Land and Water 1, N° 36. FAO, Rome, Italy.
8. Pham Quang Vinh and others (2012), *Impact of global climate change and desertification on the environment and society in the Southern Centre of Vietnam (case study in Binh Thuan province)*, Vietnam – Belgium Bilateral Cooperation project (in Vietnamese)
9. Sam Geerts and Dirk Raes (KUL, Belgium) (2010), *A selection of models to assist drought phenotyping*, Generation Challenge program
10. <http://en.wikipedia.org>

HẠN KHÍ TƯỢNG Ở TỈNH BÌNH THUẬN TRONG BỐI CẢNH BIẾN ĐỔI KHÍ HẬU

Tóm tắt: Hạn khí tượng là một hiện tượng tự nhiên điển hình và đang ngày một lan rộng ở Bình Thuận, một trong hai tỉnh khô hạn nhất ở Việt Nam. Phân vùng hạn khí tượng sẽ là cơ sở khoa học quan trọng cho xây dựng kịch bản hạn hán và đề xuất các giải pháp thích ứng phù hợp. Tác giả bài báo đã tích hợp GIS với phần mềm ETo Calculator để xây dựng bản đồ phân vùng hạn khí tượng cho tỉnh Bình Thuận giai đoạn 1980 – 2010 dựa trên dữ liệu ngày của lượng mưa, độ ẩm, độ bốc thoát hơi nước, nhiệt độ ở 6 trạm khí tượng quanh khu vực nghiên cứu. Dự báo, đến 2050, thời gian và vùng hạn khí tượng sẽ thay đổi trên cơ sở những dữ liệu về nhiệt độ, lượng mưa trong kịch bản biến đổi khí hậu mà Bộ Tài nguyên và Môi trường đã xây dựng.

Từ khóa: Biến đổi khí hậu, hạn khí tượng, tỉnh Bình Thuận, ETo calculator và GIS.

PHÂN LẬP VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CÁC CHẤT TỪ CAO CHIẾT ĐICLOMETAN VỎ LOÀI ĐÌNH TÙNG (*CEPHALOTAXUS MANII*) THU HÁI TẠI TỈNH LÂM ĐỒNG, VIỆT NAM

Nguyễn Thị Liễu^{1(*)}, Nguyễn Thị Lưu², Trần Văn Lộc², Đinh Thị Phòng³, Trần Văn Sung²

¹ Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

² Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³ Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt: Từ 2 g cao chiết diclometan của dịch chiết tổng methanol bộ phận vỏ loài Đình Tùng (*Cephalotaxus Manii*) đã phân lập được hai hợp chất sạch là epicatechin và epigallocatechin bằng phương pháp sắc kí cột. Cấu trúc của chúng đã được làm sáng tỏ bằng phương pháp phổ ^1H NMR, ^{13}C NMR và MS kết hợp với tra cứu dữ liệu chuẩn.

Từ khóa: flavonoid, flavan-3-ol, Đình Tùng, cấu trúc catechin.

1. MỞ ĐẦU

Đặc điểm hình thái loài Đình Tùng (*Cephalotaxus Manii*) thuộc loại cây gỗ nhỏ, cây trưởng thành cao khoảng từ 10 - 15 m. Thân tròn, vỏ trơn nhẵn, vỏ non có màu đỏ, vỏ già bong thành mảng màu trắng. Cành mảnh, mọc đối và xòe ngang. Lá mọc xoắn ốc, xếp thành 2 dãy, hình dải, dài 2 - 4cm, rộng 0,2 - 0,4cm, thẳng hay hơi cong ở gần đầu, ở mặt dưới có 2 dải lỗ khi màu trắng trắng. Đình Tùng phân bố rải rác trên các sườn và đỉnh núi đất và núi đá vôi với độ cao từ 600 - 1400 m. Kết quả nghiên cứu cũng kết luận Đình Tùng tái sinh tự nhiên bằng hạt rất tốt. Đặc điểm phân bố và giá trị bảo tồn trên thế giới Đình Tùng có phân bố từ Đông Bắc Ấn Độ, Lào, Bắc Myanmar, Bắc Thái Lan tới Nam Trung Quốc. Tại Việt Nam, loài này được ghi nhận có ở Lào Cai, Hà Giang, Sơn La, Cao Bằng, Hòa Bình, Hà Nội (Ba Vì), Quảng Trị, Thừa Thiên Huế, Kon Tum, Gia Lai, Lâm Đồng và Thanh Hóa [1].

(*) Nhận bài ngày 18.01.2016 gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Nguyễn Thị Liễu; Email: ntlieu@daihocthudo.edu.vn.

Ở Việt Nam, một loài thuộc chi *Cephalotaxus* là Đinh Tùng (tên khác là phi lược bí) có tên khoa học *Cephalotaxus mannii* Hook.f, từ xưa hạt Đinh Tùng được ép dầu dùng chế sơn, nền, dầu hóa cứng hoặc hạt dùng làm thuốc có tác dụng nhuận phế, cầm ho, tiêu ứ. Loài Đinh Tùng (*Cephalotaxus mannii* Hook.f) chủ yếu được khai thác để lấy gỗ, làm cây cảnh hoặc làm thuốc theo kinh nghiệm dân gian.[2]

Nghiên cứu về thành phần hóa học các loài trong chi Đinh Tùng trên thế giới: Loài này đã được nghiên cứu nhiều về thành phần hóa học, cho đến nay đã có nhiều chất được phân lập và xác định cấu trúc và nhiều chất trong đó đã được thử hoạt tính sinh học. Khi tiến hành nghiên cứu thành phần hóa học loài Đinh Tùng *Cephalotaxus mannii* trồng ở Ấn Độ, các nhà khoa học tách được từ dịch chiết Cloroform của thân và rễ của cây này 3 hợp chất: Cephalomannine, Taxol và Baccatin III. Từ dịch chiết methanol của lá và thân loài Đinh Tùng *Cephalotaxus harringtonia* var. *drupacea*, các nhà khoa học Nhật Bản đã phân lập và xác định cấu trúc của 4 alkaloid là: 5'-des-O-methylharringtonine, 3'S-hydroxyl-5'-des-O-methylharringtonine, 5'-des-O-methylhomoharringtonine và 5'-des-O-methylisoharringtonine.

Ở Việt Nam hiện nay, chưa có nghiên cứu nào về thành phần hóa học loài Đinh Tùng *Cephalotaxus mannii*. Vì vậy, việc nghiên cứu thành phần hóa học vỏ cây Đinh Tùng và xác định cấu trúc các hợp chất phân tách được là cần thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. NỘI DUNG

2.1. Vật liệu và phương pháp

a) Nguyên liệu thực vật

Mẫu vỏ cây Đinh Tùng (*Cephalotaxus Mannii*) được thu hái tại tỉnh Lâm Đồng, Việt Nam vào tháng 8 năm 2012. Tên của mẫu được xác định bởi Tiến sĩ Nguyễn Tiến Hiệp, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, VAST. Mẫu tiêu bản số CPC 4718 được lưu giữ tại Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, VAST, Hà Nội.

b) Thiết bị, hóa chất

- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR được ghi bằng máy Bruker Avance 500 [499,84 MHz (^1H -) và 125 MHz (^{13}C -); TMS ($\delta = 0,0$); CD_3OD ($\delta = 49,0$); CDCl_3 ($\delta = 77,0$)] tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ khối ESI-MS được đo trên máy Agilent LC-MSD-Trap SL tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Hóa chất gồm điclotetan, methanol, n-hexan, silicagen, sephadex...

c) *Phương pháp nghiên cứu*

- Phương pháp tách và tinh chế chất

Các cao dịch chiết trong các dung môi khác nhau thu được, được tách và tinh chế bằng phương pháp sắc ký cột kết hợp với sắc ký lớp mỏng với các hệ dung môi thích hợp. Sắc ký cột gồm sắc ký cột thường và sắc ký cột nhanh (flash chromatography) sử dụng silicagel. Đối với các chất phân cực có thể sử dụng Sephadex LH-20 hoặc ngược pha RP-18. Kiểm tra các phân đoạn và độ sạch của các chất cũng như theo dõi quá trình tách chất trên cột bằng sắc ký lớp mỏng với hệ dung môi thích hợp.

- Phương pháp xác định cấu trúc hóa học của các chất

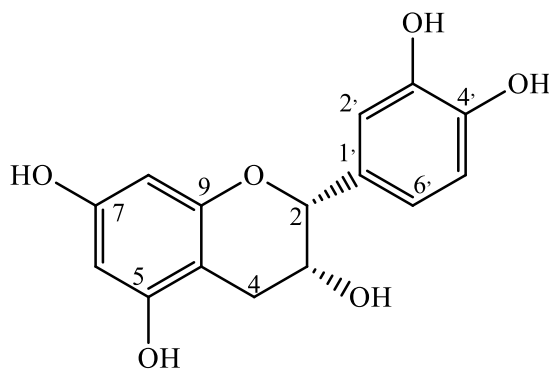
Việc xác định cấu trúc hóa học của các chất sạch được thực hiện thông qua việc kết hợp các phương pháp phổ hiện đại như phổ khối (MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều 1D NMR như ^1H -NMR, ^{13}C -NMR. Các loại phổ được đo tại phòng cấu trúc, Viện Hoá học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Quá trình phân lập các chất sạch

Từ 2 g cao chiết dịch CH_2Cl_2 tiến hành sắc ký cột sephadex dung môi 10 phân đoạn DTV.5 hệ dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ tỉ lệ phân cực tăng dần 100:0 $\rightarrow$ 70:30 thu được 5 phân đoạn kí hiệu DTV.5.1 đến DTV.5.5, trong đó phân đoạn 5.3 thu được 15 mg chất sạch ở dạng rắn kí hiệu DTV3 có $R_f = 0.58$ hệ sắc ký bản mỏng là $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 8:2$. Tiến hành sắc ký cột sephadex 85 mg phân đoạn DTV.5.2 dung môi MeOH 100% thu được 23mg chất sạch dạng rắn kí hiệu là DTV2 có $R_f = 0.46$ hệ sắc ký bản mỏng là $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 8:2$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định cấu trúc chất DTV2



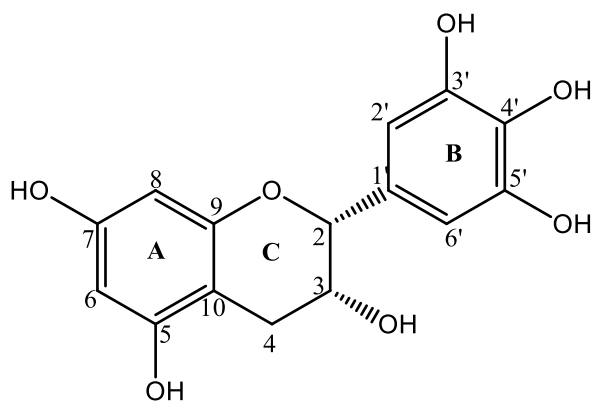
DTV2: Epicatechin

Phổ ^{13}C -NMR của chất DTV2 có tín hiệu của 15 nguyên tử cacbon với những đặc trưng của khung flavan-3-ol gồm: 7 tín hiệu của cacbon bậc 4 ở $\delta_{\text{C}} 100.12 - 157.71\text{ppm}$; 7 tín hiệu của nhóm methin trong đó có 5 tín hiệu của 5 methin nhân thơm ở $\delta_{\text{C}} 95.5 - 119.4\text{ppm}$ và 2 tín hiệu của 2 nhóm oxymethin (C-2, C-3) ở $\delta_{\text{C}} 68.8\text{ppm}$ và 82.8ppm ; 1 tín hiệu của nhóm metylen (C-4) ở $\delta_{\text{C}} 28.5\text{ppm}$.

Trên phổ ^1H -NMR có hai tín hiệu *dd* ở $\delta_{\text{H}} 2.75$ (*dd*, $J = 17.0, 2.5\text{ Hz}$, H-4 $_{ax}$) và $\delta_{\text{H}} 2.89$ (*dd*, $J = 16.0, 5.0\text{ Hz}$, H-4 $_{eq}$), một tín hiệu cộng hưởng ở $\delta_{\text{H}} 4.83$ (*b, r* $J = 7.5\text{ Hz}$, H-2), một *multiplet* ở $\delta_{\text{H}} 4.2$ (H-3) và 5 proton thơm gồm: Cặp *d* ở $\delta_{\text{H}} 5.94$ (1H) và 5.97 (1H) có cùng hằng số tương tác ($J = 2.2\text{ Hz}$) cho thấy hai proton này ở vị trí *meta* (H-6 và H-8), như vậy vòng A có hai nhóm thế ở C-5 và C-7. Các tín hiệu *d* ở $\delta_{\text{H}} 6.79$ (*d*, $J = 8.1\text{ Hz}$; H-5'), *d* ở $\delta_{\text{H}} 6.86$ (*d*, $J = 2\text{ Hz}$; H-2') và *dd* ở $\delta_{\text{H}} 6.81$ (*dd*, $J = 8.0; 2.0\text{ Hz}$, H-6') cho thấy vòng B có hai nhóm thế ở C-3' và C-4'.

Kết hợp số liệu phổ ^1H -NMR, DEPT, ^{13}C -NMR (bảng 1 và 2) và pic ion m/z 291 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ở phổ ESI-MS đã xác định được công thức phân tử của chất DTV2 là $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Qua phân tích các dữ kiện phổ và so sánh với số liệu đã công bố [5,7], cấu trúc của chất DTV2 được xác định là **epicatechin**.

3.2. Xác định cấu trúc chất DTV3



DTV3: Epigallocatechin

Dữ liệu phổ ^{13}C -NMR bao gồm qua tín hiệu của 15 nguyên tử cacbon: tín hiệu của 6 cacbon bậc 4 ở $\delta_{\text{C}}116$ - $\delta_{\text{C}}158\text{ppm}$; 6 tín hiệu của nhóm methin (CH), trong đó có 4 nhóm methin nhân thơm ở $\delta_{\text{C}}95.52$ – 120.04 ppm và tín hiệu của 2 nhóm oxymethin (C-2, C-3) ở $\delta_{\text{C}}68,77$ (C-2) và 82.79 ppm (C-3); 1 tín hiệu của nhóm metylen ở $\delta_{\text{C}}28.45$ ppm (C-4).

Phổ ^1H -NMR của hợp chất DTV3 có tín hiệu cộng hưởng ở $\delta_{\text{H}}2,68$ ppm (*dd*, $J=16.1$; 8.1 Hz, H-4ax) và $2,87$ ppm (*dd*, $J=16.1$, 5.4 Hz, H-4eq), một doublet ở $\delta_{\text{H}}4.60$ ppm (*d*, $J=7.5$ Hz, H-2) và tín hiệu ở $\delta_{\text{H}}4.0$ ppm ($J=7.5$, H-3). Phía trường thấp có một tín hiệu doublet của hai proton thơm ở $\delta_{\text{H}}6.81$ (*d*, 1.9 Hz) gợi ý cho thấy hai proton này đối xứng với nhau. Ở vị trí meta trong vòng thơm như vậy, vòng B bị thế ở C-1' và C-3', C-4', C-5'. Tín hiệu doublet (*d*) ở $\delta_{\text{H}}5.89$ và 5.95 (mỗi tín hiệu 1H) có cùng hằng số tương tác ($J=2.3$ Hz) chứng tỏ hai proton này ở vị trí meta với nhau (H-6 và H-8). Như vậy, vòng A phải có hai nhóm thế ở C-5 và C-7.

Kết hợp số liệu phổ ^1H -NMR, DEPT, ^{13}C -NMR (bảng 1 và 2) và pic ion m/z 307 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ở phổ ESI-MS đã xác định được công thức phân tử của chất DTV3 là $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7$. Các dữ liệu phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR hoàn toàn phù hợp với những đặc trưng của khung flavan-3-ol. Qua phân tích các dữ kiện phổ và so sánh với số liệu đã công bố [7,8], cấu trúc của chất DTV3 được xác định là: 3,3',4',5',5,7-hexahydroxyflavan (epigallocatechin, hay teacatechin II).

Bảng 1: Số liệu phổ ^1H -NMR của chất DTV2 và DTV3 [500 MHz, CD_3OD , δ_{H} (ppm)]

Vị trí H	Chất DTV2	Epicatechin	Chất DTV3	Epigallocatechin
H-2	4.83 <i>br,s</i>	4.75 <i>br,s</i>	4.60 <i>br,s</i> (7.5)	4,62 <i>br, s</i>

H-3	4.20 m	4.20 br s	4.00 m (7.5)	4,20 m
H-4	2.75 dd (17.0, 2.5) 2.89 dd ^a (16.0,5.0)	2.75 dd (16.7, 2.9) 2.86 dd (16.7, 4.6)	2.68 dd (16.1,8.1) 2.87 dd (16.1,5.4)	2,76 dd (17, 3) 2,89 dd (17, 5)
H-6	5.94 d (2.2)	5.93 d (2.3)	5.88 d (2.3)	5,93 d (2)
H-8	5.97 d (2.2)	5.96 d (2.3)	5.96 d (2.3)	5,96 d (2)
H-2'	7.00 d (1.5)	6.99 d (1.9)	6.81 d (1.9)	6,80 d (2.1)
H-5'	6.78 d ^a (8.1)	6.78 d (8.1)	-	-
H-6'	6.81 dd (8.0, 2.0)	6.82 dd (8.1, 1.8)	6.81 d(1.9)	6.80 d (2.1)

^{a)}Tín hiệu có cường độ lớn hơn; ^{b)} Tín hiệu có cường độ nhỏ hơn

Bảng 2: Số liệu phổ ¹³CNMR của chất DTV2 và DTV3 [3,4] [125 MHz, CD₃OD, δC (ppm)]

Vị trí C	Chất DTV2	Epicatechin[3]	Chất DTV3	Epigallocatechin [4]
2	79.8	79.89	68.77	79.9
3	67.5	67.49	82.79	67.5
4	28.5	29.24	28.45	29.4
5	157.4	157.37	156.87	157.9
6	95,5	95.93	95.52	95.9
7	157.71	157.62	157.52	158.0
8	96.4	96.45	96.31	96.5
9	157.67	157.67	157.77	157.7

10	100.12	100.12	100.83	100.7
1'	132.29	132.29	132.19	131.6
2'	115.35	115.35	115.25	115.8
3'	146.1	145.95	146.19	129.2
4'	145.9	145.79	146.17	157.4
5'	115.9	115.94	116.10	129.2
6'	119.4	119.43	120.04	115.8

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Hoàng Hộ (2000), *Cây cỏ Việt Nam*, Nxb Trẻ TP Hồ Chí Minh.
2. <http://www.vienduoclieu.org.vn/>
3. Fajun Yang, Helieh S. OZ, Shirish Barve, Willem J. S. De Villiers, Craig and Gary W. Varilex (2001), *Mol. Pharmacol.* 60, pp.528-533.
4. Dang Ngoc Dung, Pham Thien Ngoc, Nguyen Thi Ha (2002), *Tạp chí Nghiên cứu Y học* 18 (2), tr.36-39.
5. Takashi Tanaka, Chie Mine and Isao Kouno (2002), *Tetrahedron* 58, pp.8851-8856.
6. Gen-Ichiro Nonaka, Osamu Kaahara, Itsuo Nishioka (1983), A new class of dimeric flavan-3-ol gallates, theasinensins A, B and proanthocyanidin gallates from green tea leaf. *Chem. Pharm. Bull.* 31 (11), pp.3905-3914. (pho C EC).
7. Trinh Thi Thuy, Pham Thi Ninh, Nguyen Huy Cuong, Tran Van Sung (2008), “Catechin và epicatechin từ cây Dây sắng máu (*Celastrus paniculatus* Willd.)”, *Tạp chí Dược liệu (Journal of Materia Medica-Hanoi)*, 13 (3), tr.108-110.
8. Tran Van Sung, Trinh Thi Thuy, Le Thi Hong Nhung, Ngo Van Quang, Nguyen Thi Ha, Bui Thi Thu Huong (2007), “Separation, purification and structure determination of (-) - epigallocatechin-3-gallat from the leaves of *Camilla sinensis*.” *Tạp chí Khoa học và Công nghệ (Journal of Science and Technology)*, 45 (1B), tr.450-455.

**ISOLATED AND DETERMINE STRUCTURE OF SUBSTANCES FROM
DICLOROMETHANE EXTRACTS OF BARKS *CEPHALOTAXUS MANII*
SPECIES IN LAM DONG PROVINCE, VIETNAM**

Abstract: From 2g Dichloromethane extracts of total methanol extract barks of *Cephalotaxus Manii*, two compounds epicatechin and epigallocatechin have been isolated by chromatography method. Their structures were elucidated by spectroscopic methods H^1 NMR, 13 CNMR and MS and combined with the standard data.

Keywords: flavonoid, flavan-3-ol, *Cephalotaxus Manii*, catechin structure.

ĐỘNG THÁI HUỲNH QUANG VÀ QUANG HỢP CỦA MỘT SỐ GIỐNG ĐẬU ĐEN CHỊU THIẾU NƯỚC KHÁC NHAU KHI GÂY HẠN Ở THỜI KÌ RA HOA

Đàm Thị Thùy, Nguyễn Văn Mã¹

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

Tóm tắt: Kết quả nghiên cứu động thái huỳnh quang và quang hợp của 3 giống đậu đen chịu thiếu nước khác nhau khi gây hạn ở thời kì ra hoa cho thấy: trong quá trình gây hạn, trị số F_o của huỳnh quang tăng 5-16,4%, các trị số F_m và F_{vm} bị giảm sút tương ứng 26,7% và 25,5%. Khi tưới nước trở lại, trị số F_o giảm tới giá trị tương đương đối chứng sau 4 ngày, trong khi đó F_m và F_{vm} tăng lên tới 97% so với đối chứng. Cường độ quang hợp của lá ở thời kì ra hoa chịu ảnh hưởng bởi thiếu nước nhiều hơn huỳnh quang, giảm 31,3% so với đối chứng. Khi tưới nước trở lại cường độ quang hợp tăng lên tới giá trị 92% so với đối chứng, khả năng phục hồi cường độ quang hợp ở giống chịu thiếu nước tốt hơn thường ở mức cao hơn so với các giống chống chịu yếu hơn.

Từ khóa: huỳnh quang, quang hợp, đậu đen, gây hạn, thời kì ra hoa.

1. MỞ ĐẦU

Cây đậu đen thuộc họ Đậu, là cây trồng có giá trị dinh dưỡng và kinh tế cao, được gieo trồng rộng rãi ở vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới, nơi thường xuyên xảy ra thiếu nước. Việc nghiên cứu ảnh hưởng của thiếu nước tới cây đậu đen để phát triển trồng trọt và chọn giống phù hợp cho loại cây trồng này ở vùng khô hạn còn ít được chú ý. Huỳnh quang diệp lục và cường độ quang hợp là những thông số phản ánh trạng thái của bộ máy quang hợp trong điều kiện bất lợi của môi trường, do đó việc nghiên cứu các chỉ tiêu này trong điều kiện thiếu nước cho phép phân tích sâu mức độ ảnh hưởng của môi trường tới trạng thái và hoạt động của bộ máy quang hợp, giúp cho việc đánh giá chính xác khả năng chịu hạn của cây trồng.

2. VẬT LIỆ THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các giống đậu đen được chọn lọc và đánh giá sơ bộ về khả năng chịu thiếu nước theo Nguyễn Huy Hoàng (1992) khi cho nảy mầm trong dung dịch đường theo phương pháp

¹ Nhận bài ngày 04.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Nguyễn Văn Mã; Email: nvanma@yahoo.com.

Volcova và cs. (1984). Giống MV01 biểu hiện chịu thiếu nước tốt, giống VN84 chịu thiếu nước khá, giống APN82 chịu thiếu nước trung bình.

Gieo hạt 3 giống đậu đen trong điều kiện nhà lưới thuộc Trường ĐHSP Hà Nội 2. Hạt được gieo trong chậu đường kính 35cm, cao 45cm với 6 lần nhắc lại, đảm bảo độ đồng đều về đất, phân bón và chế độ chăm sóc. Khi cây bắt đầu ra hoa tiến hành gây hạn bằng cách ngừng tưới nước ở lô thí nghiệm, đồng thời che mưa và giọt sương bằng mái ni lông trong suốt. Đến khi lá dưới cùng bắt đầu bị héo thì ngừng gây hạn và tưới nước trở lại.

Đo các chỉ số huỳnh quang Fo, Fm, Fvm và cường độ quang hợp ở lá thứ 3 tính từ ngọn hàng ngày trong suốt quá trình gây hạn (4 ngày) và thời gian tưới nước phục hồi sau gây hạn (4 ngày). Sử dụng máy đo huỳnh quang OSI 30 (xuất xứ Anh) và máy đo cường độ quang hợp PP system TPS2 (xuất xứ Mỹ) và đo theo phương pháp của Nguyễn Văn Mã và cs.(2013).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả thăm dò mức độ chịu thiếu nước của các giống đậu đen thông qua tỷ lệ nảy mầm của hạt

Khả năng nảy mầm của hạt là chỉ tiêu phản ánh sức chống chịu của chúng đối với môi trường bất lợi. Heikal và cs.(1981) cho biết những giống có khả năng chịu hạn tốt là những giống có khả năng nảy mầm tốt trong điều kiện thiếu nước. Nguyễn Huy Hoàng (1992) đã sử dụng chỉ tiêu tỷ lệ nảy mầm của hạt trong điều kiện dung dịch đường để phân loại mức độ chống chịu hạn của các giống đậu tương. Chúng tôi sử dụng phương pháp này để đánh giá sơ bộ mức độ chịu thiếu nước của một số giống đậu đen đang gieo trồng phổ biến ở phía Bắc.

Bảng 2.1. Tỷ lệ nảy mầm của một số giống đậu đen trong dung dịch đường

Giống	Ngày 3	Ngày 5	Ngày 7
APN82	32,13 ± 0,54	43,87 ± 0,23	56,76 ± 0,76
VN84	53,12 ± 0,78	71,45 ± 0,89	79,38 ± 0,67
AG2003	45,56 ± 0,45	76,56 ± 0,39	83,45 ± 0,55
BĐ14	64,17 ± 0,12	79,14 ± 0,56	95,78 ± 0,67
MV01	67,56 ± 0,56	85,78 ± 0,26	98,45 ± 0,13
Kalindi 76	54,14 ± 0,87	61,11 ± 0,67	76,15 ± 0,54

Kết quả cho thấy trong điều kiện dung dịch đường có áp suất thẩm thấu 9 atmophe sự nảy mầm của hạt thời gian đầu rất khó khăn. Sự nảy mầm rõ rệt thấy từ ngày 3 và cho đến ngày 7 các giống có tỷ lệ nảy mầm khá phân biệt. Căn cứ tỷ lệ nảy mầm lúc này và theo

cách đề xuất của Nguyễn Huy Hoàng (1992), chúng tôi chọn 3 giống có tỷ lệ nảy mầm phân biệt rõ rệt để nghiên cứu: giống MV01 chịu thiếu nước tốt với tỷ lệ nảy mầm cao 98,45%, giống VN84 chịu thiếu nước khá 79,38% và giống APN82 chịu thiếu nước trung bình với tỷ lệ nảy mầm 56,76%.

3.2. Động thái huỳnh quang diệp lục của các giống đậu đen khi gây hạn ở thời kì ra hoa

Bảng 2.2. Huỳnh quang ổn định (F_0) của 3 giống đậu đen khi gây hạn ở thời kì ra hoa

	Giống APN 82			Giống VN 84			Giống MV01		
Ngày	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC
GH1	375,4 ^a	387,8 ^a	96,8	385,4 ^a	398,5 ^a	96,7	398,2 ^a	368,0 ^a	108,1
GH2	403,5 ^b	376,2 ^a	107,2	392,0 ^a	383,0 ^b	102,3	382,0 ^a	363,0 ^a	105,2
GH3	425,2 ^{bc}	373,7 ^a	113,5	429,5 ^b	391,5 ^a	109,9	409,5 ^a	398,5 ^b	102,7
GH4	445,5 ^c	382,5 ^a	116,4	433,2 ^b	388,2 ^a	111,9	418,2 ^b	398,2 ^b	105,0
PH1	464,0 ^d	427,0 ^b	108,6	393,8 ^a	364,7 ^c	107,9	485,8 ^c	464,7 ^c	104,5
PH2	438,0 ^e	383,2 ^c	114,3	416,5 ^c	403,0 ^d	103,2	471,5 ^d	453,0 ^d	103,9
PH3	432,2 ^e	387,2 ^c	108,8	412,9 ^d	411,7 ^d	102,8	467,8 ^d	441,7 ^e	105,9
PH4	408,7 ^b	389,2 ^c	105,0	412,9 ^d	411,7 ^d	100,2	450,2 ^e	445,7 ^f	101,1

Ghi chú: So sánh trong cùng một cột các chữ cái khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê với $\alpha \leq 0,05$. GH – gây hạn, PH- phục hồi

Trong thời gian gây hạn, khi lượng nước cung cấp cho cây giảm dần, trị số huỳnh quang ổn định tăng dần lên ở các lô thí nghiệm, trong khi ở lô đối chứng được cung cấp nước đầy đủ, trị số này khá ổn định. Sự tăng F_0 của đậu đen ở thời kì này cũng tương tự như ở đậu tương khi thiếu nước lúc ra hoa (Hà Thị Phương Lan và Nguyễn Văn Mã, 2009; Nguyễn Văn Hiếu và Nguyễn Văn Mã, 2010) và lớn hơn so với ở lạc (Nguyễn Văn Mã, Nguyễn Minh Diệu, 2006). Kết quả này cho thấy khi thiếu nước, năng lượng ánh sáng mà đậu đen hấp thụ ít được sử dụng hơn trong các phản ứng sinh hóa, do đó tăng cường bức xạ dưới dạng huỳnh quang. Điều này còn cho thấy tình trạng thiếu nước có tác động xấu tới bộ máy quang hợp, làm cho chúng dễ trở về trạng thái “đóng”, sử dụng ít dần năng lượng ánh sáng, do đó giá trị F_0 tăng dần theo thời gian. Mức độ tăng của F_0 ở 3 giống có khác

nhau: ở giống APN82 trị số Fo tăng nhiều hơn trong thời kì này, ở giống VN84 có mức tăng ít hơn và mức tăng Fo nhỏ nhất thấy ở giống MV01.

Khi được tưới nước trở lại, ở 2 giống MV01 và VN84 giá trị Fo giảm dần, trong khi đó ở giống APN82 Fo vẫn dao động ở mức khá cao so với đối chứng. So sánh cho thấy lúc này mức độ giảm của Fo ở đậu đen ít hơn so với đậu tương như trong các nghiên cứu trước đây của Hà Thị Phương Lan và Nguyễn Văn Mã (2009), Nguyễn Văn Hiếu và Nguyễn Văn Mã (2010). Sự suy giảm giá trị Fo khi cây được tưới nước sau gây hạn chứng tỏ lúc này phần năng lượng ánh sáng được sử dụng trong quang hợp đã bắt đầu tăng lên. Hiện tượng này thấy rõ ở 2 giống chịu thiếu nước tốt hơn: giống MV01 và VN84 lúc này có trị số Fo của lô thí nghiệm giảm tới mức tương đương đối chứng, chứng tỏ chúng phục hồi trạng thái quang hợp của sắc tố khá tốt, trong khi đó ở giống APN82 giá trị Fo còn cao hơn rõ rệt so với đối chứng.

Bảng 2.3. Trị số huỳnh quang cực đại (F_m) của 3 giống đậu đen khi gây hạn ở thời kì ra hoa

	Giống APN82			Giống VN84			Giống MV01		
Ngày	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC
GH1	2099,2 ^a	2237,8 ^a	93,8	1998,4 ^a	2098,4 ^a	95,2	2018,3 ^a	2038,3 ^a	99,0
GH2	1921,5 ^b	2195,1 ^a	87,5	1896,2 ^b	2129,5 ^a	89,1	1986,9 ^a	2111,0 ^b	94,1
GH3	1608,6 ^c	2015,3 ^b	79,8	1874,2 ^b	2199,7 ^b	85,2	1845,5 ^b	2104,5 ^c	87,6
GH4	1599,3 ^c	2206,1 ^a	73,3	1852,3 ^b	2193,3 ^b	84,4	1827,4 ^b	2073,2 ^d	88,2
PH1	1664,7 ^c	2082,9 ^b	79,9	1813,7 ^c	2098,1 ^a	86,4	1933,5 ^c	2134,1 ^a	90,8
PH2	1708,4 ^c	2103,4 ^a	81,2	1876,8 ^b	2103,2 ^a	89,2	2006,8 ^d	2193,0 ^e	91,4
PH3	1836,3 ^d	2095,2 ^b	87,6	1897,3 ^b	2051,4 ^c	92,5	2029,7 ^e	2111,3 ^b	96,0
PH4	1990,8 ^e	2102,3 ^a	88,0	1975,9 ^d	2102,0 ^a	94,0	2048,6 ^f	2112,0 ^b	97,0

Ghi chú: So sánh trong cùng một cột các chữ cái khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê với $\alpha \leq 0,05$. GH – gây hạn, PH – phục hồi.

Kết quả ở bảng 2.3. cho thấy, khi bị thiếu nước giá trị F_m giảm sút ở tất cả các giống. Mức độ giảm sút F_m lớn nhất thấy ở giống APN82, mức giảm sút nhỏ nhất thấy ở giống MV01. So sánh cho thấy mức giảm F_m của đậu đen khi thiếu nước lớn hơn đậu tương (Hà Thị Phương Lan, Nguyễn Văn Mã, 2009) và lạc (Nguyễn Văn Mã, Nguyễn Minh Diệu,

2006), chứng tỏ rằng sự thiếu nước đã ảnh hưởng rõ nét tới khả năng phát huỳnh quang của diệp lục ở các mẫu lá nghiên cứu, thậm chí đã bắt đầu có tổn thương ở hệ thống sắc tố của giống APN82.

Khi tưới nước trở lại, huỳnh quang cực đại của các mẫu thí nghiệm bắt đầu tăng lên, tuy nhiên mức độ gia tăng không lớn. Hiện tượng này đã thấy được trước đây ở đậu tương và ở lạc. Trong 3 giống nghiên cứu, mức độ tăng Fm nhiều hơn thấy ở giống MV01, sau đó là ở giống VN84. Ở giống MV01, giá trị Fm đến ngày tưới phục hồi thứ 4 đã đạt mức xấp xỉ đối chứng, trong khi đó ở giống APN82 Fm vẫn chỉ đạt giá trị khá thấp, chứng tỏ diệp lục của giống này đã bị ảnh hưởng sâu sắc bởi thiếu nước nên khả năng phục hồi của chúng yếu hơn.

Bảng 2.4. Trị số hiệu suất huỳnh quang biến đổi (Fvm) của 3 giống đậu đen khi gây hạn ở thời kì ra hoa

	Giống APN82			Giống VN84			Giống MV01		
Ngày	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC
GH1	0,789 ^a	0,822 ^a	95,9	0,815 ^a	0,849 ^a	95,9	0,839 ^a	0,855 ^a	98,1
GH2	0,761 ^b	0,819 ^a	92,9	0,791 ^b	0,836 ^b	94,6	0,825 ^b	0,842 ^b	97,9
GH3	0,702 ^c	0,829 ^b	84,6	0,733 ^c	0,827 ^c	88,6	0,801 ^c	0,878 ^c	91,1
GH4	0,612 ^e	0,822 ^a	74,5	0,627 ^d	0,841 ^d	75,1	0,762 ^d	0,860 ^d	88,6
PH1	0,609 ^e	0,823 ^a	73,9	0,736 ^c	0,839 ^d	87,7	0,713 ^e	0,801 ^e	89,0
PH2	0,712 ^f	0,819 ^a	86,9	0,749 ^e	0,838 ^d	89,1	0,759 ^d	0,809 ^f	93,8
PH3	0,729 ^g	0,825 ^b	88,3	0,791 ^b	0,843 ^d	93,6	0,819 ^b	0,852 ^d	95,8
PH4	0,729 ^g	0,820 ^b	89,0	0,792 ^b	0,843 ^d	94,0	0,834 ^b	0,860 ^d	97,0

Ghi chú: So sánh trong cùng một cột, các chữ cái khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê với $\alpha \leq 0,05$. GH – gây hạn, PH – phục hồi.

Trị số hiệu suất huỳnh quang biến đổi cho biết khả năng sử dụng năng lượng ánh sáng của cây vào quá trình quang hóa. Kết quả ở bảng 2.4. cho biết ảnh hưởng rất rõ rệt của sự thiếu nước tới khả năng sử dụng năng lượng ánh sáng của đậu đen. Trong quá trình gây hạn, giá trị Fvm bị giảm sút khá nhiều ở giống APN82 và VN84, tới giá trị 74,5% và 75,1% so với đối chứng. Ở giống MV01 có sự giảm sút Fvm ít hơn rõ rệt so với 2 giống nêu trên. Trong khi đó ở nghiên cứu với cây lạc, giá trị Fvm chỉ giảm nhiều nhất từ 1,1 đến

9,6% (Nguyễn Minh Diệu, Nguyễn Văn Mã, 2006). Ở đậu tương cũng có kết quả tương tự như ở cây lạc. Kết quả trên đây cho thấy Fvm của đậu đen chịu ảnh hưởng nhiều hơn bởi thiếu nước so với đậu tương và lạc. Kết quả cũng cho thấy trong điều kiện thiếu nước giống MV01 sử dụng năng lượng ánh sáng hiệu quả hơn và khả năng này thấp nhất thấy được ở giống APN82.

Khi được tưới nước trở lại, giá trị Fvm ở các mẫu thí nghiệm tăng dần lên và đạt giá trị khá cao ở 2 giống VN84 và MV01 sau 4 ngày. Giá trị Fvm ở giống APN82 đạt giá trị thấp hơn sau cùng thời gian tưới nước phục hồi, trong khi đó giống VN84 tuy bị giảm sút Fvm khi thiếu nước nhưng chúng lại phục hồi tốt hơn khi được tưới nước trở lại. So với mức tăng Fvm ở đậu tương và lạc trong giai đoạn phục hồi thì mức tăng ở đậu đen lớn hơn. Điều này chứng tỏ đậu đen mẫn cảm hơn với sự thiếu nước.

Như vậy 3 chỉ số huỳnh quang đã phản ánh rõ nét mức độ ảnh hưởng của thiếu nước tới trạng thái của diệp lục, làm thay đổi khả năng huỳnh quang của chúng, do vậy ảnh hưởng tới bộ máy quang hợp của cây đậu đen. Mức độ ảnh hưởng lớn nhất thấy ở giống đậu đen chịu thiếu nước yếu nhất (APN82), mức độ ảnh hưởng nhỏ nhất thấy ở giống chịu thiếu nước tốt nhất (MV01).

3.3. Động thái cường độ quang hợp của các giống đậu đen khi gây hạn ở thời kỳ ra hoa

Bảng 2.5. Động thái cường độ quang hợp của 3 giống đậu đen khi gây hạn ở thời kỳ ra hoa

Đơn vị: $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$

	Giống APN82			Giống VN84			Giống MV01		
Ngày	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC	TN	ĐC	% so ĐC
GH1	19,92 ^a	20,72 ^a	96,1	19,81 ^a	21,11 ^a	93,8	19,12 ^a	19,92 ^a	95,9
GH2	18,12 ^b	20,23 ^a	89,6	17,33 ^b	20,83 ^b	83,1	17,43 ^b	19,13 ^b	91,0
GH3	15,61 ^c	20,81 ^a	75,5	15,82 ^c	20,91 ^b	75,6	17,72 ^b	20,63 ^c	85,9
GH4	14,51 ^d	21,11 ^b	68,7	15,92 ^c	21,41 ^c	74,3	16,73 ^c	20,84 ^c	80,2
PH1	12,21 ^e	17,12 ^c	71,3	11,92 ^d	15,72 ^d	75,7	12,62 ^d	16,91 ^d	79,5
PH2	18,13 ^b	21,33 ^a	84,9	17,93 ^e	20,94 ^b	85,6	17,92 ^b	19,82 ^a	90,4
PH3	18,91 ^a	21,21 ^a	89,1	18,13 ^e	21,23 ^c	85,3	18,93 ^e	20,73 ^c	91,3

PH4	18,91 ^a	21,25 ^b	89,0	19,26 ^f	21,50 ^c	89,6	19,15 ^a	20,81 ^c	92,0
------------	--------------------	--------------------	-------------	--------------------	--------------------	-------------	--------------------	--------------------	-------------

Ghi chú: So sánh trong cùng một cột, các chữ cái khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê với $\alpha \leq 0,05$. GH – gây hạn, PH – phục hồi.

Cường độ quang hợp của lá đậu đen được xác định bằng lượng khí CO₂ được lá sử dụng trên 1m² lá trong 1 giây. Kết quả ở bảng 2.5. cho thấy sự thiếu nước ảnh hưởng tới quang hợp mạnh hơn so với huỳnh quang diệp lục. Trong thời gian gây hạn, cường độ quang hợp của các mẫu thí nghiệm giảm sút rõ rệt. Mức giảm sút ở giống APN82 nhiều nhất, tới giá trị 68,7% so với đối chứng sau 4 ngày. Ở các giống VN84 và MV01, cường độ quang hợp cũng bị giảm khá nhiều lúc này, tới các giá trị tương ứng 74,3% và 80,2% so với đối chứng. Mức suy giảm cường độ quang hợp này tương tự như ở đậu tương nhưng thấp hơn một chút so với lạc (Nguyễn Văn Mã, Cao Bá Cường, 2006). Có thể bên cạnh ảnh hưởng của thiếu nước tới hệ sắc tố làm giảm khả năng huỳnh quang, chúng còn ảnh hưởng tới cấu trúc protein trong trung tâm phản ứng và hệ thống enzym của quang hợp. Trước đây, Đặng Diễm Hồng (1993) cũng cho biết môi trường khắc nghiệt có thể làm tổn thương tới một vài vị trí của quang hệ 2, do đó, hiện tượng tương tự như thế này hoàn toàn có thể quan sát được ở đậu đen.

Khi được tưới nước trở lại, cường độ quang hợp đạt cao nhất đến 92% ở giống MV01, tuy nhiên mức độ tăng này không cao hơn mức tăng của hiệu suất huỳnh quang Fvm ở giai đoạn phục hồi. Chứng tỏ rằng, khi bị thiếu nước khả năng quang hợp của đậu đen bị ảnh hưởng sâu sắc hơn so với huỳnh quang của diệp lục. Kết quả cũng cho thấy khả năng phục hồi của quang hợp sau tưới nước cao nhất ở giống MV01, 2 giống còn lại là tương đương.

4. KẾT LUẬN

1. Sự thiếu nước ở thời kì ra hoa gây ảnh hưởng rõ rệt tới khả năng huỳnh quang của diệp lục, làm tăng trị số huỳnh quang ổn định từ 5-16,4% so đối chứng, làm giảm sút trị số huỳnh quang cực đại 11,8-26,7%, đồng thời làm suy giảm hiệu suất huỳnh quang biến đổi 11,4-25,5% so với đối chứng. Sự biến động ít nhất thấy ở giống MV01 và nhiều nhất ở APN82. Khi tưới nước phục hồi, trị số Fo giảm xuống tới giá trị tương đương đối chứng sau 4 ngày, trị số Fm và Fvm tăng dần tương ứng tới 88-97% và 89-97% so với đối chứng sau 4 ngày, lúc này sự thay đổi rõ rệt hơn các trị số này thấy ở giống MV01 rồi đến VN84 và cuối cùng là APN82.

2. Sự thiếu nước ở thời kì ra hoa gây ảnh hưởng sâu sắc tới cường độ quang hợp của lá đậu đen, làm giảm sút từ 19,8-31,3%. Mức độ giảm sút cường độ quang hợp ở các mẫu

thí nghiệm mạnh hơn mức giảm sút của huỳnh quang. Sự giảm cường độ quang hợp nhiều nhất thấy ở giống APN82 và ít nhất là ở giống MV01. Khi tưới nước phục hồi, cường độ quang hợp của lá đậu đen tăng dần tới 89-92% so đối chứng, mức độ tăng này không nhiều như khả năng huỳnh quang. Sự tăng mạnh nhất thấy ở giống MV01, trong khi đó ở 2 giống còn lại có mức tăng tương đương.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Hiếu, Nguyễn Văn Mã (2010), “Huỳnh quang diệp lục của đậu tương trong điều kiện thiếu nước”, *Tạp chí Sinh học*, T.32 (2), tr.80-83.
2. Nguyễn Huy Hoàng (1992), “Đánh giá khả năng chịu hạn của tập đoàn đậu tương nhập nội”, *Tạp chí Nông nghiệp và Công nghiệp thực phẩm*, số 4, tr.138-140.
3. Đặng Diễm Hồng (1993), *Sự mất hoạt tính quang hệ 2 của tế bào Chlorella ở nhiệt độ cao*, Luận án tiến sĩ Sinh học, Matxcova (Tiếng Nga).
4. Hà Thị Phương Lan, Nguyễn Văn Mã (2009), “Sự biến động huỳnh quang diệp lục và hàm lượng prolin ở lá đậu tương trong điều kiện hạn sâu”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2*, số 7, tr.136-144.
5. Nguyễn Văn Mã (2015), *Sinh lý chống chịu điều kiện môi trường bất lợi của thực vật*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
6. Nguyễn Văn Mã, Nguyễn Minh Diệu (2006), “Sử dụng huỳnh quang diệp lục nghiên cứu khả năng chịu hạn của cây lạc”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, T.44 (6), tr.61.
7. Nguyễn Văn Mã, Cao Bá Cường (2006), “Sự quang hợp của một số giống lạc chịu hạn khác nhau”, *Tạp chí Sinh học*, T.28 (4), tr.59.
8. Nguyễn Văn Mã, La Việt Hồng, Ong Xuân Phong (2013), *Phương pháp nghiên cứu sinh lý học thực vật*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
9. Heikal M.M.D and M.A. Saddad (1981), Alleviation of osmotic stress on seed germination and seedling growth of cotton, pea and wheat by proline. *J. Of Phyto.(Austria)* V.22(2), pp.275-287.
10. Volcova A.M., N.N.Kozushko, V.I.Makarov (1984), *Xác định tính chịu nóng và chịu hạn tương đối của các mẫu ngũ cốc bằng phương pháp gieo hạt trong dung dịch đường và sau xử lý nhiệt*, Leningrat (Tiếng Nga).

PHOTOSYNTHETIC AND FLUORESCENCE DYNAMICS OF SOME BLACK BEAN VARIETIES WITH DIFFERENT DEHYDRATION TOLERANCE IN THE DROUGHT PERIOD AT THE FLOWERING STAGE

Abstract: *The results of the research on photosynthetic and fluorescence behaviors of three black beans with different dehydration endurance in the drought period at the flowering stage have shown that during the drought period the F_o increases 5-16,4%, F_m and F_{vm} appropriately decrease 26,7% and 25,5%. After being watered back F_o decreases to the equivalent value of the control after four days, while F_m and F_{vm} increase up to 97%. The photosynthesis intensity of leaf at the flowering period is affected more by the lack of water than fluorescence, increasing 31,3% compared with the control. When being water back the photosynthetic intensity increases up to 92% in comparison with the control, and the photosynthetic resilience ability of the varieties with higher dehydration tolerance is normally higher than the varieties with less tolerance.*

Keywords: *fluorescence, photosynthetic, black bean, drought period, flowering stage.*

XÂY DỰNG LƯỢC ĐỒ CHỮ KÝ SỐ TRÊN BÀI TOÁN PHÂN TÍCH SỐ

Hoàng Thị Mai¹

Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

Tóm tắt: Trong các giao dịch điện tử, chữ ký số (Digital Signature) được sử dụng nhằm đáp ứng yêu cầu chứng thực về nguồn gốc và tính toàn vẹn của thông tin. Bài báo trình bày lược đồ chữ ký số RSA, lược đồ đầu tiên theo hệ mật khóa công khai dựa trên bài toán phân tích số và hướng phát triển các lược đồ chữ ký số mới dựa trên tính khó giải của bài toán này.

Từ khóa: Chữ ký số, lược đồ chữ ký số, bài toán phân tích số, chữ ký số RSA.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ thông tin và truyền thông, đặc biệt là mạng Internet, ngày càng có nhiều thông tin được lưu trữ trên máy tính và truyền đi trên mạng. Theo [1], một hệ truyền tin được gọi là truyền thông tin an toàn và bảo mật khi có các đặc tính sau: 1- Tính bảo mật (Confidentiality): ngăn chặn được vấn đề xem trộm thông báo; 2- Tính chứng thực (Authentication): nhằm đảm bảo rằng thông báo gửi đi thực sự là của người gửi và không bị thay đổi trong quá trình truyền tin; 3- Tính không từ chối (Nonrepudiation): nhằm xác định rằng thông báo là do chính người gửi gửi đi, người gửi không thể chối bỏ trách nhiệm.

Chữ ký số là một cơ chế cho phép đảm bảo tính chứng thực và tính không từ chối của một hệ truyền tin. Một chữ ký số kèm theo mỗi thông báo được tạo ra dựa trên giá trị băm của thông điệp và một cách mã hóa giá trị băm này nhờ khóa riêng của người gửi. Hầu hết các lược đồ chữ ký số hiện nay đều dựa trên tính khó của bài toán: phân tích một số nguyên lớn ra các thừa số nguyên tố, bài toán khai căn và bài toán logarit rời rạc trong modulo hợp số. Thuật toán chữ ký số đầu tiên (RSA) [2] được đề xuất và công bố bởi Ron

¹ Nhận bài ngày 16.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.

Liên hệ tác giả: Hoàng Thị Mai; Email: htmair@daihocthudo.edu.vn.

Rivest, Adi Shamir và Len Adleman vào năm 1977 tại Viện Công nghệ Massachusetts (MIT) Hoa Kỳ. Thuật toán chữ ký số này được xây dựng dựa trên tính khó của bài toán phân tích một số nguyên lớn ra các thừa số nguyên tố. Dựa trên nền tảng thuật toán chữ ký số RSA, có nhiều hướng nghiên cứu phát triển các lược đồ chữ ký số.

2. LƯỢC ĐỒ CHỮ KÝ SỐ RSA

2.1. Bài toán phân tích một số nguyên lớn ra các thừa số nguyên tố

Bài toán phân số về cơ bản có thể được phát biểu như sau: Cho số $n \in \mathbb{N}$, hãy tìm biểu diễn: $n = p_1^{e_1} \cdot p_2^{e_2} \cdots p_k^{e_k}$, với $e_i \geq 1$ và p_i là các số nguyên tố.

Trong hệ mật RSA [2], bài toán phân tích số được sử dụng làm cơ sở để hình thành cặp khóa công khai (e)/bí mật (d) cho mỗi thực thể ký và có thể phát biểu như sau:

- Cho p, q là 2 số nguyên tố lớn và mạnh;
- Từ p và q dễ dàng tính được: $n = p \times q$;
- Từ n rất khó tìm được p và q .

Với việc giữ bí mật các tham số p, q thì khả năng tính được khóa mật (d) từ khóa công khai (e) và modulo n là rất khó thực hiện, nếu p, q được chọn đủ lớn và mạnh [3,4]. Hiện tại, bài toán trên vẫn được coi là bài toán khó do chưa có giải thuật thời gian đa thức cho nó và hệ mật RSA là một chứng minh thực tế cho tính khó giải của bài toán này. Trong ứng dụng thực tế, các tham số $\{p, q\}$ của hệ mật RSA có thể chọn theo Chuẩn X9.31 [5] hay FIPS 186-3 [6] của Hoa Kỳ như sau:

Chuẩn X9.31.

Theo X9.31, tiêu chuẩn đối với các tham số $\{p, q\}$ của hệ mật RSA bao gồm:

- Độ dài modulo n ($nlen$) là: $1024 + 256s$ ($s \geq 0$).
- $\sqrt{2} \times 2^{511+128s} \leq p, q \leq 2^{511+128s}$ ($s \geq 0$).
- $|p - q| > 2^{412+128s}$ ($s \geq 0$).
- Các ước nguyên tố của $p \pm 1$ và $q \pm 1$ (các số nguyên tố bổ trợ), ký hiệu là: p_1, p_2 và: q_1, q_2 phải thỏa mãn các thông số kỹ thuật được cho trong Bảng 1.1 dưới đây:

Bảng 1: Tiêu chuẩn an toàn đối với các số nguyên tố bổ trợ

$nlen$	Độ dài tối thiểu của p_1, p_2 và q_1, q_2	Độ dài tối đa của p_1, p_2 và q_1, q_2
$1024 + 256.s$	> 100 bit	≤ 120 bit

Chuẩn FIPS 186-3.

Theo FIPS 186-3, tiêu chuẩn đối với các tham số $\{p, q\}$ của hệ mật RSA bao gồm:

- $\sqrt{2} \times 2^{511+128s} \leq p, q \leq 2^{511+128s}$ ($s \geq 0$).
- $|p - q| > 2^{\left(\frac{nlen}{2}\right)-100}$.
- Các ước nguyên tố của $p \pm 1$ và $q \pm 1$ (các số nguyên tố bỏ trợ), ký hiệu là: p_1, p_2 và q_1, q_2 phải thỏa mãn các thông số kỹ thuật được cho trong Bảng 2 dưới đây:

Bảng 2: Tiêu chuẩn an toàn đối với các số nguyên tố bỏ trợ

Độ dài của modulo n ($nlen$)	Độ dài tối thiểu của p_1, p_2, q_1, q_2	Độ dài tối đa của $len(p_1) + len(p_2)$ và $len(q_1) + len(q_2)$	
		Các số nguyên tố xác xuất	Các số nguyên tố chứng minh được
1024 bit	> 100 bit	< 496 bit	< 239 bit
2048 bit	> 140 bit	< 1007 bit	< 494 bit
3072 bit	> 170 bit	< 1518 bit	< 750 bit

2.2. Chữ ký số RSA

2.2.1. Sơ đồ chung của chữ ký số

Một sơ đồ chữ ký số là bộ năm (P, A, K, S, V) thỏa mãn các điều kiện dưới đây:

- P là tập hữu hạn các thông báo có thể có.
- A là tập hữu hạn các chữ ký có thể có.
- K là tập hữu hạn các khóa. Mỗi khóa $k \in K$ gồm hai thành phần $k=(k_1, k_2)$ trong đó k_1 là khóa bí mật dành cho việc ký, k_2 là khóa công khai dành cho việc kiểm thử chữ ký.
- S là tập các thuật toán ký.
- V là tập các thuật toán xác minh chữ ký.
- Với mỗi khóa $k=(k_1, k_2)$ tồn tại một thuật toán ký trong S là $Sig_{k_1}: P \rightarrow A$ và một thuật toán xác minh trong V là $Ver_{k_2}: P \times A \rightarrow \{TRUE, FALSE\}$ sao cho thỏa mãn điều kiện sau đây với mỗi bức điện $x \in P$ và mỗi chữ ký $y \in A$:

$$Ver_{k_2}(x, y) = True \iff y = Sig_{k_1}(x)$$

Trong sơ đồ trên, mỗi chủ thể sở hữu một cặp khóa $k=(k_1, k_2)$, công bố công khai khóa k_2 để mọi người có thể xác thực chữ ký của mình, giữ bí mật khóa k_1 để thực hiện ký trên các thông báo mà mình muốn gửi đi. Các hàm Sig_{k_1} và Ver_{k_2} phải tính được một cách dễ

dàng (trong thời gian đa thức) khi biết k_1 . Tuy nhiên, hàm $y = \text{Sig}_{k_1}(x)$ là khó tính được nếu không biết k_1 . Điều này đảm bảo bí mật cho chữ ký và chống giả mạo chữ ký.

2.2.2. Chữ ký số RSA

Một sơ đồ chung chữ ký số RSA là bộ năm (P, A, K, S, V) thỏa mãn các điều kiện dưới đây:

- $P = A = Z_n$ với $n = p \cdot q$ là tích của hai số nguyên tố lớn p, q .
- K là tập hợp các khóa. Mỗi khóa $k \in K$ là một bộ gồm hai khóa $k = (k_1, k_2)$, trong đó k_1 là khóa bí mật dành cho việc ký, k_2 là khóa công khai dành cho việc kiểm thử chữ ký, được xác định $k_1 = (d, n)$, $k_2 = (e, n)$ với e, d là số nguyên thuộc Z_n^* và $d \cdot e \equiv 1 \pmod{(n)}$
- Với mỗi khóa $k = (k_1, k_2)$, các hàm ký Sig_{k_1} và xác thực chữ ký Ver_{k_2} được xác định như sau:

$$\text{Sig}_{k_1}(x) = x^d \bmod n$$

$$\text{Ver}_{k_2}(x, y) = \text{True} \iff y = x^e \bmod n$$

Từ sơ đồ chung, ta cụ thể từng giai đoạn của sơ đồ chữ ký RSA như sau:

Thuật toán hình thành khóa

- Sinh 2 số nguyên tố p và q lớn.
- Tính $n = p \times q$ và $(n) = (p - 1) \times (q - 1)$
- Chọn khóa công khai e là một giá trị ngẫu nhiên thỏa mãn:
 $1 < e < (n)$ và $\text{gcd}(e, (n)) = 1$.
- Tính khóa bí mật d là phần tử nghịch đảo của e theo công thức:
 $d = e^{-1} \bmod (n)$

Thuật toán hình thành chữ ký

- Lựa chọn hàm băm (hash function) $H: \{0,1\}^* \rightarrow Z_n$;
- Tính giá trị đại diện cho bản tin cần ký $z: z = H(x)$
- Hình thành chữ ký theo công thức: $s = z^d \bmod n$

Thuật toán kiểm tra

- Tính giá trị đại diện cho bản tin cần ký $z: z = H(x)$
- Tính giá trị $\underline{z}$ theo công thức: $\underline{z} = s^e \bmod n$

- Kiểm tra nếu $\underline{z} = z$ thì chữ ký s hợp lệ, do đó nguồn gốc và tính toàn vẹn của bản tin cần thẩm tra M được công nhận.

2.2.3. Mức độ an toàn của thuật toán chữ ký số RSA

Mức độ an toàn của thuật toán chữ ký số RSA được đánh giá qua khả năng chống tấn công làm lộ khóa mật và khả năng chống giả mạo chữ ký.

Khả năng chống tấn công làm lộ khóa mật

Việc tấn công làm lộ khóa mật có thể thực hiện qua 2 cách như sau:

- Phân tích modulo n để tìm p và q , từ đó tính $(n) = (p - 1) \times (q - 1)$ rồi tính khóa mật theo công thức: $d = e^{-1} \bmod (n)$.

- Từ thuật toán hình thành chữ ký: $s = z^d \bmod n$ tính khóa bí mật d nhờ giải:

$$d = (\log_z s) \bmod n$$

Ở cách thứ nhất, kẻ tấn công phải giải bài toán phân tích một số nguyên lớn ra các thừa số nguyên tố (*Bài toán phân tích số*). Còn ở cách thứ hai, kẻ tấn công phải giải bài toán logarit rời rạc trong modulo n với n là hợp số (*Bài toán logarit rời rạc trong modulo hợp số*). Hiện tại, cả 2 bài toán trên vẫn được coi là bài toán khó [2] và trên thực tế hệ mật RSA vẫn chưa bị phá vỡ bởi việc giải các bài toán này.

Khả năng chống giả mạo chữ ký

Điều kiện để chữ ký s tương ứng với thông điệp dữ liệu x được công nhận là hợp lệ nếu cặp (x, s) thỏa mãn điều kiện: $s^e \bmod n = H(x)$. Do đó, về lý thuyết có thể chọn một giá trị bất kỳ từ việc tính $\sqrt[e]{H(x) \bmod n}$ làm chữ ký giả mạo. Tuy nhiên, để tìm được giá trị chính xác của chữ ký tương ứng với thông điệp dữ liệu x kẻ tấn công phải giải được bài toán khai căn trong modulo n với n là hợp số (*Bài toán khai căn trong modulo hợp số*): $s = \sqrt[e]{H(x) \bmod n}$. Tương tự như bài toán phân tích số và bài toán logarit rời rạc (trong modulo hợp số), bài toán khai căn trong modulo hợp số cũng được coi là bài toán khó [2] và độ an toàn của thuật toán RSA vẫn chưa bị đe dọa bởi việc giải bài toán này.

3. HƯỚNG NGHIÊN CỨU XÂY DỰNG LƯỚI ĐỒ CHỮ KÝ SỐ TRÊN CƠ SỞ BÀI TOÁN PHÂN TÍCH SỐ

Trên nền tảng của bài toán phân tích số, có nhiều hướng nghiên cứu phát triển thuật toán chữ ký số RSA. [7] và [8] nghiên cứu việc sinh các tham số đầu vào cho thuật toán nhằm tăng mức độ an toàn của thuật toán, [9] nghiên cứu xác thực bản tin bằng chữ ký số

RSA-PSS theo cách sử dụng hai thuật toán nền tảng là thuật toán mã hóa và kiểm tra EMSA-PSS cho bản tin và thuật toán tạo chữ ký RSA để xác thực bản tin.

Nhằm tăng độ an toàn cho các lược đồ chữ ký số, có một mạch nghiên cứu khác là xây dựng lược đồ chữ ký dựa trên nền tảng của hai bài toán: phân tích số và logarit rời rạc. Năm 1998, Shao [10] và Li-Xiao [11] đã đề xuất các lược đồ chữ ký số dạng này. Sau đó Lee [12] năm 2000 chứng minh rằng lược đồ chữ ký của Shao là không an toàn như báo cáo. Để khắc phục những nhược điểm của lược đồ chữ ký Shao, He [13] năm 2001 đề xuất một sơ đồ chữ ký số cũng dựa vào bài toán phân tích số nguyên và bài toán logarit rời rạc; sử dụng cùng modulo và một tập số mũ và các khóa bí mật. Vào năm 2002, Hung Min Sun [14] chỉ ra rằng các lược đồ đó chỉ dựa trên bài toán logarit rời rạc. Năm 2003, Wang, Lin và Chang [15] đề xuất một lược đồ chữ ký dựa trên cả hai bài toán khó. Năm 2007, Wei [16] đưa ra hai lược đồ cải tiến từ hai lược đồ của Shao và Li-Xiao nhằm chống lại những tấn công vào hai lược đồ này. Năm 2009, Lin, Gun và Chen [17] cho rằng các lược đồ của Wei vẫn không an toàn do có thể giả mạo chữ ký hợp lệ của một thông điệp bằng cách sử dụng phương pháp của Pollard và Schnorr.

Theo một hướng nghiên cứu khác, [18] đề cập đến việc xây dựng một lược đồ chữ ký số trên cơ sở bài toán phân tích một số nguyên lớn ra các thừa số nguyên tố (bài toán phân tích số) kết hợp với bài toán khai căn trong modulo hợp số (bài toán khai căn). Tuy nhiên, đóng vai trò quyết định đến mức độ an toàn của lược đồ là bài toán phân tích số. Cũng theo mạch nghiên cứu này, [19] đề xuất một phương pháp xây dựng lược đồ chữ ký số theo cùng nguyên tắc đã được chỉ ra trong [18] nhưng phương pháp đề xuất ở đây được mô tả dưới dạng một lược đồ tổng quát từ đó cho phép triển khai ra các lược đồ chữ ký số khác nhau cho các ứng dụng thực tế. Hơn nữa, phương pháp đề xuất ở đây được xây dựng trên cơ sở bài toán phân tích số kết hợp với bài toán logarit rời rạc trong modulo hợp số (bài toán logarit rời rạc) nên cho phép tạo ra các lược đồ chữ ký có hiệu quả thực hiện (tốc độ, tài nguyên hệ thống) cao hơn lược đồ chữ ký được xây dựng trong [18]. Cũng tương tự như bài toán khai căn đối với lược đồ trong [18], bài toán logarit rời rạc cũng không có vai trò quyết định tới độ an toàn của các lược đồ xây dựng theo phương pháp mới đề xuất trong [19].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu phát triển các lược đồ chữ ký số mới luôn là vấn đề đặt ra trong lĩnh vực an toàn và bảo mật thông tin. Bài báo đã trình bày tổng quan một số kiến thức nền tảng xây dựng lược đồ chữ ký số trên bài toán phân tích số và các hướng nghiên cứu phát triển các lược đồ chữ ký số dựa trên bài toán này. Các dạng lược đồ chữ ký số mới được xây dựng đều có độ an toàn được đảm bảo bằng tính khó giải của bài toán phân tích một số nguyên

lớn ra các thừa số nguyên tố. Từ các hướng nghiên cứu này, các dạng lược đồ mới đề xuất có thể phát triển thành các lược đồ chữ ký số ứng dụng trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stallings, W., and Brown, L. (2011), *Cryptography and Network Security, Principles and Practice*, Prentice Hall.
2. R. L. Rivest, A. Shamir, and L. M. Adleman (1978), *A Method for Obtaining Digital Signatures and Public Key Cryptosystems* / Commun. of the ACM, Vol. 21, No. 2, pp. 120-126.
3. Burt Kaliski (2000), "RSA Digital Signature Standards", RSA Laboratories 23rd National Information Systems Security Conference, October, pp.16-19.
4. National Institute of Standards and Technology, NIST FIPS PUB 186-3, Digital Signature Standard, U.S. Department of Commerce, 1994.
5. Lều Đức Tân, Hoàng Văn Thúc (2006), "Một thuật toán sinh cặp số nguyên tố RSA mạnh p, q thoả mãn điều kiện $|p - q|$ có ước nguyên tố lớn," *Tạp chí Nghiên cứu khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự số 14*, tr.63-67.
6. Hoàng Văn Thúc (2010), "Thuật toán sinh tham số RSA an toàn," *Tạp chí nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự*, tr.40-45.
7. Bùi Việt Hồng (2007), "Xây dựng thuật toán xác thực bản tin bằng chữ ký số theo hệ ký RSA-PSS," *Tạp chí Nghiên cứu khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự số 19*, tr.59-64.
8. Z. Shao (1998), "Signature Schemes Based on Factoring and Discrete Logarithms". *Computers and Digital Techniques*, IEE Proceeding, 145(1), pp.33-36.
9. J. Li and G. Xiao, "Remarks on New Signature Scheme Based on Two Hard Problems," *Electronics Letters*, 34(25), p.2401.
10. N. Y. Lee (1998), "Security of Shao's Signature Schemes Based on Factoring and Discrete Logarithms," *IEE Proceeding*, 146(2), pp.119-121, 1999.
11. W. H. He (2001), "Digital Signature Scheme Based on Factoring and Discrete Logarithms," *Electronics Letters*, 37(4), pp.220-222.
12. C. T. Wang, C. H. Lin, and C. C. Chang (2003), "Signature Scheme Based on Two Hard Problems Simultaneously", *Proceedings of the 17th International Conference on Advanced Information Networking and Application*, Mar. 27-29, IEEE Computer Society, Washington, DC, USA, pp.557-561.
13. S. Wei (2007), "Digital Signature Scheme Based on Two Hard Problems", *International Journal of Computer Science and Network Security*, 7(12), pp.207-209, December.
14. H. Lin, C. Gun, and C. Chen (2009), "Comments on Wei's Digital Signature Scheme Based on Two Hard Problems," *IJCSNS International Journal of Computer Science and Network Security*, 9(2), pp.1-3.

15. Lê Văn Tuấn, Lưu Hồng Dũng, Nguyễn Tiền Giang (2014), “Phát triển lược đồ chữ ký trên bài toán phân tích số,” *Tạp chí Nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự* - Đặc san CNTT.
16. Hoàng Thị Mai, Nguyễn Hữu Mộng, Lưu Hồng Dũng (2015), “Một dạng lược đồ chữ ký xây dựng trên bài toán phân tích số,” *Tạp chí Nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự*, số 39.

DEVELOPING DIGITAL SIGNATURE SCHEMES BASED ON INTEGER FACTORIZATION PROBLEM

Abstract: *In the area of safety and security information, developing new digital signature schemes is always the concern of researchers. In this paper, we present the RSA digital signature scheme, the first public-key scheme and developing digital signature schemes based on integer factorization problem. The result of this research can be applied to develop signature schemes in many applications in reality.*

Keywords: *Digital Signature, Digital Signature Scheme, Integer Factorization Problem, RSA.*

KẾT HỢP HỆ MỜ VÀ GIẢI THUẬT DI TRUYỀN GIẢI BÀI TOÁN TỐI ƯU

Ngô Thúy Ngân¹

Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

Tóm tắt: Giải thuật di truyền (GAs) là một công cụ hữu ích giải quyết các bài toán tối ưu dựa trên cơ chế chọn lọc tự nhiên. Tuy nhiên, kết quả tối ưu của GAs còn phụ thuộc nhiều vào các yếu tố như khởi tạo quần thể ban đầu, kích cỡ quần thể, xác suất lai, xác suất đột biến... Vì vậy, chúng tôi đã tiến hành kết hợp hệ mờ với GAs nhằm tạo ra một quần thể ban đầu gồm những cá thể được sinh ra từ kết quả của hệ mờ, sau đó tiếp tục áp dụng GAs cho ra kết quả cuối cùng. Chúng tôi cũng tiến hành giải một số hàm tối ưu bằng GAs thuần túy và bằng sự kết hợp giữa hệ mờ với GAs, sau đó so sánh kết quả của cả hai phương pháp và rút ra kết luận hiệu quả của việc kết hợp này.

Từ khóa: *Giải thuật di truyền, hệ mờ, hàm Sphere, Schwefel.*

1. MỞ ĐẦU

Trong GAs, các cá thể trong quần thể ban đầu được sinh ra hoàn toàn ngẫu nhiên. Chính vì vậy trước khi hoàn thành việc khởi tạo quần thể ban đầu, chúng ta không thể biết được các cá thể ấy có độ thích nghi tốt hay xấu với môi trường. Nếu các cá thể ấy thích nghi tốt với môi trường thì khả năng sau này giải thuật tìm được ra lời giải tối ưu là rất cao. Chính vì vậy, chúng tôi nghĩ đến tác động vào việc khởi tạo quần thể ban đầu sao cho có thể sinh ra các cá thể có độ thích nghi cao với môi trường ngay từ đầu. Để làm được điều đó, việc kết hợp hệ mờ với GAs là một ý tưởng hay.

Bài báo này muốn đưa ra ý tưởng kết hợp hệ mờ và GAs để tạo ra quần thể ban đầu gồm những cá thể có độ thích nghi cao, sau đó áp dụng các toán tử di truyền để tìm ra lời giải tối ưu. Để kiểm tra tính hiệu quả của sự kết hợp này, chúng tôi tiến hành giải một số hàm tối ưu bằng GAs thuần túy và giải thuật đề xuất để so sánh kết quả, sau đó rút ra kết luận.

2. NỘI DUNG

2.1. Kết hợp GAs và hệ mờ

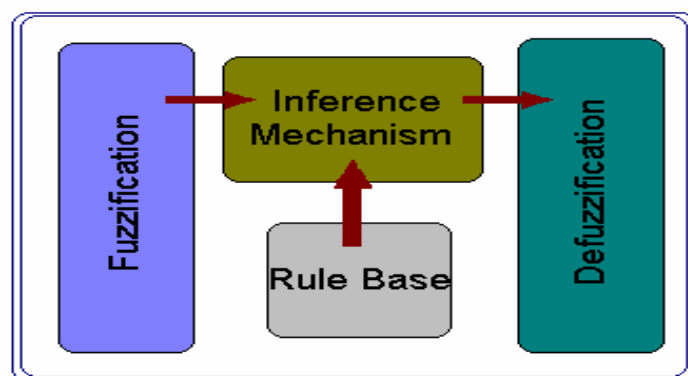
¹ Nhận bài ngày 15.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.

Liên hệ tác giả: Ngô Thúy Ngân; Email: ntngan@daihocthudo.edu.vn.

a. Giới thiệu chung về hệ mờ

Hệ mờ bao gồm các đầu vào, đầu ra cùng với bộ xử lý. Các yếu tố đầu vào của hệ nhận giá trị số rõ, còn đầu ra có thể là một tập mờ hoặc một giá trị rõ. Bộ xử lý thực chất là một ánh xạ phản ánh sự phụ thuộc của biến đầu ra hệ thống với biến đầu vào. Quan hệ ánh xạ của đầu ra đối với các đầu vào của hệ mờ được mô tả bằng một tập luật mờ.

Cấu trúc cơ bản của hệ mờ gồm bốn thành phần chủ đạo [4]:



Hình 1: Kiến trúc của hệ mờ

- *Giao diện mờ hoá (Fuzzification)*: Có chức năng thực hiện việc chuyển đổi các đầu vào rõ thành các mức mờ.

- *Cơ sở luật (rule base)*: Chứa các luật mờ *if - then*, thực chất là một tập các phát biểu hay quy tắc mà con người có thể hiểu được. Cơ sở luật là thành phần quan trọng nhất của bất kỳ mô hình mờ nào.

- *Cơ chế suy diễn (inference mechanism)*: Có chức năng thực hiện thủ tục suy diễn mờ dựa trên cơ sở tri thức và các giá trị đầu vào để đưa ra một giá trị dự báo ở đầu ra.

- *Giao diện giải mờ (Defuzzification)*: Có chức năng thực hiện chuyển đổi kết quả suy diễn mờ thành giá trị đầu ra rõ. Hệ mờ thực hiện việc suy luận để tạo ra các quyết định từ các thông tin mơ hồ, không đầy đủ, thiếu chính xác.

Có hai dạng mô hình mờ cơ bản:

Mô hình mờ Mamdani (mô hình ngôn ngữ (linguistic model (1975))) được đề xuất với mục đích ban đầu là điều khiển tổ hợp động cơ hơi nước và nồi hơi thông qua một tập luật dạng ngôn ngữ thu được từ những thao tác viên, người có kinh nghiệm. Đây là mô hình mờ điển hình nhất, với bộ luật bao gồm các luật mà phần giả thiết và phần kết luận đều là các tập mờ.

Mô hình mờ Takagi- Sugeno (TSK) được đề xuất bởi Takagi, Sugeno và Kang vào những năm 1985. Mô hình mờ này ra đời với mục đích sinh luật mờ từ những tập dữ liệu

vào ra cho trước. Nó được cấu thành từ một tập các luật mờ, trong đó phần kết luận của mỗi luật là một hàm (không mờ) ánh xạ các tham số đầu vào của hệ mờ tới tham số đầu ra mô hình. Tham số của các ánh xạ này có thể được đánh giá thông qua các giải thuật nhận dạng như phương pháp bình phương tối thiểu hay bộ lọc Kalman. Một luật mờ điển hình trong mô hình Takagi-Sugeno có dạng sau[5]:

$$“If\ x\ is\ A\ \&\ y\ is\ B\ then\ z = f(x, y)”$$

Trong đó x, y là các biến đầu vào, A_i và B_i là các tập mờ trong phần giả thiết của mỗi luật, trong khi $z = f(x, y)$ là một hàm rõ trong phần kết luận. Thông thường hàm $f(x, y)$ có dạng đa thức của hai biến đầu vào x, y .

b. Kết hợp GAs và hệ mờ

Để khởi tạo được quần thể ban đầu gồm những cá thể có độ thích nghi cao, chúng tôi cho những giá trị đầu vào của bài toán cần tìm lời giải tối ưu vào hệ mờ, các yếu tố đầu vào của hệ nhận giá trị số rõ. Sau đó, hệ mờ sẽ sử dụng các hàm thuộc và các luật mờ cho trước để đưa ra được kết quả đầu ra rõ, mà đầu ra này sẽ tạo ra được quần thể ban đầu bao gồm những cá thể có độ thích nghi cao. Tiếp đến là áp dụng các toán tử di truyền trong GA để tìm lời giải tối ưu của bài toán. Việc giải quyết bài toán thông qua các bước cơ bản sau:

Bước 1: Khởi tạo quần thể ngẫu nhiên cho mô hình TSK.

Bước 2: Tính giá trị thích nghi dựa trên mô hình mờ TSK với các hàm thành viên và các luật cho trước, kết quả của hệ mờ sẽ đưa ra được các cá thể trong quần thể ban đầu có giá trị thích nghi “tốt”.

Bước 3: Sao chép lại các nhiễm sắc thể dựa vào giá trị thích nghi của chúng và tạo ra các nhiễm sắc thể mới bằng việc kết hợp các nhiễm sắc thể hiện tại (dùng toán tử lai ghép, đột biến, tái kết hợp trong GAs).

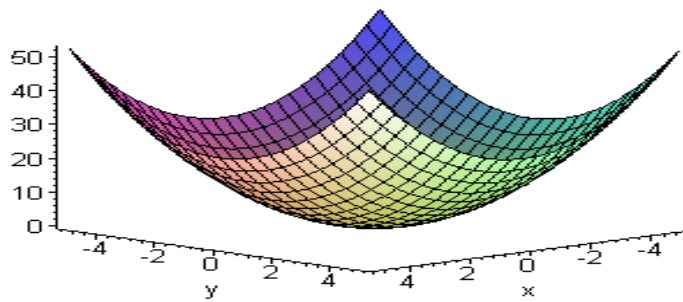
Bước 4: Chọn lọc các cá thể có độ thích nghi cao cho vào quần thể ở thế hệ tiếp theo.

Bước 5: Quay lại bước 2 cho đến khi thỏa mãn số lần lặp định trước hoặc trong vài lần lặp làm kết quả không đạt được sự tối ưu hơn.

2.2. Các bài toán tối ưu

a. Hàm Sphere

Hàm Sphere được cho bởi công thức $f(x) = \sum_{i=1}^n x_i^2$ với $-5.12 \leq x_i \leq 5.12$, $n=30$. Đồ thị của hàm Sphere được thể hiện ở hình 2 [1].

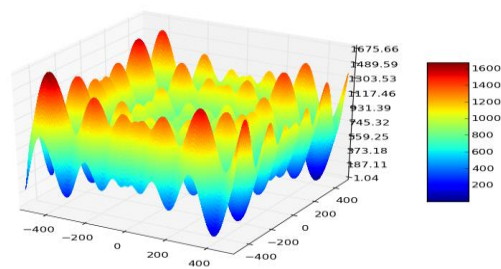


Hình 2: Đồ thị hàm Sphere

b. Hàm Schwefel

Hàm Schwefel được cho bởi công thức $f(x_1 \dots x_n) = \sum (-x_i * \sin(\sqrt{|x_i|})) + \alpha * n$

với $\alpha = 418.982887$, $-5.12 \leq x_i \leq 5.12$. Đồ thị của hàm Schwefel được thể hiện ở hình 3 [2].



Hình 3: Đồ thị hàm Schwefel

c. Áp dụng GAs thuần túy và thuật toán kết hợp GAs với hệ mờ giải các bài toán tối ưu

Chúng tôi tiến hành giải các bài toán tối ưu bằng cách sử dụng giải thuật di truyền thuần túy như sau:

- Mã hóa: Mỗi cá thể là một vector có số chiều bằng số chiều của mỗi hàm. Vì số chiều của hàm $n=30$ nên mỗi cá thể là một vector có độ dài là 30 và mỗi phần tử trong vector đó là giá trị của x_i ($i=1..30$) tương ứng.

- Khởi tạo quần thể ban đầu gồm 100 cá thể. Vì mỗi cá thể là một vector độ dài 30 nên quần thể ban đầu gồm 100 cá thể có nghĩa là chúng tôi có 100 vector như vậy.

- Tính độ thích nghi cho từng cá thể trong quần thể ban đầu: cá thể thứ i ($i=1..100$) được tính độ thích nghi theo công thức $Fitness(x_i) = |f_{\min} - f(i)|$ trong đó $f_{\min}$ là giá trị nhỏ nhất của hàm tương ứng, $f(i)$ là giá trị của hàm đó ứng với dữ liệu là các x_i đã được sinh ra.

- Quá trình tiến hóa như sau:

Lai ghép: Chúng tôi sử dụng lai số học. Tạo một số ngẫu nhiên k trong khoảng từ 0 đến 100. Cá thể thứ k được gọi là cha. Tương tự như vậy, chọn một số ngẫu nhiên h trong khoảng từ 0 đến 100. Cá thể thứ h được gọi là mẹ. Chọn ngẫu nhiên r (0,1). Tạo cuộc gọi con cái của họ là $O1$ và $O2$ ($O1 = r * h + (1-r)*k$ và $O2 = (1-r)*h + r*k$). Tại mỗi thế hệ, chúng tôi tiến hành chọn 10 cặp cha mẹ để tiến hành lai ghép và sinh ra các con.

Đột biến: Tạo một số thực trong khoảng (0,1). Nếu $a < 0.001$ thì chúng tôi tiến hành đột biến, nếu không thì không đột biến.

Sau đó, chúng tôi tiến hành chọn lọc. Chúng tôi so sánh độ thích nghi của cha mẹ với con cái. Nếu cá thể nào có độ thích nghi cao hơn thì cá thể đó được chọn vào quần thể cho thế hệ tiếp theo. Chúng tôi sẽ chọn hai trong số bốn cá thể cha mẹ và hai con.^[3]

Quá trình tiến hóa lặp đi lặp lại như vậy cho đến 500 lần thì dừng tức là sau 500 thế hệ cho ra kết quả và so sánh kết quả của GAs với giải thuật kết hợp hệ mờ với GAs từ đó rút ra kết luận.

Đối với việc kết hợp hệ mờ và GAs, chúng tôi tiến hành như sau:

- Mã hóa: Dùng mã hóa số thực như GAs

- Khởi tạo quần thể: Chúng tôi dùng dữ liệu quần thể ban đầu của GAs thuần túy làm giá trị đầu vào cho hệ mờ TSK. Tính giá trị thích nghi dựa trên mô hình mờ TSK với các hàm thành viên và các luật cho trước, dựa vào ý kiến chuyên gia, kết quả của hệ mờ sẽ đưa ra được các cá thể trong quần thể ban đầu có giá trị thích nghi “tốt”. Các cá thể này lại được đưa vào quá trình tiến hóa trong GAs để tiếp tục tìm lời giải tối ưu.

d. Kết quả

Chúng tôi tiến hành chạy chương trình bằng ngôn ngữ Matlab phiên bản 7.13.0.564. Trong đó, với mỗi thuật toán chúng tôi chạy 100 lần và cho ra kết quả tốt nhất của 10 lần chạy. Bảng sau thể hiện kết quả tìm kiếm giá trị nhỏ nhất tìm được của hai hàm bằng cả hai thuật toán. Trong đó cột 1 thể hiện giá trị tốt nhất (giá trị nhỏ nhất) trong mỗi lần chạy của hàm Sphere bằng GAs thuần túy. Cột 2 thể hiện giá trị tốt nhất (giá trị nhỏ nhất) trong mỗi lần chạy của hàm Sphere bằng giải thuật kết hợp hệ mờ và GAs. Cột 3 thể hiện giá trị tốt

nhất trong mỗi lần chạy của hàm Schwefele bằng GAs thuần túy. Cột 4 thể hiện giá trị tốt nhất trong mỗi lần chạy của hàm Schwefele bằng giải thuật kết hợp hệ mờ và GAs.

	Hàm Sphere		Hàm Schwefel	
	<i>GAs thuần túy</i>	<i>Kết hợp GAs với hệ mờ</i>	<i>GAs thuần túy</i>	<i>Kết hợp GAs với hệ mờ</i>
Lần 1	121.0232	120.13	2.2161	1.8756
Lần 2	173.4201	172.9	2.7829	2.0039
Lần 3	175.7264	152.17	2.6841	2.441
Lần 4	211.4565	2.1427	2.3319	2.7382
Lần 5	144.8202	139.45	2.4532	1.8931
Lần 6	183.0801	154.99	2.1933	1.7673
Lần 7	193.6116	171.42	2.3013	2.322
Lần 8	171.9131	170.65	2.3173	2.1182
Lần 9	166.8657	151.35	2.4879	2.4357
Lần 10	155.01173	149.64	2.8621	2.5699

e. Nhận xét:

Kết quả từ bảng cho chúng ta thấy rằng, sau 100 lần chạy chương trình khác nhau của giải thuật kết hợp hệ mờ và GAs thì cho kết quả tốt hơn hẳn so với giải thuật GAs thuần túy. Đây là một tín hiệu tốt cho thấy rằng sự kết hợp hệ mờ và GAs có thể cho kết quả cao đối với một số bài toán tối ưu. Mặc dù đây mới chỉ là một bài toán thử nghiệm, song chúng tôi thấy triển vọng phát triển là rất khả quan.

3. KẾT LUẬN

Trên cơ sở những kết quả đã đạt được chúng tôi có thể kết luận rằng việc kết hợp GAs với hệ mờ trong việc tạo ra những cá thể có độ thích nghi cao cho quần thể ban đầu đã cho ra kết quả tối ưu hơn so với GAs thuần túy trong hai hàm chúng tôi đã chọn. Điều này là một tín hiệu tốt và mở ra cho chúng tôi hướng ứng dụng việc kết hợp giữa hai hệ này vào các bài toán tối ưu khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Anyong Qing (2009), “Differential Evolution: Fundamentals and Applications in Electrical Engineering”, *Wiley-Blackwell (an imprint of John Wiley & Sons Ltd)*, USA.
2. Germundsson (2000), “Symbolic systems- theory, computation and applications”, *Linkoping University*, Sweden.
3. Kevin M Passino and Stephen Yurjovich (1998), “Fuzzy Control”, *Addison Wesley*.
4. Vu Manh Xuan (2012), “Combine Genetic Algorithm and Tabu Search to solve mutil-objective optimization problems”, *Journal of Science and Technology*, Thai Nguyen University.
5. W.A Farag, V.H Quintana,. G Lambert-Torres (1998), “A Genetic-Based Neuro-Fuzzy Approach to odelling and Control of Dynamical Systems”, *IEEE Transactions on neural Networks Volume: 9 Issue: 5*, pp.756-767.

COMBINE GENETIC ALGORITHMS WITH FUZZY LOGIC TO SOLVE OPTIMIZATION PROBLEMS

Abstract: Genetic Algorithms (GAs) are a useful tool for solving optimization problems based on the mechanism of natural selection. However, the GA optimization results also depend on parameters such as initial initialize population, population size, probability of future, the probability of mutation ... Therefore, we conducted a GA combined with fuzzy logic to create an initial population of individuals is born from the process of fuzzy logic, then continue to apply GA to the final result. We also solved two optimal functions by pure GA and the combination of fuzzy logic and GAs, then compared the results of both methods and conclusions of the combined effect.

Keywords: FDI, growth of economy, VAR model

NGHIÊN CỨU KẾT HỢP MIMOSA-THPS TRONG CÔNG NGHỆ THUỘC DA THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG ĐỂ SẢN XUẤT DA MŨ GIẤY

Nguyễn Mạnh Khôi¹, Nguyễn Hữu Cường¹, Lưu Ngọc Sinh²⁽¹⁾

¹ Viện Nghiên cứu Da – Giấy, Bộ Công Thương

² Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này đề cập đến công nghệ thuộc kết hợp mimosa (tannin thảo mộc) và tetrakis sulphate hydroxymethyl phosphonium (THPS) để sản xuất da thuộc phi Crom. Các chất thuộc kết hợp (20% mimosa và 1,5% THPS) trong hai phương pháp thuộc (mimosa-THPS và THPS- mimosa) cho da có nhiệt độ co 100°C. Sự thay đổi thứ tự bổ sung mimosa và THPS cho thấy sự khác biệt trong biên độ ổn định nhiệt, các tính chất cơ lý của da. Các đặc tính của da chỉ ra rằng da thuộc kết hợp mimosa-THPS có tính chất cảm quan và độ bền cơ học tốt. Thuộc kết hợp giúp giảm đáng kể tổng chất rắn hòa tan trong nước thải. Công nghệ thuộc kết hợp mimosa và THPS được nghiên cứu trong khuôn khổ đề tài KC07.16/11-15 và trình bày trong bài báo này là một phương pháp thuộc da thân thiện môi trường.

Từ khóa: Nhu cầu oxy hóa học (COD); Nhu cầu oxy sinh học (BOD); Tổng chất rắn hòa tan (TDS).

1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

Thuộc chrome là phương pháp thuộc da chủ yếu trong sản xuất, vì các tính chất ưu việt của nó. Mặc dù da thuộc chrome có nhiều lợi thế đáng kể, nhưng lại bất lợi nghiêm trọng do những hạn chế về định mức xả Cr (III) dưới 2 ppm, hexavalent chromium Cr (VI) có thể được hình thành. Do đó, điều kiện cho bất kỳ chất thuộc không chứa chrome là nó phải tạo cho da thuộc có các tính chất tương đương với da thuộc chrome. Chất thuộc thảo mộc không thích hợp để thay thế chrome do khả năng sản xuất da ổn định thủy nhiệt thấp. Do đó, phải nghiên cứu chất thuộc kết hợp với chất thuộc thảo mộc để cải thiện tính chất da.

Mimosa là chất thuộc thảo mộc ở dạng đã Sulphit hoá, có tốc độ xuyên vào trong da tốt, có khả năng dùng để thuộc da mà không cần kết hợp với chất thuộc khác hoặc thuộc

⁽¹⁾ Nhận bài ngày 17.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Lưu Ngọc Sinh; Email: lnsinh@daihocthudo.edu.vn

kết hợp. Tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfat đã được sử dụng rộng rãi như một chất chống cháy vật liệu dệt, chất xử lý nước thải để kiểm soát vi khuẩn tăng trưởng và như chất thuộc da không chứa chrom và cải thiện sự ổn định thủy nhiệt. Lợi ích khác của THPS là có độc tính thấp. Nghiên cứu thuộc kết hợp THPS và mimosa được thực hiện để phát triển thuộc da thân thiện môi trường có hiệu quả thiết thực.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Da bò đã được hồi tươi, tẩy lông - ngâm vôi, tẩy vôi - làm mềm theo công nghệ thông thường. Mimosa nguồn gốc từ châu Phi đã được sử dụng cho nghiên cứu. Tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulphate (THPS) dạng lỏng (Granofin, 75% THPS) được mua từ Stahl Ltd., Singapore. Hóa chất sử dụng cho quá trình thuộc và thuộc lại là hóa chất thương mại. Hóa chất sử dụng để phân tích là loại phân tích.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Thuộc kết hợp Mimosa-THPS

Chi tiết quá trình thuộc da THPS-Mimosa và Mimosa -THPS tương ứng được đưa ra trong bảng 1 và 2. Lượng THPS sử dụng cho các thử nghiệm thuộc da là 1,5% trong cả hai thí nghiệm. Thí nghiệm đối chứng được thực hiện bằng cách chỉ sử dụng Mimosa như trong Bảng 3.

Quy trình thuộc lại để làm da mũ giày đề cập trong Bảng 4 được áp dụng cho cả da thí nghiệm và đối chứng.

Lượng nước và hóa chất được tính theo khối lượng da nguyên liệu.

Bảng 1: Quy trình thí nghiệm thuộc kết hợp THPS-Mimosa

Công đoạn	%	Hóa chất	Thời gian	Ghi chú
A xít hóa	50	Nước		
	11	NaCl	10 ph	Be'=6-6,5
	0,7 (1:10)	HCOOH	20 ph	
	0,3 (1:10)	H ₂ SO ₄	120 ph	pH=3,0-3,5
Thuộc THPS	1,5 (1:4)	Granifin	60 ph	
Nâng kiềm	0,75	NaHCO ₃	3x15 ph	pH=4,5-4,7

Thuộc mimosa	2	Basyntan P	30 ph	
	10	Mimosa	120 ph	
	10	Mimosa	120 ph	
Hãm	0,5 (1:10)	HCOOH	30	pH=3,5-3,7
Rửa	300	Nước	10 ph	Đo pH, chất nước, vắt mề qua đêm, ép, bào, cân da bào

Bảng 2: Quy trình thí nghiệm thuộc kết hợp Mimosa - THPS

Công đoạn	%	Hóa chất	Thời gian	Ghi chú
A xít hóa	50	Nước		
Nâng kiềm	0,75	NaHCO ₃	3x15 ph	pH=4,5-4,7
Thuộc mimosa	2	Basyntan P	30 ph	
	10	Mimosa	120 ph	
	10	Mimosa	120 ph	
	0,9 (1:10)	HCOOH	20 ph	pH=3,0-3,5
Thuộc THPS	1,5 (1:4)	Granifin	90 ph	
Nâng kiềm	0,75	NaHCO ₃	3x15 ph	pH=3,8-4,0
Rửa	300	Nước	10 ph	Đo pH, chất nước, vắt mề qua đêm, ép, bào, cân da bào

Bảng 3: Quy trình thí nghiệm thuộc Mimosa

Công đoạn	%	Hóa chất	Thời gian	Ghi chú
A xít hóa	50	Nước		
	11	NaCl	10 ph	Be'=6-6,5
	0,7 (1:10)	HCOOH	20 ph	

	0,3 (1:10)	H ₂ SO ₄	120 ph	pH=3,8-4,0
Thuộc mimosa	2	Basyntan P	30 ph	
	10	Mimosa	120 ph	
	10	Mimosa	120 ph	
	0,9 (1:10)	HCOOH	20 ph	pH=3,0-3,5
Rửa	300	Nước	10 ph	Kiểm tra pH, chất nước, vắt mề qua đệm, ép, bào, cân da bào

Bảng 4: Quy trình thí nghiệm thuộc lại

Công đoạn	Hóa chất	%	°C	Thời gian	Ghi chú
Rửa	Nước	200	30	20 phút	Chất
Tiền ăn dầu	Nước	200	30		
	Dầu Corilene 339	1			
	Dầu Corilene 330	1		30 phút	
Thuộc lại	Polyphosphate	0.5		15 phút	
	Copolyme	3			
	Dầu Corilene 339	1		30 phút	pH=4.7
	Mimosa	5			
	Anionic phân tán	1			
	Phenolic syntan	10		45 phút	
	Mimosa	5			
	Phenolic/polyme syntan	5			
	Amphoteric trợ nhuộm	1		30 phút	
	Phẩm	3		90 phút	

Hãm	Nước	100	50		
	HCOOH	1		30 phút	pH=4.2; Chết
Rửa	Nước	100	50	10 phút	Chết
Ăn dầu	Nước	150	50		
	Dầu Corilene 339	6		60 phút	Không bắt dầu
	HCOOH	1		45 phút	pH=3.7; Chết
Rửa	Nước	200	20	10 phút	Chết

Đo nhiệt độ cơ của da

Nhiệt độ cơ (T_s) của da nghiệm và da đối chứng được xác định bằng cách sử dụng thiết bị đo 2 mẫu $\times 0,5\text{cm}^2$ từ các vị trí lấy mẫu chính thức, môi trường nóng với hỗn hợp tỷ lệ glycerol: nước = 3:1

Xác định tính chất cảm quan của da

Mặt da thí nghiệm và đối chứng được đánh giá độ mềm mại, đầy đặn, mịn hạt, nhẵn và nhuộm đồng đều bằng tay và kiểm tra trực quan. Ba thợ thuộc da có kinh nghiệm đánh giá da trên thang điểm từ 0-10 điểm cho mỗi mẫu, điểm cao chỉ tính chất tốt hơn.

Xác định tính chất cơ lý của da

Mẫu để kiểm tra tính chất cơ lý khác nhau từ da thí nghiệm và đối chứng được lấy theo TCVN, mẫu được ổn định ở nhiệt độ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) và độ ẩm tương đối ($65 \pm 2\%$) trong 48 giờ. Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt, độ bền mặt cắt, độ bền xé rách được đo theo quy trình tiêu chuẩn. Mỗi giá trị là trung bình của bốn mẫu (2 dọc theo xương sống, 2 trên xương sống).

Phân tích hóa học

Các phân tích hóa học của da như: tro toàn phần, độ ẩm, dầu và chất béo, các chất tan nước, chất da, tro không hòa tan và độ thuộc được thực hiện theo tiêu chuẩn đã được thực hiện trong ba lần cho mỗi mẫu và biểu thị giá trị trung bình.

Phân tích nước thải thí nghiệm và đối chứng

Các dung dịch thuộc thí nghiệm và đối chứng được thu thập, sàng lọc và phân tích nhu cầu oxy hóa học (COD), nhu cầu oxy sinh hóa (BOD_5), tổng chất rắn hòa tan (TDS) theo tiêu chuẩn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nhiệt độ co của da (Ts)

Thuộc kết hợp được thực hiện bằng cách sử dụng THPS-mimosa với lượng THPS 1,5%, lượng mimosa không đổi ở 20% và thay đổi thứ tự kết hợp. Mặc dù thuộc kết hợp mimosa và THPS thân thiện sinh thái nhưng cần xác định tính chất da thuộc, so sánh với da thuộc chrome. Ts của da chrome hơn 100°C. Các dữ liệu Ts cho các da thuộc kết hợp khác nhau được đưa ra trong Bảng 5.

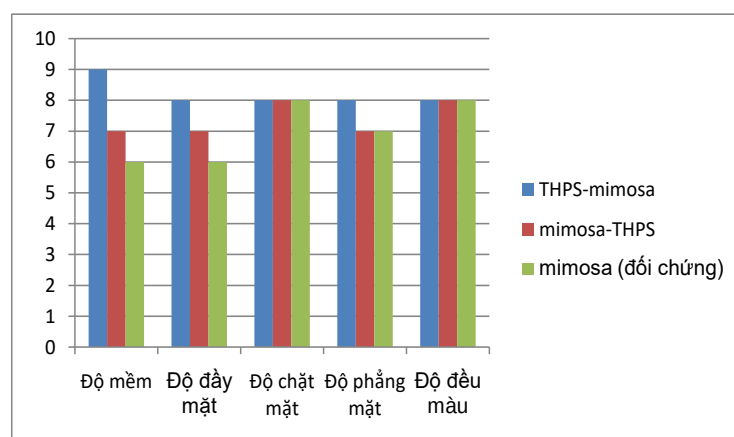
Sử dụng 1,5% THPS kết hợp với mimosa, nhiệt độ co Ts so với da đối chứng mimosa đã tăng hơn 10°C. Da thuộc kết hợp mimosa-THPS có nhiệt độ co 100°C so với 84°C của da đối chứng thuộc mimosa. Sự gia tăng hấp thu mimosa với hiện diện của THPS và tăng hấp thu mimosa có thể liên quan đến sự gia tăng nhiệt độ co của da thuộc mimosa.

Bảng 5: Nhiệt độ co (Ts) của da thí nghiệm và đối chứng

Mẫu da	Ts (°C)
Thuộc THPS-mimosa	95 ± 1,0
Thuộc mimosa-THPS	100 ± 1,0
Da thuộc mimosa (đối chứng)	82 ± 1,0

3.2. Tính chất cảm quan của da

Da mũ giấy thí nghiệm và đối chứng được đánh giá bằng tay và trực quan. Việc xếp hạng cho da được tính toán và đưa ra trong hình 1 cho thấy da mũ giấy THPS-mimosa mềm mại, dày dặn, phẳng và màu nhuộm đồng đều so với da đối chứng thuộc mimosa. Các tính chất cảm quan của da mũ giấy THPS- mimosa tốt hơn so với da mimosa-THPS.



Hình 1: Biểu đồ biểu diễn tính chất cảm quan của da

3.3. Tính chất cơ lý của da

Các kết quả thử nghiệm cơ lý được đưa ra trong bảng 6 và có thể so sánh đối với cả da thí nghiệm và đối chứng. Các tính chất như độ bền kéo đứt, độ dẫn dài, độ bền xé rách của da mimosa-THPS cao hơn so với da với da THPS- mimosa, trong khi độ bền mặt cắt của cả da mimosa-THPS và da THPS- mimosa tương đương. Các tính chất trên của da thí nghiệm đều tốt hơn da đối chứng.

Bảng 6: Tính chất cơ lý của da thí nghiệm và đối chứng

Mẫu da	Thuộc THPS-mimosa	Thuộc mimosa-THPS	Da thuộc mimosa (đối chứng)
Độ bền kéo đứt (kg/cm^2)	$23,0 \pm 1,0$	$22,0 \pm 1,5$	$21,0 \pm 1,0$
Độ dẫn dài (%)	$46 \pm 1,5$	$47 \pm 1,0$	$43 \pm 1,8$
Độ bền xé rách (kg/cm)	$42 \pm 1,0$	$45 \pm 1,0$	$40 \pm 1,0$
Độ bền mặt cắt (mm)	$10,0 \pm 1,5$	$11 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$

3.4. Tính chất hóa học của da

Các phân tích hóa học của da thí nghiệm và đối chứng được biểu thị trong bảng 7. Tuy nhiên, các chất hòa tan trong nước của da đối chứng cao hơn của da thí nghiệm (mimosa-THPS).

Bảng 7: Tính chất hóa học của da thí nghiệm và đối chứng

Mẫu da	Thuộc THPS-mimosa	Thuộc mimosa-THPS	Da thuộc mimosa (đối chứng)
Độ ẩm tương đối (%)	16,0	15,5	15,1
Lượng tro toàn phần (%)	2,45	2,40	2,65
Lượng tro không tan (%)	1,15	1,08	1,22
Chất béo hòa tan trong CH ₃ Cl	3,65	3,55	3,50
Chất hòa tan trong nước (%)	4,80	4,20	5,25
Thành phần da (%)	49,0	51,0	51,5
Tỷ lệ thuộc (%)	52,5	57,0	46,0

3.5. Phân tích nước thải

Nước thải thuộc da thí nghiệm và đối chứng có chứa hàm lượng chất hữu cơ, chất rắn hòa tan và không hòa tan tương đối cao. Các chỉ số COD, BOD₅, và TDS của nước thải thí nghiệm và đối chứng được xác định và được cho trong bảng 8. Trong đó các chỉ số của nước thải từ cả hai hệ thống thuộc da thí nghiệm đều thấp hơn so với đối chứng. Cải thiện chỉ số BOD₅ và TDS của nước thải từ các thí nghiệm thuộc da kết hợp THPS-mimosa có thể là do tăng khả năng hấp thụ mimosa (xem dữ liệu khả năng hấp thụ mimosa trong bảng 5).

Bảng 8: Chỉ số ô nhiễm nước thải thuộc da thí nghiệm và đối chứng

Mẫu nước	COD		BOD ₅		TDS	
	Chỉ số COD (mg/l)	Mức giảm COD (%)	Chỉ số BOD ₅ (mg/l)	Mức giảm BOD ₅ (%)	Chỉ số TDS (mg/l)	Mức giảm TDS (%)
Da thuộc mimosa (đối chứng)	122,500 ± 25,0	—	28,600 ± 3,00	—	95,20 ± 1,50	-
Thuộc THPS-mimosa	102,500 ± 26,5	16	15,400 ± 1,50	46	73,00 ± 1,50	23
Thuộc mimosa-THPS	95,600 ± 15,0	22	12,500 ± 4,00	56	60,60 ± 1,40	36

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã được thực hiện nhằm sản xuất da thuộc sinh thái mới, kết hợp mimosa và THPS. Quy trình thuộc với 20% mimosa, tiếp theo 1,5% THPS, da thuộc có nhiệt độ co $T_s=100^{\circ}\text{C}$, cao hơn 18°C so với da thuộc mimosa. Quy trình thuộc với 1,5% THPS, tiếp theo 20% mimosa, da thuộc có nhiệt độ co $T_s=95^{\circ}\text{C}$, cao hơn 13°C so với da thuộc mimosa. Khả năng hấp thu mimosa trong hệ thống thuộc kết hợp cao hơn khi chỉ thuộc mimosa. Các đặc tính cơ lý và hóa học của da thí nghiệm đều tương đương hoặc tốt hơn da đối chứng. Thuộc da sử dụng kết hợp mimosa và THPS là một lựa chọn thân thiện với môi trường và cung cấp da thuộc ổn định nhiệt, tính chất cảm quan tốt có khả năng thương mại trong ngành công nghiệp thuộc da.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D'Aquino, A., Barbani, N., D'Elia, G. *et al.* (2004), Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine: Development of semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather. *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 88, 47-55.
2. Madhan, B., Jayakumar, R., Muralidharan, C. *et al.* (2001), Improvements in Vegetable Tanning: Can acrylics be co-tanning Agents. *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 96, 120-126.
3. Fathima, N. N., Chandrabose, M., Aravindhan, R. *et al.* (2005), Iron phosphonium combination tanning: towards a win-win approach. *Ibid.*, 100, 73-281.
4. D'Aquino, A., D'Elia, G., Naviglio, G. *et al.* (2004), Synthetic organic tannage based on melamine resin and THPS: development of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather. *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 87, 189-197.
5. Collins, G. R., Jones, C. R., Talbot, R. E. *et al.* (2003), Tanning Leather. US Patent 6540790.
6. DasGupta, S. (1998), Tanning with tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulphate (THPS). In: 49th annual conference for tanners and leather technologists. *New Zealand Leather & Shoe Research Association*, 49, 129.

TECHNOLOGY OF MIMOSA AND THPS COMBINATION TANNING IS A METHOD OF TANNING ENVIRONMENTALLY FRIENDLY

Abstract: In this study refers to the technology of mimosa (tannin herb) and tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate (THPS) combining to non-chrome leather produce. The shrinkage temperature of the leather in two methods (mimosa-THPS and THPS-mimosa) is 100°C . The quantity of combined (20% and 1.5% mimosa THPS). The order change of additional mimosa and THPS showed marginal difference in thermal stability and mechanical properties of the leather. The characteristics of the leather indicates that

the leather tanned by the mimosa -THPS combine with better organoleptic properties and mechanical strength. The combination tanning significantly reduces total dissolved solids in the effluent. Technology of mimosa and THPS combination tanning is being studied in the framework of KC07.16/11-15 and presented in this paper is a method of tanning environmentally friendly.

Keywords: *Chemical Oxygen Demand (COD); Biological Oxygen Demand (BOD); Total Dissolved Solids (TDS)*

TRÍCH CHỌN COLLOCATION TIẾNG VIỆT TỪ KHO NGỮ LIỆU VĂN BẢN

Đỗ Thị Ngọc Quỳnh¹

Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

Tóm tắt: Collocation đóng vai trò quan trọng trong các ứng dụng xử lý ngôn ngữ tự nhiên cũng như biên soạn từ điển. Tuy nhiên, ở Việt Nam hiện nay, nghiên cứu về collocation là một lĩnh vực khá mới mẻ. Bài báo này tập trung vào nghiên cứu một số phương pháp trích chọn collocations nhằm tìm ra mô hình hiệu quả cho việc trích chọn collocations trong tiếng Việt. Các phương pháp được nêu ra bao gồm một số phương pháp thống kê cổ điển thường được sử dụng như: frequency, t-test, chi-square, mutual information, đồng thời đề xuất một số phương pháp tổng hợp nhằm tăng độ chính xác của quá trình trích chọn. Không chỉ dừng lại ở các phương pháp, chúng tôi cũng tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của việc tiền xử lý dữ liệu lên độ chính xác của chương trình trích chọn. Dữ liệu thử nghiệm bao gồm cả dữ liệu thô, chưa qua xử lý, dữ liệu đã được qua một bộ gán nhãn từ loại và dữ liệu đã được phân tích cú pháp. Thông qua việc chạy các chương trình với đầu vào dữ liệu khác nhau, so sánh độ chính xác của các phương pháp, chúng tôi đề xuất mô hình trích chọn hiệu quả cho tiếng Việt sử dụng độ đo ngôn ngữ.

Từ khóa: collocation, t-test, chi-square, mutual information, độ đo ngôn ngữ, cụm từ cố định.

1. GIỚI THIỆU

Collocations được hiểu là một thể hiện của hai hoặc nhiều từ tương ứng với một cách nói thông thường. Chúng cũng được biết đến như là một lớp của các nhóm từ nằm giữa thành ngữ và sự kết hợp từ tự do [4]. Tuy nhiên, rất khó để có thể phân định rạch ròi giữa một cụm từ và một collocation. Thành ngữ và cụm từ thể hiện trong ngôn ngữ không chỉ về mặt ngữ pháp, đặc biệt, nghĩa của chúng không phải là sự kết hợp nghĩa của từng thành phần, không thể đoán ý nghĩa của một thành ngữ từ nó chứa. Hơn nữa, nghĩa của thành ngữ thường mạnh hơn nghĩa của cụm từ không phải là thành ngữ.

¹ Nhận bài ngày 10.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.

Liên hệ tác giả: Đỗ Thị Ngọc Quỳnh; Email: dtnquynh@daihocthudo.edu.vn

Đã có nhiều nghiên cứu về collocation được tiến hành bằng tiếng Anh nhưng chưa có định nghĩa tiêu chuẩn về collocation, bởi điều này phụ thuộc vào quan điểm và mục đích của các nhà nghiên cứu.

Trong bài báo này, chúng tôi chấp nhận định nghĩa: collocation là một sự kết hợp các từ thường xuất hiện cùng nhau trong phạm vi bình thường trong văn bản, vị trí và ngữ pháp tương đối cố định.

Collocations có ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực ngôn ngữ [2, 21, 23], biên soạn từ điển [11] cũng như vấn đề xử lý ngôn ngữ tự nhiên [4, 16, 18, 25, 27]. Do đó, việc khai thác các collocations được lựa chọn trong mỗi ngôn ngữ là thực sự cần thiết, nó giúp cải thiện tính chính xác và tính chất của việc áp dụng xử lý ngôn ngữ tự nhiên, cũng như giúp việc tìm hiểu một ngôn ngữ mới dễ dàng hơn. Ngoài ra, việc biên dịch collocation cải thiện chất lượng của dịch máy. Các kiến thức về collocations có thể cải thiện hiệu suất của hệ thống tìm kiếm thông tin. Phương pháp thống kê đã cho thấy một sự hiện diện đáng chú ý trong khai thác collocation. Đo tần số được sử dụng để xác định một loại cụ thể của collocations. Thông tin tương hỗ đã được sử dụng để trích xuất các cặp từ có xu hướng xảy ra trong một cửa sổ kích thước cố định (thường là 5 từ), trong đó có chiết xuất từ có thể không liên quan trực tiếp. Việc sử dụng của t-test để tìm những từ có sự xuất hiện các mô hình hợp tác tốt nhất trong phân biệt giữa hai từ đã được đề xuất trước đây. Người ta cũng áp dụng tỷ lệ khả năng thử nghiệm để khai phá collocation.

2. CÁC NGHIÊN CỨU LIÊN QUAN

Một ví dụ điển hình của collocation là ví dụ của Halliday: *strong vs. powerful tea* ([10] Halliday 1966: P150). Đó là một quy ước trong tiếng Anh để nói *strong tea* chứ không phải *powerful tea*, mặc dù bất kỳ người nói tiếng Anh cũng sẽ hiểu. Sự kết hợp của từ mà không theo một quy tắc ngữ pháp hoặc ngữ nghĩa là định nghĩa của collocations. Do đó, sắp xếp từ có thể được hiểu như là một sự kết hợp của các từ mà không tuân theo một quy tắc ngữ pháp hoặc ngữ nghĩa ở tất cả các văn bản. Theo một số quan điểm, collocations cố định và không linh hoạt. Nghĩa của collocation không thường được suy ra từ nghĩa của các từ thành các phần và thay thế một từ với một từ đồng nghĩa hoàn toàn có thể thay đổi ý nghĩa của collocation.

Collocations cũng được hiểu như là sự kết hợp ngữ dụng mang phong cách riêng của các đơn vị từ vựng: *heavy rain, light breeze, great difficulty, grow steadily, meet requirement, reach consensus, pay attention, ask a question*. Không giống như các thành ngữ (*kick the bucket, lend a hand, pull someone's leg*), ý nghĩa của chúng là khá minh bạch và dễ dàng để giải mã. Khác với các từ hay gặp thường xuyên, (*big house, cultural*

activity; read a book) collocations thành ngữ được đánh giá mang phong cách riêng (Mel'cuk năm 2003).

Như đã được chỉ ra bởi nhiều nhà nghiên cứu (Cruse, 1986; Benson, 1990; McKeown and Radev, 2000), collocations không thể được mô tả bằng các quy tắc chung về cú pháp và ngữ nghĩa. Chúng là cứng nhắc và không thể đoán trước và do đó cần phải được ghi nhớ. Chúng tạo thành cái gọi là bán thành phẩm của ngôn ngữ (Hausmann, 1985) hay những hòn đảo của độ tin cậy (Lewis, 2000) mà trên đó các người nói xây dựng các lời phát biểu của họ.

Trong bài báo đầu tiên về logic mờ, Raj Kishor Bisht và HSDhami [3] cho thấy một cách để kiểm tra khả năng liệu một sự kết hợp từ có thể được coi như sắp xếp từ theo collocations hay không. Fuzzy logic cho phép sự hình thành của một mô hình dựa trên logic bằng cách sử dụng các lý do đằng sau các phương pháp hiện có. Các mô hình có sự đơn giản dựa trên logic và thực hiện tốt hơn so với các mô hình thống kê hiện có.

Trong nghiên cứu về collocation, tiếng Đức là ngôn ngữ được nghiên cứu nhiều thứ hai. Đầu tiên là nghiên cứu của Breidt (1993) và gần đây hơn, Krenn và Evert (Krenn và Evert năm 2001; Evert và Krenn, 2001 Evert năm 2004). Breidt sử dụng MI và t-score sau đó so sánh các kết quả khi thay đổi các thông số khác nhau, chẳng hạn như kích thước cửa sổ, sự hiện diện so với sự vắng mặt của lemmatization, kích thước văn bản và sự hiện diện so với sự vắng mặt của POS và thông tin cú pháp. Sau đó, Krenn và Evert (2001) sử dụng một đoạn chunk-er tiếng Đức để trích xuất các cặp cú pháp như PNV. Công việc của họ là thiết lập các cơ sở của phương pháp chính thức và hệ thống giá trong khai thác collocation. Zinsmeister và Heid (2003, 2004) tập trung vào việc kết hợp NV và ANV xác định bằng cách sử dụng một phân tích cú pháp ngẫu nhiên.

Ngoài ra còn có một số phương pháp để trích xuất các nghiên cứu sắp xếp từ các ngôn ngữ khác. So với hơn 20 năm trước đây, lĩnh vực xử lý ngôn ngữ tự nhiên đã đạt được nhiều thành tích (như ghi nhãn, phát hiện chủ đề, hoặc các thông tin phục hồi...). Tuy nhiên, hầu hết trong số này đã được thực hiện cho các ngôn ngữ phương Tây và giá trị của chúng bị mất khi áp dụng cho các ngôn ngữ khác. Chỉ gần đây, các nhà nghiên cứu Việt Nam chú ý ngôn ngữ học và các loại tiêu chuẩn Việt Nam. Các điều khoản kho dữ liệu cần thiết không được xây dựng trong một tiêu chuẩn nhất định và cho đến nay hầu như không có các tài liệu được phổ biến. Đó là khó khăn cho những người không chuyên tìm hiểu hoặc nghiên cứu trong lĩnh vực này.

Trong tài liệu [26] (về phát hiện đề án phân loại và các tài liệu web trong tiếng Việt), tác giả đã cho nhãn hiệu dựa trên N-gram thử nghiệm để trích xuất các cụm từ có ý nghĩa (collocation) từ n-gram trên cơ sở các số liệu thống kê thử nghiệm. Bài viết này cung cấp

một vài phương pháp thống kê để xác định sắp xếp từ, chẳng hạn như các thông tin tương hỗ, giả thuyết thử nghiệm kỹ thuật (công nghệ thử nghiệm giả thuyết), giả thuyết Null (null hypothesis) vào các thử nghiệm độc lập của n-gram và để kiểm tra tính hợp lệ của lý thuyết ... Trong đó, tác giả đã sử dụng phương pháp thử nghiệm giả thuyết cho n-gram ($n \leq 2$), dựa trên khi Chi-Square để tìm ra collocation. Giá trị Chi-Square được tính toán từ một tập dữ liệu lớn (dữ liệu Vnexpress (199MB) và Wikipedia (270MB) trong khoảng 200 thể loại) và được dựa trên một giá trị ngưỡng để xác định collocation (mà tác giả gọi là coloThreshold).

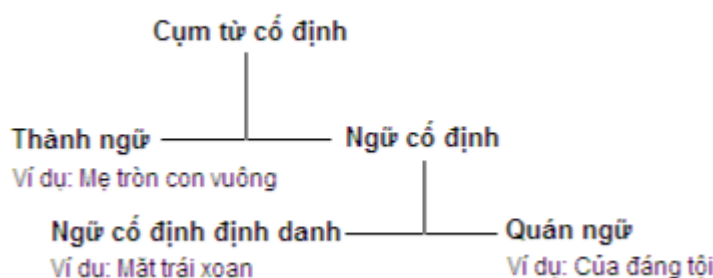
3. PHƯƠNG PHÁP ĐỀ XUẤT CHO TRÍCH CHỌN COLLOCATION TRONG TIẾNG VIỆT

3.1. Khái niệm Collocation trong tiếng Việt

Giống như các ngôn ngữ khác, có rất nhiều collocation tồn tại trong tiếng Việt. Ví dụ như chúng ta nói *rửa rau* để diễn tả hành động làm sạch rau quả trước khi nấu, nhưng chúng ta không thể dùng *rửa gạo* với nghĩa tương tự mà phải nói là *vo gạo*.

Theo như cách dịch trong các cuốn từ điển Anh – Việt, Collocation nghĩa là “sự sắp xếp vào một chỗ, sự sắp đặt theo thứ tự”. Trong lĩnh vực ngôn ngữ, collocation có thể hiểu nôm na là “(cách) dùng từ, (cách) kết hợp từ”. Tiếng Việt có một khái niệm rất gần với ý nghĩa của từ collocation, đó chính là cụm từ cố định. Cụm từ cố định là đơn vị do một số từ hợp lại, tồn tại với tư cách một đơn vị có sẵn như từ, có thành tố cấu tạo và ngữ nghĩa cũng ổn định như từ [31]. Nghĩa của cụm từ cố định được xây dựng và tổ chức theo lối tổ chức nghĩa của cụm từ và nói chung là mang tính hình tượng. Chính vì vậy, nếu chỉ căn cứ vào bề mặt, vào nghĩa của từng thành tố cấu tạo thì nói chung là không thể hiểu được đích thực của toàn cụm từ. Ví dụ: *anh hùng rom*, *đồng không mông quạnh*, *tiếng bắc tiếng chi*... Thêm nữa, cụm từ cố định có ý nghĩa như một chỉnh thể tương ứng với một chỉnh thể cấu trúc vật chất của nó. Có nghĩa là nó có tính thành ngữ rất cao, ví dụ, chỉnh thể ý nghĩa của cụm từ cố định: *rán sành ra mỡ*, *ăn mày đòi xôi gấc*, *say như điếu đổ*... có tính thành ngữ cao đến mức tối đa. Cụm từ cố định cần được phân biệt với những đơn vị lân cận, để làm lẫn với chúng, là từ ghép và cụm từ tự do.

Nếu tạm thời chấp nhận tên gọi mà chưa xác định ngay nội dung khái niệm của chúng, thì có thể tóm tắt một trong những bức tranh phân loại cụm từ cố định tiếng Việt như sau [29]:



Hình 3.1: Phân loại cụm từ cố định Tiếng Việt.

Việc phân loại các cụm từ cố định tiếng Việt trên đây không phải là đã vạch ra những ranh giới tuyệt đối giữa các loại và không phải các đơn vị trong mỗi loại đều thể hiện những thuộc tính thuần khiết của loại. Có những đơn vị trung gian được cấu tạo theo lối thành ngữ nhưng tính tự do, kém ổn định vẫn còn rõ nét. Có những đơn vị đã đạt được tính thành ngữ khá cao nhưng tính bền chắc, tính chính thể về cấu trúc lại kém ổn định. Nghĩa là số thành tố cấu tạo nên chúng có thể còn tăng hay giảm được một cách tùy nghĩa.

3.2. Mô hình trích chọn cho Collocation tiếng Việt

3.2.1. Mô hình đề xuất

Do cả 4 phương pháp theo phương pháp thống kê cổ điển (frequency, t-test, chi-square, mutual information) đều nhận đầu vào là tập các bigram và thông tin về tần suất xuất hiện của chúng, chúng tôi chia quá trình trích chọn collocations dựa trên các phương pháp thống kê làm 3 bước chính:

Bước 1: Trích chọn bigram;

Bước 2: Chạy thử nghiệm trên các mô hình;

Bước 3: Đánh giá kết quả thu được.

3.2.2. Trích chọn bi-grams

Mô hình trích chọn bigrams cho bộ dữ liệu đã được tách từ

Với đầu vào là một file văn bản đơn thuần, chương trình sinh các bigram thỏa mãn hai điều kiện sau:

- Hai từ tạo thành bigram phải nằm trong cùng 1 câu và có khoảng cách giữa chúng không quá *window_size* từ nhất định.
- Hai từ tạo thành bigram phải không được là một trong số các từ: {là, hả, hử, à, ừ, và, không, rất, sẽ, đã, rồi, được, đây, đó, nay, này, kia, sao, tại, ở, về, thì, rằng, để,

nhieu, ít, chỉ, với, bằng, của, cho, các, có, vẫn, những, lại, mà, kia, quá, một, cũng, như, đây, đấy, đó, sau, khi, một, trong, cả, tới, từ, đến, bị}

Vì các từ tạo thành collocation có quan hệ với nhau nên ta giới hạn hai từ tạo thành bigram phải nằm trong cùng một cửa sổ có độ lớn *window_size* từ. Các nghiên cứu về collocations trong tiếng Anh cho thấy, độ lớn cửa sổ thích hợp nhất cho hai từ tạo thành bigram là 5 từ. Tiếng Việt đã có một số nghiên cứu được tiến hành nhằm tìm ra độ lớn cửa sổ thích hợp nhất. Trong phạm vi của luận văn này, chúng tôi sử dụng độ lớn cửa sổ =1.

Mô hình trích chọn bigrams cho bộ dữ liệu đã được gán nhãn

Một số nghiên cứu cho tiếng Đức[15, 28] hay nghiên cứu cho tiếng Anh của Justeson và Katz[27] đã khẳng định việc trích chọn các collocations theo các mẫu cho trước sẽ đem lại hiệu quả cao hơn. Do đó, chúng tôi tiến hành thử nghiệm phương pháp này cho tiếng Việt, với các mẫu trích chọn có dạng: VN, VA, NA và NN. Trong đó N là danh từ, A là tính từ, V là động từ. Chúng tôi trích chọn các bigram dựa trên mẫu nên độ lớn cửa sổ không cần giới hạn trong bước này. Giả sử một bigram có cấu trúc dạng w_1w_2 ; khi đó, w_1w_2 là kết quả sau khi chạy chương trình khi và chỉ khi nó thỏa mãn 2 điều kiện sau:

- w_1 là một động từ hoặc 1 danh từ
- w_2 là một danh từ hoặc tính từ xuất hiện đầu tiên sau w_1 trong cùng một cụm danh từ (tương ứng với w_1 là danh từ) hoặc động từ (tương ứng với w_1 là động từ) và không có động từ nào xen ngang giữa w_1 và w_2 .

3.3. Phương pháp kết hợp sử dụng độ đo ngôn ngữ

3.3.1. Trích chọn bigram

Với mục đích của chương trình chiết xuất collocations là cụm danh từ, cụm động từ, và sự phức tạp, thời gian chạy là khá lớn. Trong giới hạn của bài báo này, chúng tôi chỉ tập trung lựa chọn các collocation có thể trích xuất như N + A hoặc N + N hoặc V + A hoặc V + N. Dữ liệu đầu vào đã được phân tích cú pháp, sau đó đi qua một chương trình được phát triển bởi chúng tôi để lọc ra các cụm danh từ/ động từ. Cụm danh từ / động từ sẽ được sắp xếp theo tần suất xuất hiện của danh từ và động từ chính.

Ví dụ, động từ CÓ (xuất hiện 120 lần trong cụm từ): CÓ khả_năng (40 lần), CÓ chức_vụ (20 lần), CÓ thẩm_quyền (30 lần) ... là những trường hợp có thể có với động từ CÓ trong dấu ngoặc đơn là tần số xuất hiện.

Quá trình này chiết xuất sắp xếp từ từ bigrams dựa trên hai giả định:

- Hai từ phải xuất hiện cùng nhau nhiều lần, trên bình thường trong văn bản.
- Từ phải thuộc cùng một cụm danh từ/ động từ.

Dựa trên hai giả định, chương trình thực hiện các bước lọc dựa trên thống kê để trích xuất bigram mà có thể là các collocations. Kết thúc giai đoạn đầu tiên, chúng tôi sẽ có được một danh sách các nhóm bigram là động từ và danh từ chính.

Chương trình đọc dữ liệu từ tập tin văn bản nhập vào các câu đã được dán nhãn và phân tích cú pháp. Bigram được thực hiện bước này theo sự lựa chọn ww_i và phải đáp ứng hai điều kiện:

- w là danh từ / động từ trong cụm danh từ/động từ.
- w_i là một danh từ hoặc tính từ ngay sau w và không có bất kỳ sự gián đoạn nào.

Bigram là kết quả của chương trình sẽ được lưu trữ như một từ điển với thông tin và tần số của danh từ/ động từ của cụm từ. Trong chương này, chúng tôi sẽ ký hiệu $freq_i$ là tần số của ww_i . Bảng 3.1 minh họa một số của tần số bigram cùng với thông tin về danh từ/động từ của cụm từ.

Bảng 3.1: Một số bigrams và thông tin về vị trí và tần số xuất hiện

bigram	Động từ chính	frequency
sinh_viên giỏi	sinh_viên	66
phát_sóng chương_trình	phát_sóng	32
trợ_cấp thôi_việc	trợ_cấp	24
năm gần	năm	18
bao_gồm nước	bao_gồm	16
bao_gồm vùng	bao_gồm	16
hưởng lương	hưởng	16
ký hợp_đồng	ký	16
phát 01h	phát	16
phát ngày	phát	16
phát sáng	phát	16
phát thời_lượng	phát	16
phát_sóng châu	phát_sóng	16
phát_sóng khu_vực	phát_sóng	16
phát_sóng vệ_tinh	phát_sóng	16
phủ_sóng châu	phủ_sóng	16
phủ_sóng khu_vực	phủ_sóng	16
sống lâu	sống	16
tham_khảo sau	tham_khảo	16
tham_khảo thông tin	tham_khảo	16

3.3.2. Độ đo ngôn ngữ

Giai đoạn này liên quan đến nghiên cứu của Joachim Wermter và Udo Hahn [1]. Tính chất non- or limited modifiability của collocation cùng với thông tin từ vựng thêm vào (như supplements) là thuộc tính ngôn ngữ mà chúng tôi dựa vào để xây dựng độ đo collocativity. Ngầm giả định rằng một PNV triple là ít thay đổi (và do đó nhiều khả năng là một collocation) nếu nó có một supplement đặc trưng hơn so với những bổ nghĩa khác. Giả định này có thể biểu diễn theo cách sau: Cho n số lượng những supplements khác nhau của một PNV triple (PNV_{triple}). Xác suất P của một supplement, $Supp_k$, $k = [1, n]$ được mô tả bằng số lần xuất hiện của nó trên tổng số lần xuất hiện của tất cả các supplement:

$$\mathcal{P}(PNV_{triple, Supp_k}) = \frac{f(PNV_{triple, Supp_k})}{\sum_{i=1}^n f(PNV_{triple, Supp_i})} \quad (1)$$

$$\text{with } \sum_{i=1}^n f(PNV_{triple, Supp_i}) = f(PNV_{triple}).^5$$

MOD modifiability của một PNV triple có thể được mô tả bằng bổ sung có thể xảy ra nhất của nó:

$$\mathcal{MOD}(PNV_{triple}) := \arg \max \mathcal{P}(PNV_{triple, Supp_k}), k = [1, n] \quad (2)$$

Tần số tương đối cụ thể PNV triple (t là số lượng của các loại ứng cử viên):

$$\mathcal{P}(PNV_{triple}) := \frac{f(PNV_{triple})}{\sum_{j=1}^t f(PNV_{triple_j})} \quad (3)$$

Sau đó, chúng tôi sẽ kết hợp nó như là một yếu tố thứ hai để tính chỉ số COLL:

$$\mathcal{COLL}(PNV_{triple}) := \mathcal{MOD}(PNV_{triple}) \times \mathcal{P}(PNV_{triple}) \quad (4)$$

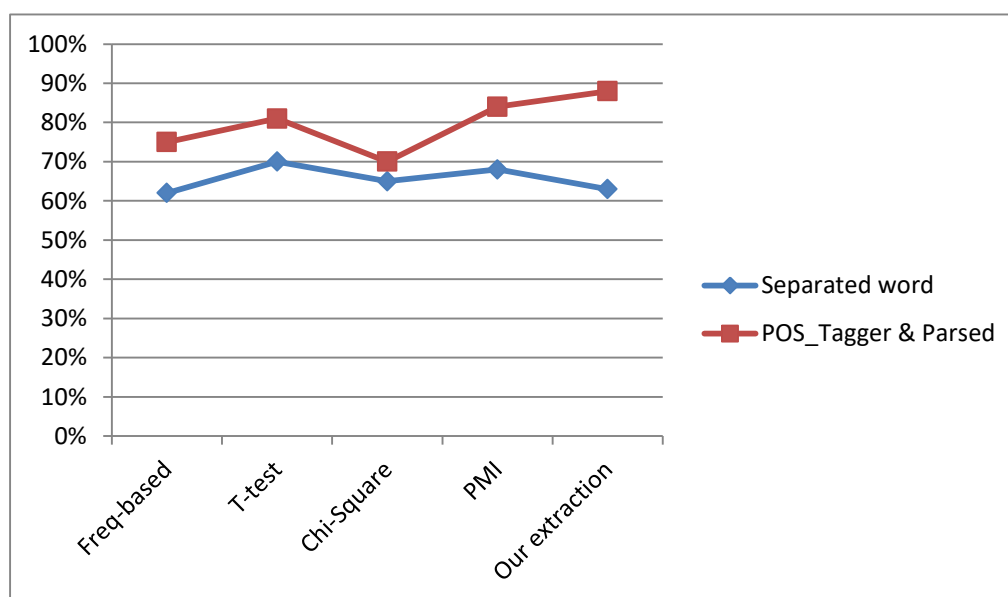
Dựa vào chỉ số COLL, chúng ta sẽ có những ứng viên tốt nhất.

4. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

Phương pháp kiểm thử chủ yếu trong các nghiên cứu về collocations đến thời điểm này [19, 26,] vẫn là phương pháp thủ công. Do vậy, trong giới hạn của bài báo này, chúng tôi cũng áp dụng phương pháp kiểm thử bằng tay để đánh giá độ chính xác của chương trình trích chọn. Với mỗi tập kết quả, chúng tôi lấy ra 500 kết quả đầu tiên. Từ 500 kết quả đó, chúng tôi cho sinh ngẫu nhiên 200 kết quả. 200 kết quả thu được từ quá trình sinh ngẫu nhiên này sẽ được đánh giá bằng tay từ đó dùng để đánh giá độ chính xác của chương trình.

Bảng 4.1: Đánh giá độ chính xác của các phương pháp trên 2 bộ dữ liệu

Method	The data has extracted word only	The data has been parsed
Freq-based	62%	75%
T-test	70%	81%
Chi-square	65%	70%
PMI	68%	84%
Our extraction	63%	88%



Hình 4.1: Biểu đồ thể hiện độ chính xác của các phương pháp trên 2 bộ dữ liệu

Có thể thấy rằng, phương pháp chúng tôi đề xuất khác thích hợp cho việc trích chọn collocation trong tiếng Việt. Kết quả thu được qua cả hai giai đoạn đều khá tốt. Bảng sau là kết quả một số bigram được trích chọn sau giai đoạn 2:

Bảng 4.2: Kết quả một số bigram được trích chọn sau giai đoạn 2

$w_1 w_2$	Collocation	T-Test	PMI
Chịu trách_nhiệm	42.19207	265870	6
Tạo điều_kiện	30.97935	89095	5
Nội_dung phong_phú	29.68824	1580157	0
Hoàn_thành nhiệm_vụ	24.54164	794392	5
Tóc bạc	16.69102	1013424	9
Khắc_phục hậu_quả	15.25679	1218850	7
Mừng thọ	14.80863	443097	8
Chiếm_đoạt tài_sản	14.11181	889301	7
Một_cách nghiêm_túc	6.946184	127054	0
Chúc_thọ ông	6.488518	29793	5

5. KẾT LUẬN

Về mặt lý thuyết, trong giới hạn của bài báo, chúng tôi đã tìm hiểu các khái niệm và kỹ thuật chung áp dụng cho trích chọn collocations. Từ đó, chúng tôi đưa ra cơ sở lý thuyết liên quan đến collocations cho tiếng Việt: định nghĩa, đặc trưng, phân loại và ứng dụng. Dựa trên cơ sở lý thuyết đó, chúng tôi xây dựng các phương pháp trích chọn, nghiên cứu tác động của việc tiền xử lý văn bản lên chương trình trích chọn, tìm ra độ lớn cửa sổ, thao tác tiền xử lý văn bản phù hợp cho chương trình trích chọn, đồng thời đề xuất một số phương pháp kết hợp nhằm tăng độ chính xác.

Về mặt thực nghiệm, chúng tôi đã xây dựng hệ thống trích chọn collocations dựa trên tất cả các phương pháp đã trình bày, tiến hành chạy thực nghiệm và đánh giá độ chính xác của các phương pháp, từ đó tìm ra, đề xuất, xây dựng mô hình hiệu quả cho trích chọn collocation trong tiếng Việt sử dụng độ đo ngôn ngữ. Mô hình trích chọn collocation là

cụm danh từ và động đạt được độ chính xác khá cao (88%, độ chính xác cao nhất đối với dữ liệu đã được gán nhãn so với các phương pháp thống kê khác), hoàn toàn có thể mở rộng để trở thành một hệ thống trích chọn collocations hiệu quả cho tiếng Việt.

Trong thời gian tới, chúng tôi dự định sẽ tiếp tục nghiên cứu sâu hơn việc vận dụng các thông tin cú pháp vào chương trình trích chọn, mở rộng phương pháp trích chọn collocations là cụm danh từ, động từ để có thể trích chọn các loại collocations còn lại; đồng thời, nghiên cứu ứng dụng từ điển collocation vào các ứng dụng xử lý ngôn ngữ tự nhiên (như dịch máy, sinh ngôn ngữ...).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Joachim Wermter and Udo Hahn, *Collocation extraction based on Modifiability statistics*.
2. Benson & Morton (1989), "The structure of the collocational dictionary", In *International Journal of Lexicography* 2, pp.1-14.
3. Raj Kishor Bisht, H.S.Dhami, *The Application of Fuzzy logic to collocation extraction*.
4. Caroll J.,Minnen G., Pearse D., Canning Y., Delvin S. and Tait J. (1999), "Simplifying text for language-impaired readers", In *preceedings of 9th Conference of European Chapter of the ACL (EACL '99)*, Bergen, Norway, June.
5. Choueka, Yaacov, Fraenkel, Aviezri S., Klein, S.T.. (1988), "Compression of Concordances in Full-Text Retrieval Systems" (ed.) *Proc. SIGIR*, pp.597-612.
6. Church, K. and Hanks, P. (1989), Word association norms, mutual information, and lexicography. In *Proceedings of the 27th annual meeting on Association for Computational Linguistics*, pp.76-83.
7. Firth J. R. A synopsis of linguistic theory 1930-1955, In *Studies in Linguistic Analysis*, pp.1-32. Oxford: Philological society.
8. Cowie, A. P (1981), "The treatment of collocations and idioms in learners' dictionaries". In *Applied Linguistics, Vol.II, No. 3*, pp.223-235.
9. Cruse, D.A *Lexical semantics* (1991), *Cambridge University Press*.
10. Halliday, M. (1966), Patterns in words. *The Listener, Vol. LXXV*, no. 1920: pp.53-55.
11. Adam Kilgarriff and David Tugwell. WORD SKETCH: Extraction and Display of Significant Collocations for Lexicography. *Proc.ACL workshop on COLLOCATION: Computational Extraction, Analysis and Exploitation*. Toulouse, July, pp.32-38.
12. Darren Pearce (2001), Using conceptual similarity for collocation extraction. In *Proc. of the 4th UK Special Interest Group for Computational Linguistics (CLUK4)*.
13. Dekang Lin. Extracting Collocations from Text Corpora. In *First Workshop on Computational Terminology*, pp.57-63, Montreal.
14. Deking Lin (1998c), Using Collocation Statistics in Information Extraction. In *Proceedings of the 7th Message Understanding Conference*.

15. Elisabeth Breidt. Extraction of V-N-Collocations from Text Corpora: A feasibility Study for German. In *Proceedings of the Workshop on Very Large Corpora: Academic and Industrial Perspectives*, Ohio State University, Columbus, OH, pp.74-83.
16. Eric Gaussier, David A. Hull, Salah Ait-Mokhatar. Term Alignment in Use: Machine-Aided Human Translation. In *J. Veronis (Ed.), Parallel Text Processing Alignment and Use of Translation Corpora*. Kluwer Academic Publishers.
17. Frank Smadja and Kathleen McKeown (1994), Translating Collocations for Use in Bilingual Lexicons. In *Proceedings of a Workshop about Human Language Technology held at Plainsboro, New Jerrey, USA*, March 8-11.
18. Frank Smadja (1993), Retrieving Collocations from text: Xtract. In *Computational Linguistics*, Vol 19, pp.143-177.
19. Justeson, John S., and Slava M. Katz (1995), Technical terminology: some linguistic properties and an algorithm for identification in text. In *Natural Language Engineering*, 1:9-27 Cambridge University Press.
20. Gitsaky C.Daigaku N. and Tailor R. (2000), English collocations and their place in the EFL. In *Iranian Journal of Applied Linguistics*, 6, pp.137-169.
21. Wan Yin Li, Qin Lu, James Liu. TCtract-A Collocation Extraction Approach for Noun Phrases Using Shallow Parsing Rules and Statistic Models. In *20th Pacific Asia Conference on Language, Information and Computation (PACLIC_i06)*, Wuhan, China, November 1-3, 2006, p. 109- 116.
22. Howarth P. and Nesi H (1996), The teaching of collocations in EAP. *Technical report University of Leeds*, June.
23. Sasa Petrovic. (2007), Collocation Extraction measures for text mining applications. *Diploma Thesis* num. 1693.
24. Janyce Wiebe and Theresa Wilson and Matthew Bell. Identifying Collocation for Recognizing Opinions. In *Proceedings of the ACL-01 Workshop on Collocations: Computational luận văn Extraction, Analysis, and Exploitation*, pp.24-31.
25. Nguyen Cam Tu (2008), *Hidden topic discovery toward classification and clustering in Vietnamese web documents*, Master Thesis in College of Technology, Viet Nam National University.
26. Johannes Matiassek and Marco Baroni. Exploiting long distance collocational relations in predictive typing. In *project FASTY (IST-2000-25420)*.
27. Johannes Violeta Seretan, Eric Wehrli (2006), Accurate Collocation Extraction Using a Multilingual Parser. In *Proceedings of the Workshop on Multilingual Language Resources and Interoperability*, Sydney, Australia, pp.40-49.
28. Hoàng Thị Châu (1970), “Vài nhận xét về quá trình tiêu chuẩn hoá tiếng Việt thể hiện qua cách dùng từ địa phương trong sách vở, báo chí trước và sau Cách mạng Tháng Tám”, *Tạp chí Ngôn ngữ*, số 4, <http://www.ngonngu.net>.
29. Christopher D. Manning, Hinrich Schutze (1999), *Foundations of statistical natural language processing* Part 2.

30. Mai Ngọc Chừ, Vu Đức Nghiệu & Hoàng Trọng Phiên (1997), *Cơ sở ngôn ngữ học và tiếng Việt*. Nxb Giáo dục, Hà Nội.

EXTRACTING OF VIETNAMESE COLLOCATION FROM TEXT CORPORA

Abstract: Collocations have wide application in the fields of languages, compiled a dictionary as well as the problem of natural language processing. Therefore, the extraction of collocations in each language is really necessary, to improve the accuracy and the nature of the application of natural language processing, as well as help to learn a new language easier. However, in Vietnam, the study of collocation is quite a new field. This paper focused on researching some method of extracting collocations methods to find efficient model for the Vietnamese collocations extraction. The mentioned methods were based on some classic statistical methods commonly used such as frequency, t-test, chi-square, mutual information... We also suggested some general method using linguistic measure to increase the accuracy of the process of extraction. Input data included the data has been through a POS-tagging and data has been parsed. By running the program with different methods and combination of multiple methods together, comparing the accuracy of the method, we draw out the efficient method of extracting of Vietnamese Collocation from Text Corpora.

Keywords: collocation, t-test, chi-square, mutual information.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU CATOT COMPOSIT $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}_s$ ỨNG DỤNG CHO PIN ION LITI

Tạ Anh Tấn^{1(*)}, Đặng Trần Chiến², Lê Huy Sơn¹

¹ Trường Đại học Thủ Đô Hà Nội

² Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường

Tóm tắt. Vật liệu LiMn_2O_4 đang là đối tượng được quan tâm hiện nay trong lĩnh vực nghiên cứu chế tạo điện cực catốt trong pin ion lithi bởi khả năng trao đổi và tích thoát nhanh đối với ion Li^+ đặc biệt khi được chế tạo dưới dạng kích thước nanô mét. Vật liệu điện cực catốt nanô composit $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ đã được nghiên cứu chế tạo trên cơ sở vật liệu LiMn_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Trong đó, CNTs đóng vai trò làm tăng tính dẫn và khả năng trao đổi các ion của điện cực. Các đặc tính cấu trúc, hình thái học được khảo sát bằng kỹ thuật phân tích phổ nhiễu xạ tia X và ảnh FE-SEM. Các đặc trưng điện hóa được nghiên cứu trên hệ điện hóa AutoLab PSG 30. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra cho thấy cả dung lượng cũng như điện thế phóng nạp của điện cực composit $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ được cải thiện đáng kể so với điện cực LiMn_2O_4 .

Từ khóa: Pin ion lithi, Vật liệu điện cực catốt, LiMn_2O_4 , CNTs.

1. GIỚI THIỆU

Trong thời gian gần đây, vật liệu LiMn_2O_4 được quan tâm nhiều trong lĩnh vực chế tạo các loại pin ion lithi nạp lại được. Nhiều công trình nghiên cứu chỉ ra rằng, vật liệu LiMn_2O_4 có nhiều ưu thế hơn hẳn các vật liệu LiCoO_3 và LiNiO đang được sử dụng làm điện cực catốt trong các loại pin lithi hiện nay bởi giá thành rẻ, không độc hại, an toàn và đặc biệt là khả năng chế tạo được các loại pin có dung lượng cao cũng như mật độ dòng lớn [1-9]. Tuy nhiên LiMn_2O_4 có một nhược điểm là độ dẫn điện thấp hơn nhiều so với vật liệu LiCoO_3 , vì vậy ảnh hưởng không nhỏ tới khả năng làm việc của linh kiện. Để khắc phục yếu tố này thông thường khi chế tạo điện cực catốt LiMn_2O_4 , người ta thường đưa

¹ Nhận bài ngày 05.01.2016, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.

Liên hệ tác giả: Tạ Anh Tấn; Email: tatan@daihocthudo.edu.vn

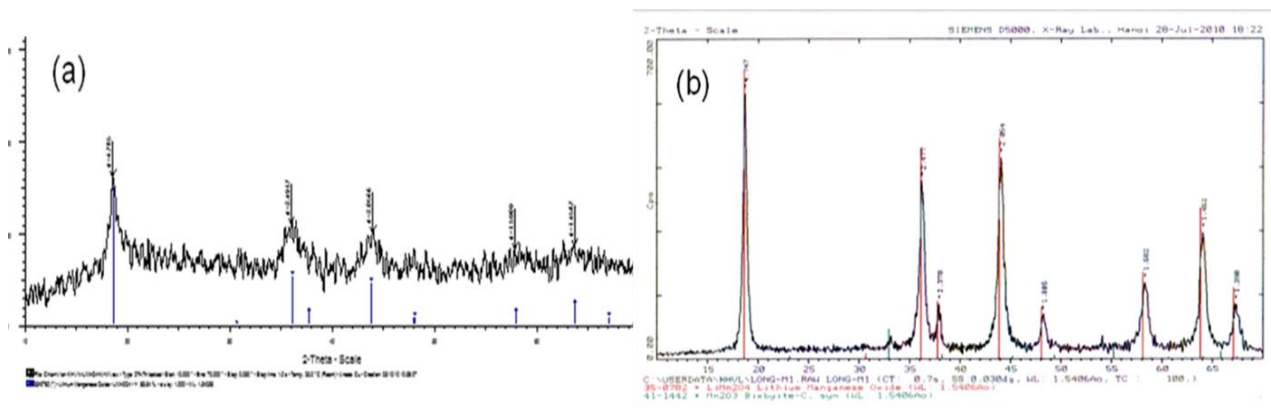
thêm các chất hỗ trợ dẫn điện tử như bột các bon (Carbon Black) nhằm làm tăng khả năng trao đổi các ion lili của điện cực [10-17]. Gần đây một xu hướng mới cũng đang được nghiên cứu đó là sử dụng vật liệu composit CNTs/LiMn₂O₄ để làm điện cực catốt, trong đó CNTs đóng vai trò làm mạng lưới để tăng tính dẫn, khả năng liên kết qua đó cải thiện được các tính chất đặc trưng cũng như độ bền của các điện cực trong quá trình làm việc [4, 13, 15]. Ngoài ra các nghiên cứu [10] cũng chỉ ra rằng vật liệu khi được chế tạo dưới dạng kích thước nanô cũng cải thiện rất nhiều các đặc tính trao đổi ion của điện cực. Trong bài này trình bày các nghiên cứu chế tạo vật liệu điện cực composit CNTs/LiMn₂O₄ và khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CNTs lên các tính chất của điện cực. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra cho thấy việc đưa thêm CNTs vào trong điện cực LiMn₂O₄ đã cải thiện đáng kể các tính chất đặc trưng của chúng và nó rất có triển vọng trong việc chế tạo các pin ion liti sau này.

2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu LiMn₂O₄ có cấu trúc nanô được chế tạo bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao từ các vật liệu ban đầu là oxit MnO và muối LiC₂O₃ có độ sạch cao. Các vật liệu thành phần được cân theo tỷ lệ tương ứng và được nghiền trộn sau đó ủ sơ bộ ở 600°C trong 4 giờ trước khi được đưa vào trong cối nghiền bi. Quá trình nghiền được thực hiện trên máy nghiền bi với tốc độ nghiền 500 vòng/phút trong thời gian 8 giờ. Vật liệu sau khi nghiền được ủ lại nhiệt ở 600°C trong 2 giờ để tăng khả năng kết tinh của vật liệu. Vật liệu sau khi nghiền và ủ nhiệt được sử dụng để khảo sát các đặc tính cấu trúc và hình thái học và được dùng để chế tạo điện cực cho các phép đo điện hóa tiếp theo. Điện cực composit CNTs/LiMn₂O₄ với các hàm lượng CNTs khác nhau (từ 0 đến 10% theo khối lượng) được chế tạo bằng phương pháp phủ trải. Đầu tiên vật liệu CNTs và LiMn₂O₄ với tỷ lệ nhất định được nghiền trộn đều sau đó một lượng dung dịch chất kết dính PVDF hòa tan trong dung môi Dimethylfomanmid với tỷ lệ 15% về khối lượng được cho thêm vào và trộn đều để tạo thành chất bột nhão. Sau đó chúng được trải đều lên trên lá nhôm rồi đưa vào sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 200°C trong 6 giờ. Các điện cực có kích thước đều nhau khoảng 1 cm² được sử dụng để khảo sát các tính chất điện và điện hóa. Đặc điểm cấu trúc của vật liệu được khảo sát trên hệ nhiễu xạ X ray – D5000 SIEMEN với nguồn phát xạ Cu K α (λ = 1.5406Å). Đặc điểm hình thái học được khảo sát trên kính hiển vi điện tử quét FE-SEM. Các phép đo điện hóa được thực hiện với cấu hình linh kiện gồm điện cực catốt composit CNTs/LiMn₂O₄, điện cực đối là lưới platin (Pt) được nhúng trong dung dịch chất điện ly là 1M LiClO₄ + PC. Và được thực hiện trên hệ điện hóa Auto-Lab PGS-30.

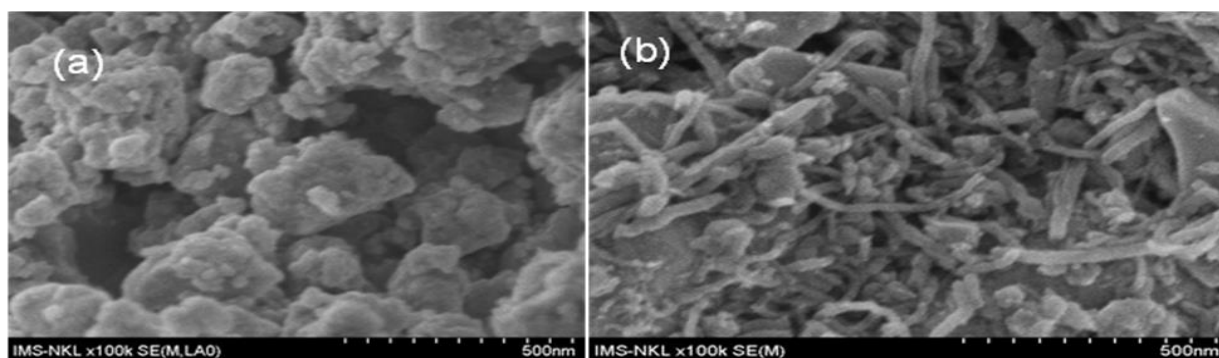
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của vật liệu Catốt composit $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ và kết quả đo bề mặt vật liệu



Hình 1. (a) Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu LiMn_2O_4 ngay sau khi nghiền và (b) sau khi ủ nhiệt lại ở 600°C trong 2 giờ

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu ngay sau khi nghiền và sau khi ủ nhiệt ở 600°C . Vật liệu ngay sau khi nghiền năng lượng cao đã hình thành pha hợp thức LiMn_2O_4 và chỉ tồn tại duy nhất một pha này. Điều này cho thấy phản ứng tạo pha của vật liệu xảy ra hoàn toàn ngay trong quá trình nghiền, vạch phổ có sự mở rộng rất lớn cho thấy vật liệu có kích thước hạt đạt cỡ nanô mét [18] Hình 1(a). Khi mẫu đã được ủ nhiệt ở 600°C trong 2 giờ, các vạch phổ có cường độ tăng rõ rệt, nó cho thấy việc ủ nhiệt làm tăng khả năng kết tinh của vật liệu Hình 1(b).



Hình 2. (a) Ảnh FESEM của vật liệu điện cực LiMn_2O_4 khi không có CNTs và (b) 5% CNTs

Hình 2 ảnh FE - SEM của bề mặt điện cực cho thấy vật liệu LiMn_2O_4 đã chế tạo được có kích thước hạt khá đồng đều và có giá trị vào khoảng 30 nm Hình 2 (a). Khi vật

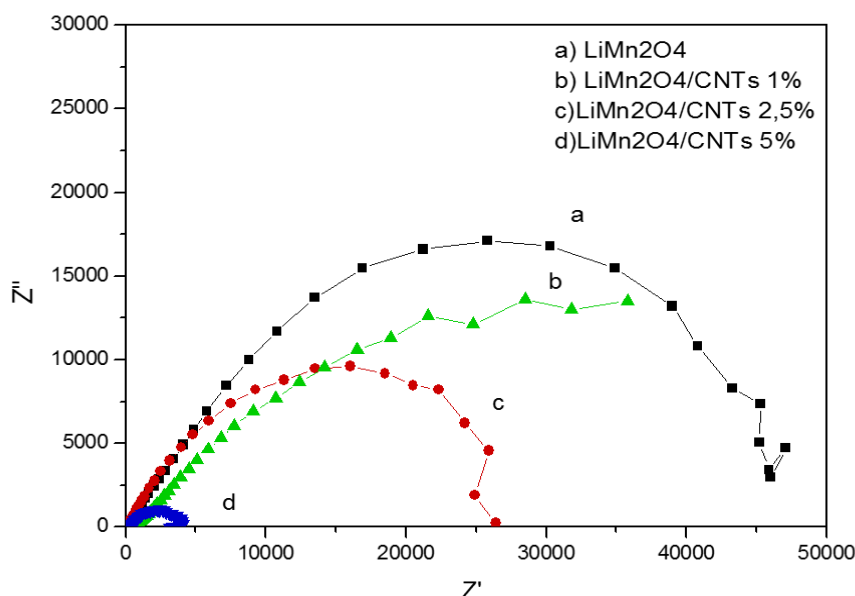
liệu điện cực có pha CNTs cho thấy các sợi CNTs có sự phân tán khá đồng đều và có thể hình dung những sợi CNTs này tạo lên mạng lưới liên kết các hạt vật liệu. Đây được xem như là tác nhân chính làm tăng độ dẫn điện cũng như khả năng trao đổi các ion của vật liệu. Kết quả đo độ dẫn của các mẫu cho thấy điện trở của vật liệu điện cực LiMn_2O_4 giảm từ $10^6 \Omega$ trong trường hợp không có CNTs xuống còn $3 \times 10^2 \Omega$ đối với mẫu pha 5% CNTs như trong bảng 1. Điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã chỉ ra trong [10,13] cho thấy sự có mặt của CNTs làm tăng khả năng trao đổi các ion liti trên bề mặt cũng như làm giảm sự phân cực của pin.

Bảng 1. Sự phụ thuộc của điện trở vào hàm lượng CNTs

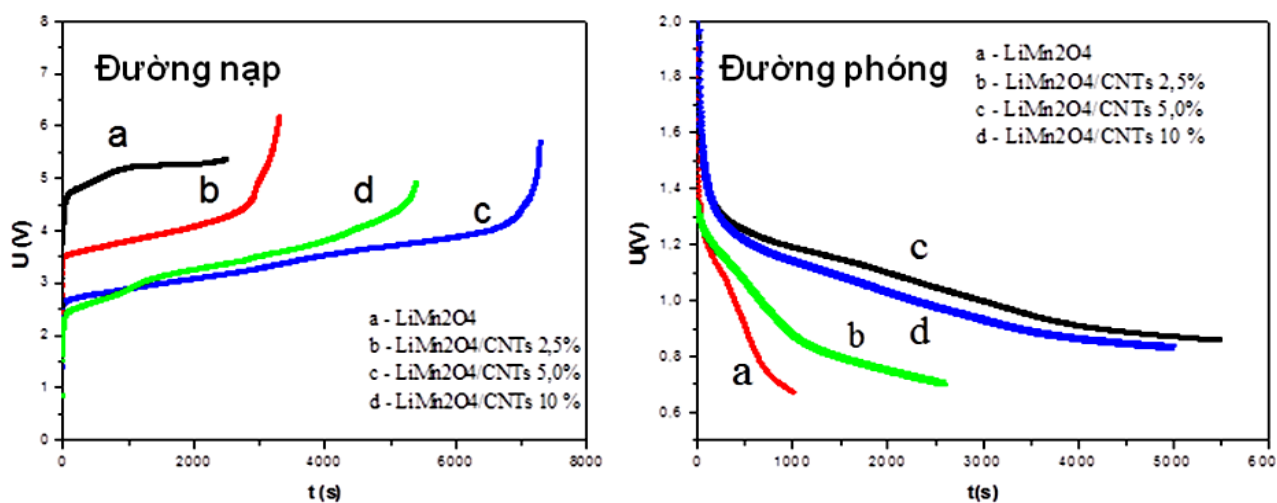
Hàm lượng CNTs	0	2,5 %	5 %	10 %
Điện trở (Ω)	10^6	5.10^3	300	185

3.2. Đặc trưng phổ tổng trở và phóng nạp của vật liệu chế tạo

Các tính chất điện hóa của điện cực CNTs/ LiMn_2O_4 được khảo sát trên cơ sở các phép đo đường cong phóng nạp của điện cực với việc sử dụng cấu hình linh kiện CNTs/ LiMn_2O_4 / LiClO_4 +PC/Pt. Khi đó quá trình phóng nạp của linh kiện liên quan tới quá trình tiêm và rút các ion liti tại các điện cực và các quá trình này là thuận nghịch, nó được mô tả như sau: khi đó ở quá trình nạp hóa trị của các nguyên tử mangan chuyển từ Mn^{3+} sang Mn^{4+} , ngược lại ở quá trình phóng Mn^{4+} chuyển thành Mn^{3+} .



Hình 3. Phổ tổng trở của điện cực $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ với các hàm lượng CNTs khác nhau trong cấu hình linh kiện $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{LiClO}_4 + \text{PC}/\text{Pt}$. Dải tần số đo từ 1MHz đến 100 mHz



Hình 4. Đường đặc trưng phóng nạp của các điện cực $\text{CNTs}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ với dòng nạp là 1mA và dòng phóng ở 0,1 mA

Hình 4 trình bày đường cong phóng nạp của các điện cực với dòng nạp là 1 mA và dòng phóng ở 0,1 mA. Có thể thấy rằng trong quá trình nạp ở mẫu không có CNTs thế nạp rất cao ở vào khoảng 5,3 V, trong khi đó ở các mẫu có pha CNTs thế nạp chỉ vào khoảng 3,5 V đến 3,8 V trước khi nạp đầy. Điều này là do sự có mặt của CNTs đã làm giảm điện trở của điện cực và qua đó làm giảm điện trở của linh kiện. Ở quá trình phóng điện khi pha thêm CNTs vào không những thế phóng mà cả thời gian phóng cũng tăng lên đáng kể [19]. Tuy nhiên khi nồng độ CNTs từ 5% đến 10% thì sự khác biệt là không nhiều thậm chí điện thế phóng của mẫu 10% còn giảm đi so với mẫu 5%. Điều này có thể giải thích bởi khi nồng độ CNTs từ 5% đến 10% điện trở của các điện cực không thay đổi đáng kể (từ 300 Ω xuống 185 Ω) trong khi đó mật độ sợi CNTs trong điện cực tăng gấp đôi và khi đó dẫn tới sự kết đám của CNTs làm giảm dung lượng của điện cực.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được vật liệu LiMn_2O_4 có cấu trúc nano bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao. Kích thước hạt của vật liệu vào khoảng 30 nm. Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của CNTs đến các tính chất điện và điện hóa của điện cực catốt LiMn_2O_4 . Kết quả cho thấy sự có mặt của CNTs đã cho phép giảm điện trở của điện cực LiMn_2O_4 xuống khoảng 4 bậc từ $10^6 \Omega$ chỉ còn $3 \times 10^2 \Omega$. Ngoài ra điện thế phóng nạp cũng như dung lượng của linh kiện cũng được cải thiện một cách đáng kể với hàm lượng CNTs vào khoảng 5%

theo khối lượng. Nó cũng cho thấy điện cực composit CNTs/LiMn₂O₄ rất có triển vọng trong nghiên cứu chế tạo pin ion liti.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Julien, C.M. and M. Massot, *Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel*. Materials Science and Engineering: B, 2003. **97**(3): p. 217-
2. Cai, Y., et al., *Long cycle life, high rate capability of truncated octahedral LiMn₂O₄ cathode materials synthesized by a solid-state combustion reaction for lithium ion batteries*. Ceramics International, 2014. **40**(9, Part A): p. 14039-14043.
3. Darul, J., et al., *Observation of phase transformations in LiMn₂O₄ under high pressure and at high temperature by in situ X-ray diffraction measurements*. Radiation Physics and Chemistry, 2011. **80**(10): p. 1014-1018.
4. Guo, H.-j., et al., *Novel synthesis of LiMn₂O₄ with large tap density by oxidation of manganese powder*. Energy Conversion and Management, 2011. **52**(4): p. 2009-2014.
5. Liu, B.-S., et al., *Preparation of submicrocrystal LiMn₂O₄ used Mn₃O₄ as precursor and its electrochemical performance for lithium ion battery*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **622**: p. 902-907.
6. Chen, Y., et al., *Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn₂O₄ prepared by a modified resorcinol-formaldehyde route*. Solid State Ionics, 2010. **181**(31-32): p. 1445-1450.
7. Karaal, Ş., et al., *The effect of LiBF₄ concentration on the discharge and stability of LiMn₂O₄ half cell Li ion batteries*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. **38**: p. 397-403.
8. Kopeć, M., et al., *X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies of lithium manganese oxide spinel*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 412-419.
9. Thirunakaran, R., et al., *Cerium and zinc: Dual-doped LiMn₂O₄ spinels as cathode material for use in lithium rechargeable batteries*. Journal of Power Sources, 2009. **187**(2): p. 565-574.
10. Abou-El-Sherbini, K.S., M.H. Askar, and R. Schöllhorn, *Hydrated layered manganese dioxide: Part I. Synthesis and characterization of some hydrated layered manganese dioxides from α-NaMnO₂*. Solid State Ionics, 2002. **150**(3-4): p. 407-415.
11. Zhuang, Q.-c., et al., *Impedance Studies of Spinel LiMn₂O₄ Electrode/electrolyte Interfaces*. Chemical Research in Chinese Universities, 2008. **24**(4): p. 511-515.
12. Li, X., Y. Xu, and C. Wang, *Novel approach to preparation of LiMn₂O₄ core/Li_{Nix}Mn_{2-x}O₄ shell composite*. Applied Surface Science, 2009. **255**(11): p. 5651-5655.
13. Liu, X.-M., et al., *Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(2): p. 121-144.
14. Ryou, M.-H., et al., *Effect of fluoroethylene carbonate on high temperature capacity retention of LiMn₂O₄/graphite Li-ion cells*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(6): p. 2073-2077.

15. Zou, B.-K., et al., *High rate LiMn₂O₄/carbon nanotube composite prepared by a two-step hydrothermal process*. Journal of Power Sources, 2014. **268**: p. 491-497.
16. Fu, Y.-P., et al., *Comparison of the microwave-induced combustion and solid-state reaction for the synthesis of LiMn₂O₄ powder and their electrochemical properties*. Ceramics International, 2009. **35**(8): p. 3463-3468.
17. Zhang, X., et al., *Electrochemical performance of spinel LiMn₂O₄ cathode materials made by flame-assisted spray technology*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3640-3645.
18. Cabana, J., et al., *Enhanced high rate performance of LiMn₂O₄ spinel nanoparticles synthesized by a hard-template route*. Journal of Power Sources, 2007. **166**(2): p. 492-498.
19. Patey, T.J., et al., *Flame co-synthesis of LiMn₂O₄ and carbon nanocomposites for high power batteries*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 149-154.

INVESTIGATION AND FABRICATION OF CATHODE MATERIALS BASED ON LiMn₂O₄/CNTs NANOCOMPOSITES FOR LITHIUM ION BATTERIES APPLICATION

Abstract: *Lithium Manganese Oxide (LiMn₂O₄) has attracted much attention as cathode materials for Lithium-ion battery due to the ability of fast charge and discharge ion Li⁺, in particular in nanoscale. LiMn₂O₄/CNTs nanocomposites were made from LiMn₂O₄ via the solid-state reaction route. The use of CNTs in electrodes results in many advantages because of their high specific surface area as well as mechanical and transport properties. The crystal structure was investigated by using a X-ray diffractometer (D-5000 SIEMEN). The surface morphology of the samples was investigated by using a "Hitachi" Field Emission (HITACHI S-4800). The electrochemical properties of fabricated materials were measured on an Auto-Lab Potentionstat PGS-30. The results show that Lithium Manganese Oxide (LiMn₂O₄/CNTs nanocomposites can act as promising cathode materials for development of high density and high power lithium rechargeable batteries.*

Keywords: *Lithium ion battery, cathode materials, LiMn₂O₄/CNTs Nanocomposites.*

THERMOELECTRIC PROPERTY OF AL-DOPED ZNO THIN FILMS BASED ON SOLUTION SYNTHESIZED BY WET CHEMICAL REACTION

Trinh Quang Thong¹⁽¹⁾, Dinh Van Dzung², Vu Van Doanh³, Le Hai Dang³

¹ Hanoi University of Science and Technology

² University of Education – Vietnam National University Hanoi

³ Hanoi National University of Education

Abstract: The multilayer Al-doped ZnO thin films are fabricated using the solution prepared by sol-gel technique at 1% and 2% Al concentrations on Silic and glass substrates. The crystal structure information structure and average grain size of the samples are characterized by X-ray diffraction (XRD). The rough surface with crystal grains for the heat treated films also is observed by the FESEM image. The grain sizes were determined in the range of 30 and 50 nm. The electrical conductivity was measured by means of four-point probe showing small electrical resistivity of Al doping. The thermoelectric property is studied between room temperature and around 673 K to evaluate the Seebeck coefficients and compared with each other showing the advantages and disadvantages of the samples depending on Al concentration, number of deposition layers and substrate materials.

Keywords: Thin films, Al doped ZnO, sol-gel, XRD, SEM, Seebeck coefficient.

1. INTRODUCTION

Recently, much attention has been focused on the thermoelectric (TE) effects and materials for their ability to convert heat directly into electricity with a number of advantages over traditional electric generators, including design simplicity, the absence of moving parts, low-noise performance, high reliability, and miniaturization with no loss in efficiency. These devices have the potential to increase the utilization of industrial or home waste heat by recapturing the energy from these sources to generating electricity applied for power sources for spacecraft, wrist watches, portable household refrigerators, electronic, medical, and research equipment or vice versa like seat conditioning devices in

⁽¹⁾ Nhận bài ngày 17.01.2016 gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016

Liên hệ tác giả: Trịnh Quang Thông; Email: thong.trinhquang@hust.edu.vn

high-end cars. The efficiency of a TE converter is determined by the quantity Z or so-called the figure of merit ZT which is proportional to the material electrical conductivity (σ), Seebeck coefficient (S), and inversely thermal conductivity (κ) [1 -2].

In general, all materials exhibit TE effects. In this context, the semiconductors were found with adequate S , acceptable resistance that can be tuned by doping and low thermal conductivity and consequently possible large Z value. Among them the transparent ZnO was considered a popular n -type semiconductor having several favorable properties for TE application including high electron mobility and wide band-gap. In particular, recent studies of Al-doped ZnO (denoted AZO) showed the advanced potentials to be the novel TE materials with relatively good Seebeck coefficient at room temperature and belonging to a new research trend of oxide family which is thermally and electrically stable in air at high temperature [3-10].

In fact, AZO thin films can be fabricated by physical vapor deposition, chemical vapor deposition [2-10]. In this paper, the multilayered and hetero-layered films were synthesized by spin and also dip coating methods using the solution prepared by low cost sol-gel technique at 1% and 2% Al-doped concentrations on glass and SiO₂/Si substrates. The characterization of crystal structure, surface morphology, electric conductance, and Seebeck coefficient of AZO thin films were measured and investigated.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHOD

The precursor solution was synthesized using sol-gel process by mixing, in appropriate proportions, 0.5M of zinc acetate dihydrate (CH₃COO)₂ Zn·2H₂O and aluminum nitrates 9-hydrate Al(NO₃)₃·9H₂O as dopant source. The Zn/Al ratios in the solution were chosen 99/1 and 98/2 at % relying on the reported works [3-11] that showed the best TE property corresponding to those ratios. In our work, ethylene glycol C₂H₆O₂, isopropanol (CH₃)₂CHOH, diethanolamine glycerin OHCH₂CHOHCH₂OH, and triethylenamin C₆H₁₅N were used as solvent and catalyst. The Al-doped ZnO solutions were kept under continuous magnetic stirring for 10 hour at room temperature. The detail process for synthesis of solution is shown in Fig.1.

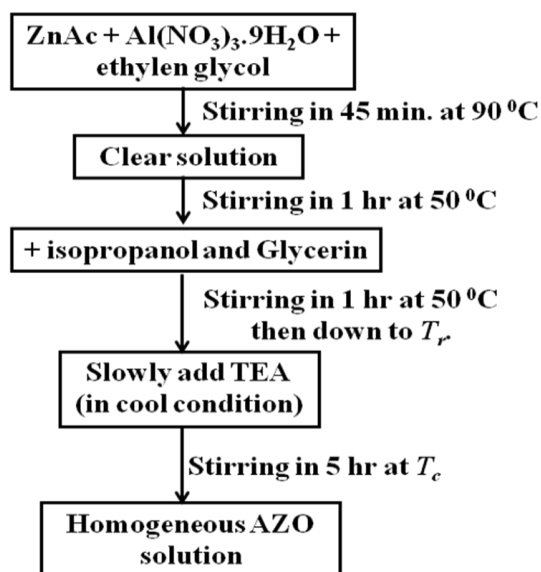


Fig.1: Flow chart showing sol-gel synthesis of AZO solution

SiO₂/Si and Corning 1737F glasses are used as substrates for studies. Spin and dip coating method were used for making multilayered or heterolayered films by repeated depositions on SiO₂/Si substrate at room temperature at a ramp-up rate of 1500 rpm for 30s. The multilayered films were fabricated by using only solution of 2% Al doping. Whereas, the heterolayered films were made by deposition of alternatively one or double layer of solution with doped Al concentration at 1% and the other one of solution with doped Al concentration at 2%. The dip coating was performed with the withdrawing speed of the glass substrate was set at 20 mm/min. The glass laminas with dimension of 50mm x 10mm x 1mm were strongly washed and dried at 250⁰C for several hours at ambient air before utilization. For both methods, after each deposition, the AZO films were preheated in air at 250 C for 20 min. The processing step was repeated in those ways between 2 to 6 times for a desired thickness. After the multiple coatings, the AZO coated samples were finally post-heated at 550⁰C in air using a furnace for 4 hrs to set the crystal structures.

X-ray diffraction (Cu-K α , Siemen D5005 Brucker, $\lambda = 1.54056$ Å) was employed to identify the crystal structure of the samples at room temperature. SEM Hitachi S-4800 system was used to examine the grain size and morphology. The sheet resistivity of the AZO thin films was analyzed by DC four-terminal method, and its TE characterization was investigated by using a home-made Seebeck measurement setup (Fig.2).

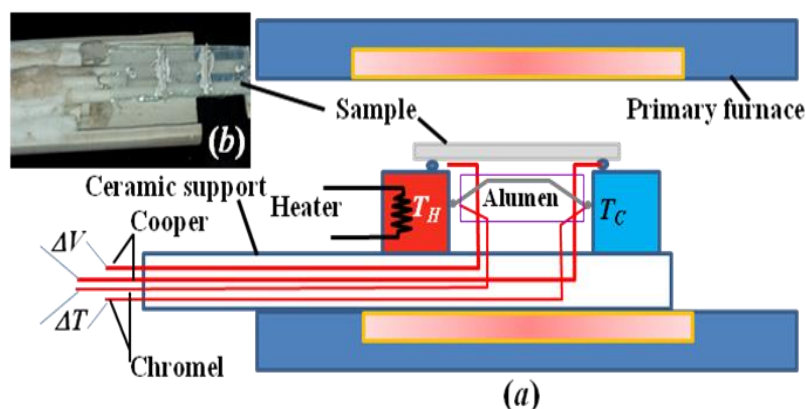


Fig.2: (a) Schematic representation of the whole instrumental for arrangement Seebeck coefficient, and (b) holder with installed sample (small image at top left corner)

3. RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the AZO films are displayed in Fig. 3. All samples had the same crystal phase and hexagonal wurtzite structure, peak intensity increased for thicker films and Al concentration at 2% compared to thinner ones and at 1%. Three XRD diffraction peaks can be found at 31.8° , 34.4° and 36.2° , corresponding to (100), (002) and (101) planes in the AZO films, respectively. The presence of these principal peaks reveals a random orientation of the nanocrystals. For the films deposited on glass substrate, the structure was preserved with (002) preferred crystal orientation. It is because of (002) plane surface low free energy which makes the growth along the c axis faster than those of the others crystallographic directions and confirms that the films have the existence of both columnar and polygon surface structure. In case of the films deposited on SiO_2/Si there was a different preferential in (101) orientation meaning that the film has a textured pyramid-like structures for both multilayered and heterolayered films. It also can be seen the presence of the amorphous phase on these XRD patterns that may be due to the influence of substrate structures.

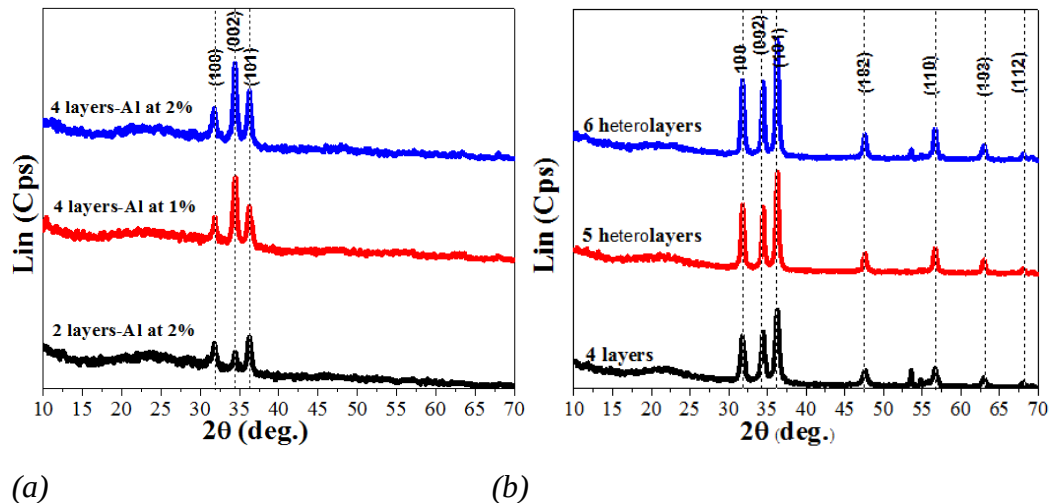


Fig.3: XRD patterns of AZO thin films on glass (a) and SiO_2/Si substrate (b)

Generally, it can be said that the alternative structure of heterolayered films did not change their crystal structure. Based on the measured XRD patterns, the average grain size can be calculated using famous Scherrer's formula. The grain size of the AZO crystallite calculated using that equation is in range of 12 to 14 nm. Fig. 4 shows the film morphology obtained by the scanning electron microscopy (SEM) images. The typical clusters of the coherent grains can be easily observed in these pictures. Visually, the AZO thin films fabricated in this study do not have the round-shaped grains but the elongated ones with length of about 30 to 50 nm and size of about 15 to 20 nm. It can be seen that the two-layer films include many pores whereas the four-layer films are more connected and dense.

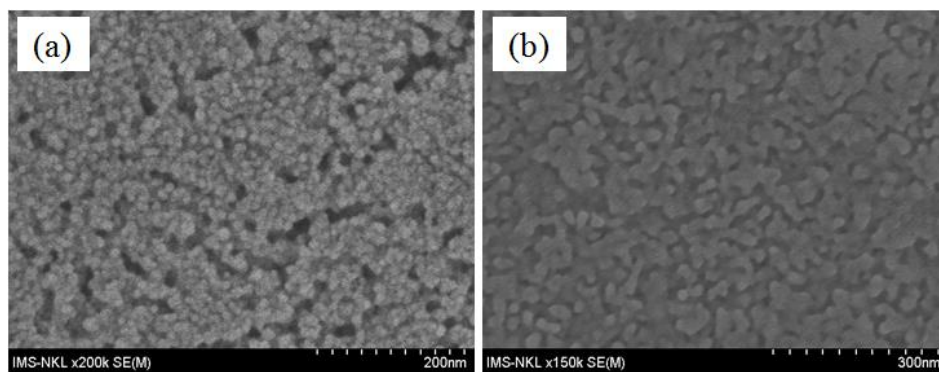


Fig.4: SEM images of AZO films consisting of two (a) and four (b) layers

Both the electrical and TE property of AZO thin films were investigated at the temperature range between 300 K and 673 K. the measurement data of sheet resistivity is presented in Fig.5.

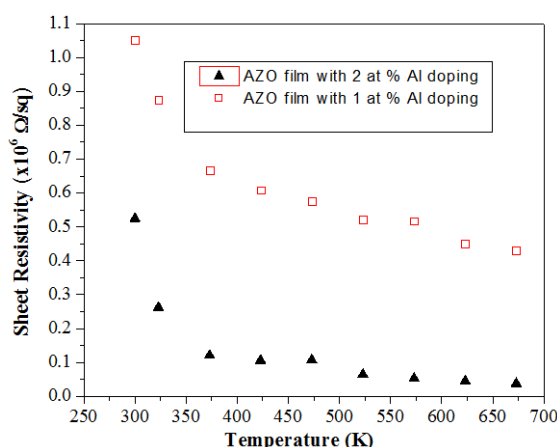


Fig.5: Sheet resistivity of AZO thin films

Commonly, the samples exhibit the higher sheet resistivity for films with 2 at % Al doping compared to that with 1 at % Al doping. Its value is of the order $10^6 \Omega/\text{sq}$ at room temperature but possibly down to the order of $10^5 \Omega/\text{sq}$ at 673K, especially for films with 2 at % Al doping. In general, these values are still large may be due to the small grain size and existence of pores in films. It is because the electron mobility in thin films is limited by grain boundaries. Accordingly, in order to decrease the resistance for free electrons the crystalline size should be increased because of the lower grain-boundary scattering. The Seebeck coefficient is determined by measuring $V(T)$ at two temperatures which are hot temperature (T_H) and cold one (T_C). The plots of Seebeck coefficient (S) versus temperature (T) are shown in Fig.6.

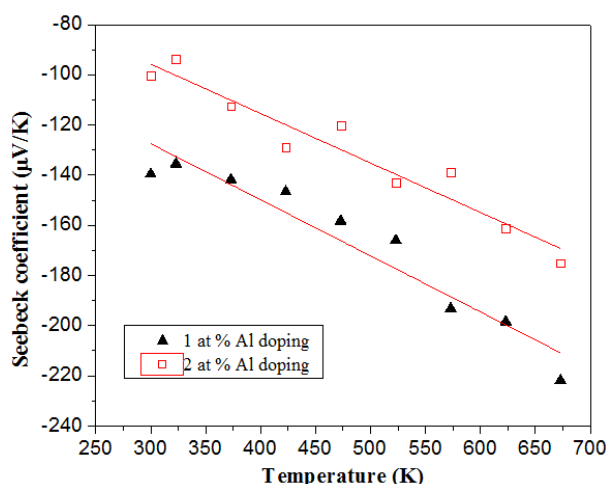


Fig.6: Seebeck coefficient vs temperature characterization of the AZO thin film at different operating temperatures

Here, the values of S are in the negative range showing that AZO is n-type. Its absolute value at every measurement point increases as temperature increases. Namely, the lowest and highest value is about 125 $\mu\text{V/K}$ and 220 $\mu\text{V/K}$ for the films with 1 at % Al doping and 100 $\mu\text{V/K}$ and 165 $\mu\text{V/K}$ for the films with 2 at % Al doping, respectively. Clearly, it is a little bit decreased with more doped Al concentration. Although the value of S of fabricated AZO thin films obtained in this study is relatively high however the resistance is still large and accordingly the efficiency may not demonstrate the best performance.

4. CONCLUSION

In this work, the ZnO solution with 2 at % and 1% Al doping were synthesized by sol-gel method. The AZO thin films were formed on SiO_2/Si and glass substrates. The material characterizations of crystal structure, morphology and electrical and TE properties were investigated. The phase formation of ZnO with hexagonal wurtzite structure and the grain growth of AZO thin films were observed. The obtained films provided pretty good values of Seebeck coefficient which is a typically expected characterization for TE applications. However, the film resistance is too high then the electrical conductance would be small and consequently the small figure of merit. Therefore, the TE characterization of AZO films in the future study should be improved may be by using other catalyst or doping elements.

REFERENCES

1. D.M. Rowe (1995), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, New York, NY, USA.
2. H. Julian Goldsmid (2010), *Introduction to Thermoelectricity*, e-ISBN 978-3-642-00716-3, Springer Heidelberg Dordrecht London New York.
3. G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli (2004), Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating, *Journal of the European Ceramic Society* 24, pp.1009-1013.
4. Z.-Q. Xu, H. Deng, Y. Li, and H. Cheng (2006), “Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, No.1–3, pp.132-135.
5. Jeung Hun Park (2006), Deposition-Temperature Effects on AZO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering and Their Physical Properties, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 49, pp.584-588.
6. Seoung-Soo Lee et al. (2008), Thermal Degradation Behavior of Aluminum-Doped Zinc-Oxide Thin Films Prepared by Using a Sol-Gel Process, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 1, pp.181-191.

7. L.Li, et al. (2008), Influence of oxygen argon ratio on the structural, electrical, optical and thermoelectrical properties of Al-doped ZnO thin films, *Physica E*, 41, pp.169-174.
8. P. Mele et al. (2013), Effect of substrate on thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.* 102, 253903; doi: 10.1063/1.4812401-1-4.
9. S. Saini, et al. (2014), Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO Thin Films, *Journal of Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-014-2992-1-6.
10. Joana Loureiro et al; (2014), Transparent aluminium zinc oxide thin films with enhanced thermoelectric properties, *Journal of Materials Chemistry A*, The Royal Society of Chemistry.

TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA MÀNG ZnO PHA TẠP AL SỬ DỤNG DUNG DỊCH TỔNG HỢP BẰNG PHẢN ỨNG HÓA Ở PHA ƯỚT

Tóm tắt: Màng ZnO pha tạp Al đa lớp đã được chế tạo sử dụng dung dịch tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với nồng độ Al là 1% và 2% phủ trên đế silic và thủy tinh Pyrex. Cấu trúc tinh thể của màng tạo thành đã được kiểm tra bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái học bề mặt của màng đã được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét FESEM. Kích thước trung bình hạt tinh thể đã được xác định trong khoảng 30 đến 50 nm. Độ dẫn điện của màng đã được xác định thông qua phép đo điện trở theo phương pháp bốn mũi dò cho thấy điện trở thấp của màng pha tạp. Tính chất nhiệt điện đã được nghiên cứu dựa trên phép đo xác định hệ số Seebeck. Các phép đo điện này đã được nghiên cứu trong dải nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 400°C (673 K) để đánh giá khả năng chịu nhiệt của vật liệu để xem xét ưu và nhược điểm của mẫu tùy thuộc nồng độ Al được pha tạp và số lần phủ màng trên đế.

Từ khóa: Màng mỏng, ZnO pha tạp Al, sol-gel, XRD, SEM, hệ số Seebeck.

GIỚI HẠN PHÂN BỐ CỦA ẤU TRÙNG, CÁ CON *OPSARIICHTHYES* SP (CYPRINIFORMES:CYPRINIDAE) Ở CỬA SÔNG TIÊN YÊN, TỈNH QUẢNG NINH

Tạ Thị Thủy^{1(*)}, Trần Trung Thành²

¹ Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

² Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt: Nghiên cứu đặc điểm phân bố của loài cá cháo (*Opsariichthyes* sp.) ở môi trường cửa sông, thực địa theo tháng (bằng lưới seine net) tại vùng nước ven bờ cửa sông Tiên Yên, tỉnh Quảng Ninh từ tháng 3 năm 2013 đến tháng 2 năm 2014, thu được 1018 ấu trùng, cá con (5,5 – 46,5 mm chiều dài thân, BL). Nhiệt độ và nồng độ muối trung bình ở thời điểm thu mẫu dao động từ 17,1°C (tháng 1) tới 30,1°C (tháng 9) và 1,7‰ (tháng 7) tới 12,6‰ (tháng 3). Ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. xuất hiện quanh năm, nhiều hơn vào mùa khô với CPUE trung bình cao nhất là 73,04 cá thể/lần kéo. Trung bình của chiều dài cơ thể tăng dần từ tháng 5 đến tháng 9 và từ tháng 10 tới tháng 4. Cho thấy, loài này có thể sinh sản ít nhất 2 lần trong một năm. Trong các địa điểm nghiên cứu, loài cá này phân bố ở phần phía trong cửa sông, tập trung nơi có nồng độ muối nhỏ hơn hoặc bằng 0,9‰.

Từ khóa: *Opsariichthyes*, giai đoạn sớm, nồng độ muối, cửa sông, giới hạn sinh thái, Tiên Yên

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Opsariichthys Bleeker, 1863 bao gồm khoảng 12 loài hiện biết phân bố ở Nhật Bản, Trung Quốc, Hàn Quốc, Đài Loan và Việt Nam (Chen, Nguyen & Ngo, Kawanabe *et al.*, Huynh and Chen (2014). Việt Nam là khu vực phân bố của 7 loài thuộc giống cá này (Mai Đình Yên, 1978; Nguyễn Thái Tự, 1987; Nguyễn Văn Hảo và Nguyễn Hữu Đức, 2000; Huynh & Chen, 2013). Tuy nhiên, vấn đề định loại chúng còn rất nhiều điểm cần làm rõ. *Opsariichthyes* là các loài cá chỉ sống ở nước ngọt (Mai, Nguyen & Nguyen, Nguyen & Ngo, Kottelat, Serov; Huynh and Chen (2014)). Tuy nhiên, trong quá trình thực địa tại cửa sông Tiên Yên, tỉnh Quảng Ninh, chúng tôi thu được ấu trùng, cá con loài này ở các điểm

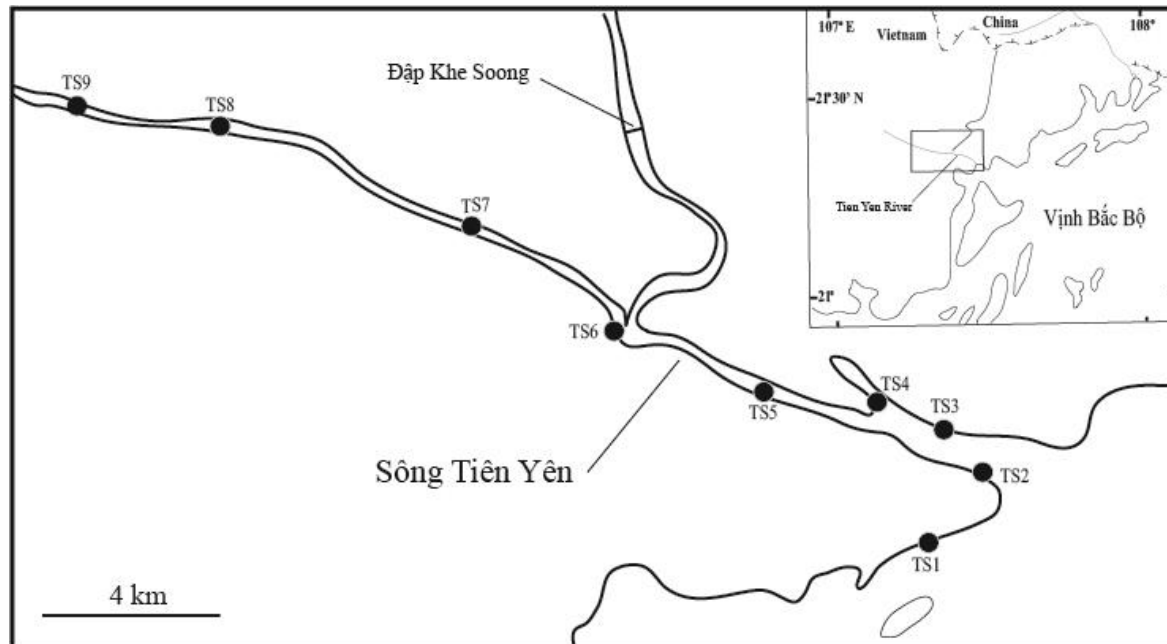
(*) Nhận bài ngày 18.01.2016 gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Tạ Thị Thủy; Email: ttthuy@daihocthudo.edu.vn

có độ mặn. Bài báo này sẽ làm rõ giới hạn phân bố ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở cửa sông này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu dựa vào 1018 ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. có chiều dài cơ thể từ 5,5 tới 46,4 mm thu bằng lưới ven bờ (Seine net: 1x4 m, mắt lưới: 1 mm) từ tháng 3.2013-2.2014. Thực địa được tiến hành tại 9 điểm dọc ven bờ cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh (Hình 1) được thiết kế theo sự xâm nhập của thủy triều. TS8 là điểm sâu nhất phía trong của sông mà độ mặn có thể xâm nhập. TS9 được thu đối chứng ở các tháng 1 và 2. Thửa địa mỗi tháng 1 lần và thu từ 1 đến 3 mẻ lưới ở mỗi điểm. Dựa vào số cá thể thu được để hiệu quả kéo lưới (CPUE: số cá thể thu được ở mỗi hai phút kéo lưới (No.haul¹). Trong bài báo này, do sự chênh lệch quá lớn giữa các giá trị CPUE nên chúng tôi sử dụng giá trị Lg (CPUE+1) để biểu thị trên biểu đồ. Độ mặn và nhiệt độ nước được đo tại mỗi điểm nghiên cứu theo từng tháng bằng máy TOA (WQC-22A, TOA DDK).

Mẫu được cố định bằng dung dịch formalin 5-7% và bảo quản trong cồn 80% tại phòng thí nghiệm Bộ môn Động vật học, Khoa Sinh học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội (BHNUE). Các mẫu cá con đã hoàn thành các dấu hiệu hình thái bên ngoài được định loại nhờ so sánh với các mô tả hình thái ngoài giống *Opsariichthyes* của Huỳnh Quang Thiện và I-Shiung Chen (2013, 2015). Định loại các mẫu nhỏ hơn dựa vào phát triển màu sắc và các đặc điểm hình thái ngoài.



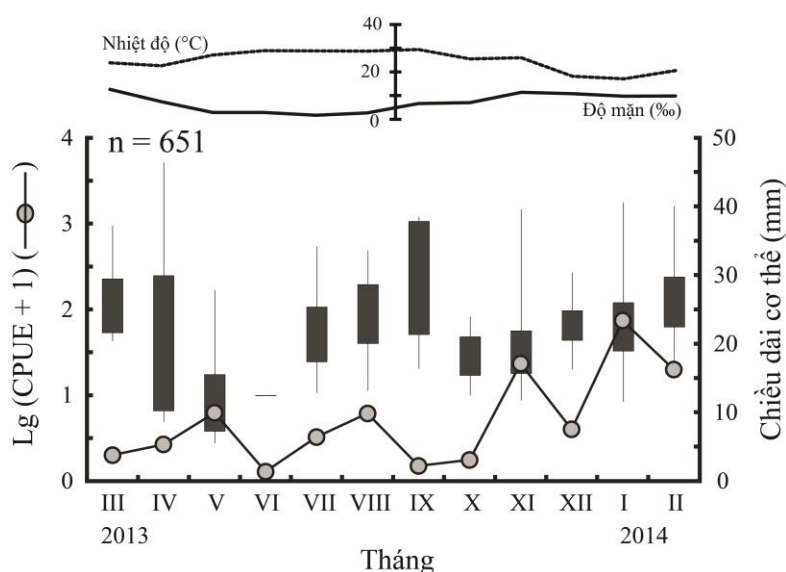
Hình 1. Sơ đồ các điểm thu mẫu ở cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

*Mùa xuất hiện của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở vùng nước ven bờ cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh*

Ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. xuất hiện quanh năm (Hình 2). Chúng xuất hiện nhiều hơn vào mùa khô với CPUE trung bình cao nhất là 73,04. Tháng 6 có CPUE trung bình thấp nhất trong năm là 0,29. Chiều dài cơ thể *Opsariichthyes* sp. từ 5,5 đến 46,5 mm. Trung bình của chiều dài cơ thể tăng dần từ tháng 5 đến tháng 9 và từ tháng 10 tới tháng 4.

Nhiệt độ trung bình ở vùng nước ven bờ biển đổi từ 17,1°C (tháng 1) tới 30,1°C (tháng 9) và thường cao hơn vào các tháng mùa mưa (từ tháng 4 đến tháng 11). Ngược lại, độ mặn thường cao hơn vào các tháng mùa khô và trung bình biến thiên trong khoảng từ 1,7‰ (tháng 7) tới 12,6‰ (tháng 3).

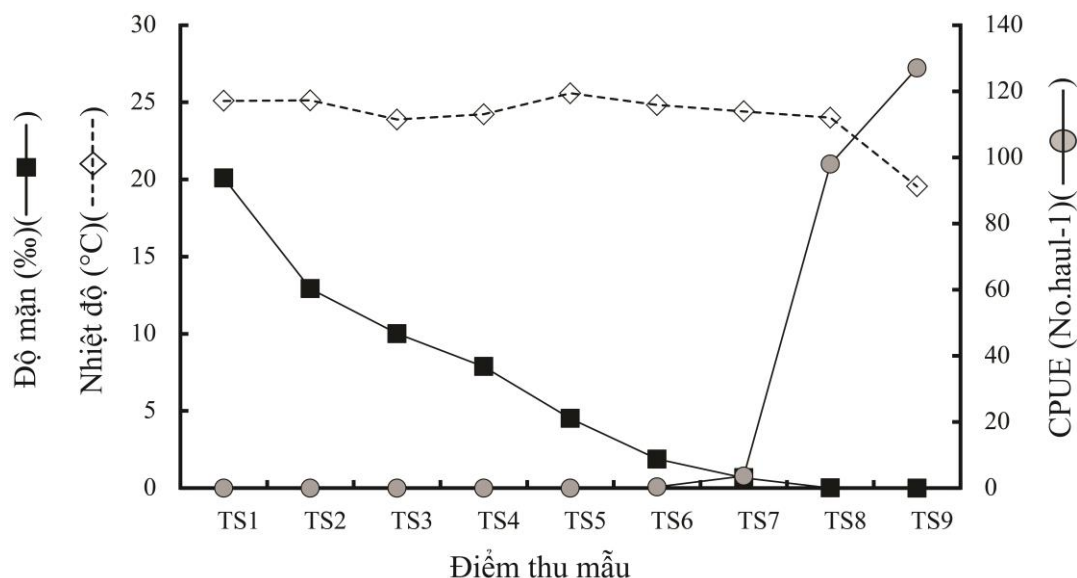


Hình 2. Mùa xuất hiện của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở vùng nước ven bờ cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh. Hình chữ nhật thể hiện trung bình chiều dài cơ thể $\pm SE$, thanh bar thể hiện Min-Max chiều dài cơ thể *Opsariichthyes* sp.

*Giới hạn phân bố ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở vùng nước ven bờ cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh*

Nhiệt độ nước trung bình giữa các điểm không có khác biệt đáng kể, ổn định trong khoảng 24-25°C. Độ mặn giảm dần qua các điểm kế tiếp nhau, từ 20,1‰ ở TS1 tới 1,87‰ (TS6), 0,68‰ (TS7), 0,01‰ (TS8) và 0‰ (TS9).

Ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. chỉ xuất hiện từ TS6 trở vào phía sông. CPUE tăng dần từ 0,39 ở TS6 tới 127 ở TS9. Như vậy, có phụ thuộc của phân bố ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. vị trí các điểm ở cửa sông. Chúng bị giới hạn tại điểm TS6.



Hình 3. Phân bố của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở vùng nước ven bờ cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh

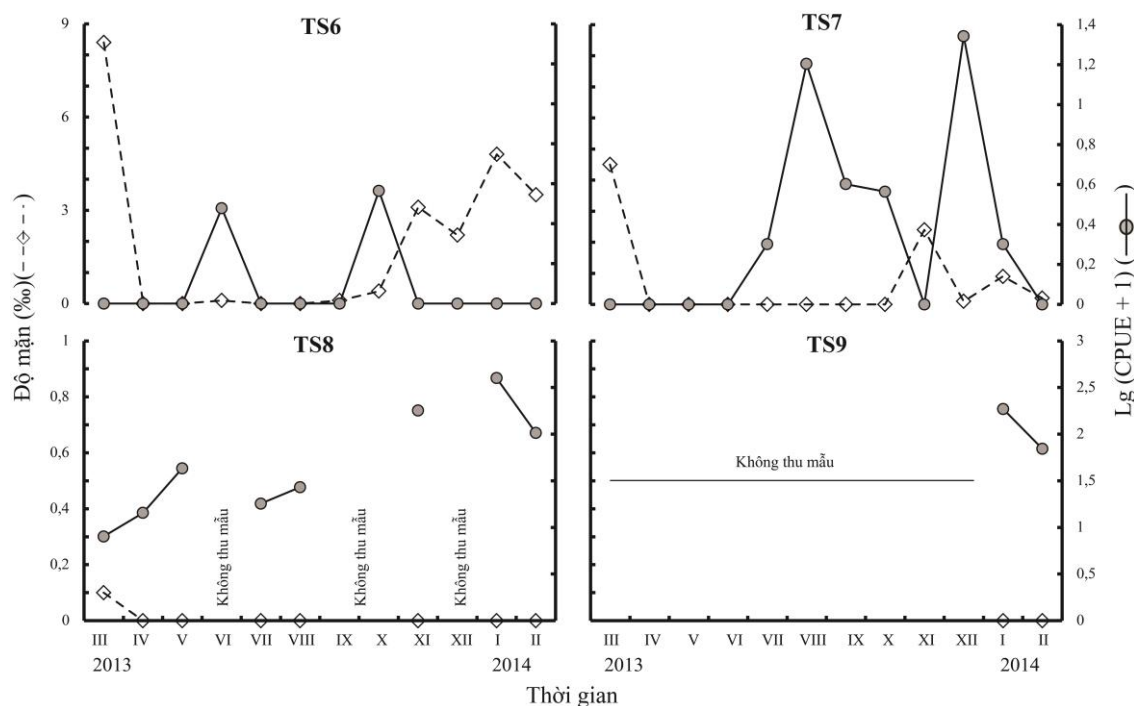
Nhiệt độ khá ổn định giữa các điểm, bởi vậy điều kiện này có thể không ảnh hưởng tới phân bố theo không gian của ATCC *Opsariichthyes* sp. ở cửa sông Tiên Yên. Do đó, để làm rõ phụ thuộc của giới hạn phân bố ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp., mối tương quan giữa CPUE và độ mặn ở vùng nước ven bờ cửa sông Tiên Yên được đánh giá chi tiết tại các điểm mà chúng xuất hiện:

- TS6: nồng độ muối cao nhất là 8,4‰ vào tháng 3 và thấp nhất là 0‰ tại các tháng 4, 5, 7, 8. Ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. chỉ xuất hiện ở tháng 6 (CPUE=2; độ mặn 0,1‰) và tháng 10 (CPUE=2,7; độ mặn 0,4‰).

- TS7: hai tháng có độ mặn cao nhất là tháng 3 (4,5‰) và tháng 11 (2,4‰) đều không xuất hiện ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp.. Các tháng còn lại độ mặn $\geq 0,9\text{‰}$ và hầu hết có mặt *Opsariichthyes* sp. Ấu trùng, cá con loài này xuất hiện liên tục từ tháng 7 tới tháng 1 tại TS7 trừ tháng 11. Điều này có thể do độ mặn cao tại khu vực này trong tháng đó ảnh hưởng tới sự có mặt của chúng.

- TS8: hầu hết các tháng có độ mặn bằng không trừ tháng 3 là 0,1‰. Ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. xuất hiện ở tất cả các tháng.

- TS9: với giới hạn nghiên cứu ở cửa sông nên chúng tôi chỉ tiến hành thu mẫu đối chứng ở tháng 1 và tháng 2 với điểm hoàn toàn nước ngọt này. Tại đây, ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. xuất hiện với mật độ cao ở cả 2 tháng (CPUE = 185,5 ở tháng 1 và 68,7 ở tháng 2).



Hình 4. Giới hạn phân bố của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh

4. THẢO LUẬN

Hệ số tương quan Spearman's được sử dụng để đánh giá mối quan hệ giữa các yếu tố môi trường và phân bố của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp.. Kết quả cho thấy, sự xuất hiện của chúng không phụ thuộc vào thời gian và nhiệt độ nước mà được quyết định phần nhiều bởi vị trí các điểm ở cửa sông và độ mặn của nước (Bảng 1).

Bảng 1. Hệ số tương quan Spearman's giữa các yếu tố môi trường và sự xuất hiện của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở cửa sông Tiên Yên, Quảng Ninh

	Điểm	Tháng	Nhiệt độ (°C)	Độ mặn (‰)
Tháng	-0.098			
Nhiệt độ (°C)	-0.117	0.398*		

Độ mặn (‰)	-0.819*	-0.005	-0.271*	
CPUE	0.658*	-0.064	-0.113	-0.584*

*: $p < 0.01$

Mặc dù xuất hiện của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. không phụ thuộc vào thời gian, tuy nhiên chiều dài cơ thể trung bình tăng dần theo các tháng liền kề nhau với chu kỳ thứ nhất bắt đầu từ đầu mùa mưa và chu kỳ thứ hai bắt đầu từ thời điểm chuyển giao giữa hai mùa (Hình 2). Như vậy có thể thấy, tại cửa sông Tiên Yên, *Opsariichthyes* sp. sinh sản ít nhất hai lần trong năm và chúng định cư tại đây trong giai đoạn sớm của sự phát triển. Hay nói cách khác, cửa sông này là vùng ương dưỡng giai đoạn sớm của loài *Opsariichthyes* sp.

Tương quan chặt chẽ giữa sự xuất hiện của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. với các địa điểm nghiên cứu và nồng độ muối thể hiện giới hạn phân bố của chúng ở cửa sông này. Về mặt địa điểm, chúng bị giới hạn bởi điểm TS6 là điểm độ mặn không lớn hơn 8,4‰. Tuy nhiên, khi xem xét chi tiết mối tương quan giữa CPUE và độ mặn ở từng điểm, ta thấy rõ giới hạn về nồng độ muối của môi trường mà chúng có thể phân bố. Chúng xuất ở điểm TS6, tuy nhiên chỉ vào các tháng có độ muối rất thấp (dưới 0,4‰) với mật độ rất thấp, và hầu như rất ít xuất hiện. Tại điểm TS7, ta thấy sự có mặt của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. suốt thời gian từ tháng 7 đến tháng 1 trừ tháng 11. Trong khoảng thời gian này, nồng độ muối hòa tan của môi trường nước thường xuyên nhỏ hơn 0,9‰, chỉ tháng 11 có độ mặn là 2,4‰. Tại điểm TS8 và TS9 là hai điểm nước ngọt hoàn toàn có sự xuất hiện của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. ở tất cả các tháng. Như vậy, phân bố của chúng không xác định ở các khu vực cố định mà phụ thuộc vào nồng độ mặn của môi trường và trong nghiên cứu này, nồng độ muối giới hạn môi trường của ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. là 0,9‰.

5. KẾT LUẬN

Ấu trùng, cá con *Opsariichthyes* sp. xuất hiện quanh năm và chủ yếu phân bố ở phần phía trong cửa sông, tuy nhiên chúng bị giới hạn nồng độ muối nhỏ hơn hoặc bằng 0,9‰.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chen, Y. (2008), “Fauna Sinica. Osteichthys. Cypriniformes II”, Science Press, Beijing, China.
2. Kawanabe, H., Mizuno, N., and Hosoya, K. (2002), *Freshwater fishes of Japan*, Yama-Kei Publishers, Tokyo, Japan.

3. Kottelat, M. (2001), *Freshwater Fishes of Northern Vietnam: A preliminary checklist of the fishes known or expected to occur in northern Vietnam with comments on systematics and nomenclature*, The World Bank.
4. Nguyễn Văn Hào và Nguyễn Hữu Dực (2000), “Two new species of the fish genus *Opsariichthys* from Vietnam”, *Tạp chí Sinh học*, Số 22, tr.12-16.
5. Nguyễn Văn Hào và Ngô Sĩ Vân (2001), *Cá nước ngọt Việt Nam, Tập I*, Nxb Nông nghiệp, Hà Nội.
6. Huynh Q.T. and I.S. Chen (2013), “A new species of Cyprinid fish of genus *Opsariichthys* from Ky Cung – Bang Giang river basin, Northern Vietnam with notes on the taxonomic status of the genus from Northern Vietnam and Southern China”, *Journal of Marine Science and Technology*, Vol. 21, Suppl, pp.135-145.
7. Serov, D. V., Nezdoliy, V. K. and Pavlov, D. S. (2006), *The Freshwater Fishes of Central Vietnam*, KMK Scientific Press Ltd.
8. Huỳnh Quang Thiện và I-Shiung Chen (2015), *Mô tả lại giống cá cháo *Opsariichthys* (Teleostei: Cyprinidae) ở Việt Nam*, Hội nghị Khoa học toàn quốc về Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật lần thứ 6, Hà Nội.
9. Mai Đình Yên (1978), *Định loại các loài cá nước ngọt Việt Nam*, Nxb Khoa học và Công nghệ, Hà Nội.

DISPERSAL LIMITATION OF OPSARICHTHYES SP. LARVAE AND JUVENILES IN THE TIEN YEN ESTUARY, QUANG NINH PROVINCE

Abstract: To investigate the distributional pattern of *Opsariichthys* sp. in one estuarine environment, monthly collections by a seine net from the bank water of the Tien Yen estuary, northern Vietnam from March 2013 to February 2014 resulting in a total of 1018 larvae and juveniles were collected and analysed. The mean of water temperature and salinity when the fishes were collected ranged from 17.1°C (January) to 30.1°C (September) and from 1.7‰ (Junly) to 12.6‰ (March). Larvae and juveniles of *Opsariichthyes* sp. occurred a whole year, concentrated on dry season with the avergae of CPUE being 73.04 individuals per haul. The mean of body length increased from May to September and from October to April of the following year, implying that this fish could have at least two spawning seasons in a year. From the stations along the estuary, this fish was mainly distributed in the inner part of the estuary and at stations where the salinity $\leq 0.9\text{‰}$.

Key words: *Opsariichthyes*, early stage, salinity, estuary, ecological limitation, Tien Yen.

THE COMPLEX FLUCTUATION CONDUCTIVITY IN HIGH- T_c SUPERCONDUCTOR AT ZERO MAGNETIC FIELD

Bui Duc Tinh¹, Pham Gia Hien, Le Minh Thu, Nguyen Quang Hoc

Hanoi National University of Education

Abstract: The time-dependent Ginzburg-Landau (TDGL) equation with thermal noise is used to calculate the complex fluctuation conductivity in high- T_c superconductor in three dimensional (3D) model at zero magnetic field. The nonlinear interaction term in the TDGL is treated within self-consistent Gaussian approximation we go beyond the often used lowest Landau level approximation. The expressions of the complex fluctuation conductivity including all Landau levels is presented in explicit form which is applicable essentially to both temperature above and below T_c . Our results are in good agreement with experimental data on high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Keywords: Complex conductivity; High- T_c superconductors; Ginzburg-Landau equation

1. INTRODUCTION

The investigation of thermal fluctuation on complex conductivity in strongly high- T_c superconductors (HTSC) have been a subject for active research for many years, mainly due to discovery of the HTSC in which the effects are enhanced by the short coherence length and the anisotropy and high- T_c . The fluctuation conductivity was calculated by Aslamasov and Larkin in the framework of the microscopic (BCS) theory [1], the calculation fast becomes too cumbersome in more complicated situations involving external magnetic field, layered structure etc and a more phenomenological Ginzburg-Landau approach is more effective. In the Gaussian fluctuations regime (ignoring the nonlinear interaction term in the TDGL for above the mean-field transition temperature), the formulas for the superconducting complex fluctuation conductivity in the normal phase at zero magnetic field have been very early obtained within the TDGL equation [2].

¹ Nhận bài ngày 20.12.2015, gửi phản biện và duyệt đăng ngày 25.01.2016.
Liên hệ tác giả: Bùi Đức Tinh; Email: bdtinh@hnue.edu.vn.

In this paper we will calculate the complex fluctuation conductivity including all Landau levels in a 3D superconductor at zero magnetic field by using TDGL approach with thermal fluctuations conveniently modeled by the Langevin white noise. The nonlinear interaction term in the TDGL is treated in self-consistent Gaussian approximation. A main contribution of our paper is an explicit form of the Green function incorporating all Landau levels. One of the main result of our work is that analytically explicit expression for the complex fluctuation conductivity at zero magnetic field is applicable essentially to both above and below the mean-field transition temperature (unlike Ref. [1]). The result is compared with experimental data [4] on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO).

2. THEORY

2.1. The Ginzburg - Landau Model in 3D

We can start with the Ginzburg - Landau (GL) free energy in 3D at zero magnetic field:

$$F_{GL} = \int d^3r \left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla \Psi|^2 + \frac{\hbar^2}{2m_c} |\partial_z \Psi|^2 + a |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 \right\}, \quad (1)$$

We assume linear dependence $a = \alpha T_c^{mf} (t^{mf} - 1)$, $t \equiv T/T_c^{mf}$. The “mean field” critical temperature T_c^{mf} depends on UV cutoff, τ_c , of the “mesoscopic” or “phenomenological” GL description, specified later. Effective Cooper pair mass in the ab plane is m^* (disregarding for simplicity the anisotropy between the crystallographic a and b axes) while along the c axis it is much larger m_c . The two scales, the coherence length $\xi^2 = \hbar^2 / (2 m^* \alpha T_c)$; and the penetration depth, $\lambda^2 = c^2 m^* b' / (4 \pi e^2 \alpha T_c)$ define the GL ratio $\kappa \equiv \lambda / \xi$, which is very large for HTSC. The electric current, $\mathbf{J} = \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_s$, includes both the Ohmic normal part:

$$\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E}, \quad (2)$$

and the supercurrent:

$$\mathbf{J}_s = \frac{ie^* \hbar}{2m^*} (\Psi^* \mathbf{D} \Psi - \Psi \mathbf{D} \Psi^*). \quad (3)$$

In order to study transport phenomena in superconductor, one uses the time dependent Ginzburg-Landau (TDGL) equation [5,6]:

$$\Gamma_0^{-1} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - i \frac{e^*}{\hbar} \Phi \right) \Psi = - \frac{\delta F_{GL}}{\delta \Psi^*} + \zeta, \quad (4)$$

where Γ_0^{-1} is the order parameter relaxation time [7], $\Phi = -E(\tau)y$ is the scalar electric potential describing the driving force in a purely dissipative dynamics. The electric field is coordinate independent but is a monochromatic periodic function of time $E(\tau) = E \exp(-i\omega\tau)$.

Throughout most of the paper we use the coherence length ξ as a unit of length and $H_{c2} = \Phi_0 / 2\pi\xi^2$ as a unit of the magnetic field. In analogy to the coherence length and the penetration depth, one can define a characteristic time scale. In the superconducting phase a typical “relaxation” time is $\tau_{GL} = m^* \Gamma_0^{-1} \xi^2 / \hbar^2$. It is convenient to use the following unit of the electric field and the dimensionless field: $E_{GL} = H_{c2} \xi / c \tau_{GL}$, $\varepsilon(\tau) = E(\tau) / E_{GL}$. The TDGL Eq. (4) written in dimensionless units reads:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + i\varepsilon(\tau)y \right) \varphi + \frac{t^{mf} - 1}{2} \varphi + |\varphi|^2 \varphi = \bar{\zeta}. \quad (5)$$

The order parameter field and the thermal noise were rescaled: $\Psi^2 = (2\alpha T_c^{mf} / b') \varphi^2$, $\zeta = \bar{\zeta} (2\alpha T_c^{mf})^{3/2} / b'^{1/2}$. The “mean field” critical temperature T_c^{mf} depends on UV cutoff. This temperature is higher than measured critical temperature T_c due to strong thermal fluctuations on the mesoscopic scale, and it will be renormalized later. The Langevin white-noise forces $\bar{\zeta}$ are correlated through $\langle \bar{\zeta}^*(r, \tau) \bar{\zeta}(r', \tau') \rangle = 2\alpha t^{mf} \delta(r-r') \delta(\tau - \tau')$ with $\beta = \sqrt{2Gi\pi}$, where the Ginzburg number is defined by $Gi = \frac{1}{2} (8e^2 \kappa^2 \xi \gamma T_c^{mf} / c^2 \hbar^2)^2$ with $\gamma^2 = m^* / m_c$ being an anisotropy parameter. The dimensionless current density is $\mathbf{J}_s = J_{GL} \mathbf{j}_s$ where

$$\mathbf{j}_s = \frac{i}{2} (\psi^* \mathbf{D} \psi - \psi \mathbf{D} \psi^*), \quad (6)$$

with $J_{GL} = c H_{2c} / (2\xi \kappa^2)$ being the unit of the current density. Consistently the conductivity will be given in units of $\sigma_{GL} = J_{GL} / E_{GL} = c \gamma^2 / (4\pi \kappa^2)$. This unit is close to the normal state conductivity σ_n in dirty limit superconductors [8]. In general there is a factor k of order one relating the two: $\sigma_n = k \sigma_{GL}$.

2.2. The self-consistent Gaussian approximation

The cubic term in the TDGL Eq. (5) will be treated in the self-consistent Gaussian approximation [9] by replacing $|\varphi|^2 \varphi$ with a linear one $2\langle |\varphi|^2 \rangle \varphi$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi + a_r \varphi = \bar{\zeta}, \quad (7)$$

leading the “renormalized” value of the coefficient of the linear term:

$$a_r = \frac{t^{mf} - 1}{2} + 2\langle |\varphi|^2 \rangle. \quad (8)$$

The relaxational linearized TDGL equation with a Langevin noise, Eq. (7), is solved using the retarded (G^0 for $\tau < \tau'$) Green function (GF) $G^0_{k_z}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau')$:

$$\psi(\mathbf{r}, \tau) = \int \frac{dk_z}{2\pi} e^{-ik_z z} \int d\mathbf{r}' \int d\tau' G^0_{k_z}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}', \tau') \bar{\zeta}_{k_z}(\mathbf{r}', \tau'). \quad (9)$$

The GF satisfies:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{k_z^2}{2} + a_r \right) G^0_{k_z}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau - \tau') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\tau - \tau'). \quad (10)$$

The solution of Eq. (10) is:

$$G^0_{k_z}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = \frac{1}{2\pi} \theta(\tau) \exp \left(-a_r \tau - \frac{k_z^2}{2} \tau - \frac{X^2 + Y^2}{2\tau} \right), \quad (11)$$

with $X = x - x', Y = y - y', \tau = \tau - \tau'$. $\theta(\tau)$ is the Heaviside step function.

The thermal average of the superfluid density in 3D (density of Cooper pairs) can be expressed via the Green functions.

$$\langle |\varphi(\mathbf{r}, \tau)|^2 \rangle = 2\beta t^{mf} \int_{\tau=\tau_c}^{\infty} |G^0_{k_z}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)|^2 d\tau = \frac{\beta t^{mf}}{2\pi^{3/2}} \left(\frac{1}{\sqrt{\tau_c}} - \sqrt{2\pi a_r} \right). \quad (12)$$

The critical temperature T_c is defined as

$$T_c^{mf} = T_c \left(1 + \frac{2\beta'}{\sqrt{\pi^3 \tau_c}} \right), \quad (13)$$

where $\beta' = \sqrt{2Gi'\pi}$ with $Gi' = \frac{1}{2} (8e^2 \kappa^2 \xi \gamma T_c / c^2 \hbar^2)^2$.

Then Eq. (8) can be solved for a_r :

$$a_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta'^2 t^2}{2\pi^2} + t - 1 + \frac{2\beta' t}{\pi} \sqrt{\frac{\beta'^2 t^2}{4\pi^2} + t - 1} \right), \quad (14)$$

where $t = T / T_c$ and note that $\beta t^{mf} = \beta' t$.

3. THE COMPLEX CONDUCTIVITY AT ZERO MAGNETIC FIELD

3.1. Theoretical calculation

We can express the supercurrent density, defined by Eq. (6), via the Green functions as following:

$$j_y^s(\tau) = i\beta t \int \frac{dk_z}{2\pi} e^{-ik_z z} \int d\mathbf{r}' \int d\tau' G_{k_z}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau - \tau') \frac{\partial}{\partial y} G_{k_z}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau - \tau') + c.c., \quad (15)$$

where $G_{k_z}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau - \tau')$ as the Green function of the linearized TDGL Eq. (5) in the presence of the scalar potential. One finds correction to the Green function to linear order in the electric field:

$$G_{k_z}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau'') = G_{k_z}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau'') - i \int d\mathbf{r}_1 \int d\tau_1 G_{k_z}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \tau_1) \varepsilon(\tau_1) y_1 G_{k_z}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}', \tau_2'), \quad (16)$$

where $\varepsilon(\tau_1)$ are the scalar electric potential and electric field in dimensionless units respectively, $\tau_1' = \tau - \tau_1$, and $\tau_2' = \tau_1 - \tau'$.

Substituting the full Green function (16) into expression (15), then doing the Fourier transform this current with respect to frequency one then obtains complex conductivity:

$$\sigma_s(\omega) = \frac{j(\omega)}{\varepsilon(\omega)} = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega), \quad (17)$$

Where:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\beta' t}{8\pi\omega^2} \frac{2}{3} \left\{ (2a_r)^2 - (4a_r^2 + \omega^2)^{3/4} \cos \left[\frac{3}{2} \arctan \left(\frac{\omega}{2a_r} \right) \right] \right\}, \quad (18)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\beta' t}{8\pi\omega^2} \left\{ -\sqrt{2a_r} \omega + \frac{2}{3} (4a_r^2 + \omega^2)^{3/4} \sin \left[\frac{3}{2} \arctan \left(\frac{\omega}{2a_r} \right) \right] \right\}. \quad (19)$$

The result (18) and (19) are consistent with the results of Larkin and Varlamov [1] if quartic term, $|\Psi|^4$, in GL free energy is neglected for above the mean-field transition temperature. Our results are applicable essentially to both above and below the mean-field transition temperature.

3.2. Comparison with experiment

We compare our results with the experimental results of M. S. Grbic, *et al.* [4] at $\omega/2\pi = 15.15\text{GHz}$ on an underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) single crystal with $T_c = 87\text{K}$. The comparison is presented in Fig.1 in which the real part and the imaginary part of the complex conductivity curves were fitted simultaneously to Eq. (18) and Eq. (19) with the normal-state conductivity measured in Ref. [4] to be $\sigma_n = 1.25 \times 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$. The parameters we obtain from the fit are: $H_{c2}(0) = T_c dH_{c2}(T)/dT|_{T_c} = 186\text{T}$ (corresponding to $\xi = 13.3\text{\AA}$), the GL parameter $\kappa = 48.7$, and the factor $k = \sigma_n / \sigma_{\text{GL}} = 0.62$, where we take $\gamma = 7.8$ for optimally doped YBCO in Ref. [11]. Using those parameters, we obtain $G'i = 1.62 \times 10^{-3}$ (corresponding to $\beta' = 0.177$). Note that the real part and the imaginary part of the complex conductivity were fitted to Eq. (18) and Eq. (19) with using the same fitting parameters.

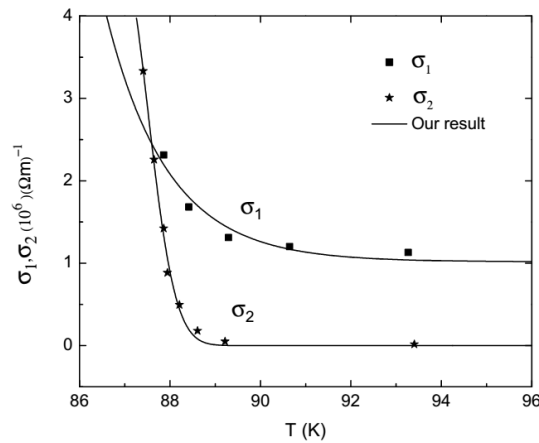


Figure 1. Points are the real part and the imaginary part of the complex conductivity of an underdoped YBCO in Ref. [4] in zero magnetic field. The solid lines are the theoretical values calculated from Eq. (18) and Eq. (19) with fitting parameters (see text).

4. CONCLUSION

Time dependent Ginzburg-Landau equations with thermal noise describing the thermal fluctuations is used to investigate the complex conductivity in HTSC in 3D at zero magnetic field in the presence of strong thermal fluctuations on the mesoscopic scale in linear response. We use the self-consistent Gaussian approximation to treat the nonlinear interaction term in TDGL. Therefore the analytically explicit expression for the complex conductivity including all Landau levels we obtain is valid for both above and below the mean-field transition temperature. The real part and imaginary part of the conductivity are in good qualitative and even quantitative agreement with experimental data on YBCO.

REFERENCES

1. A.Larkin and A.Varlamov, *Theory of fluctuations in superconductors*, (Clarendon Press, Oxford, 2005).
2. H.Schmidt, Z.Phys. 216 (1968) 336.
3. D.P.Li, B.Rosenstein and V.Vinokur, J. of Superconductivity and Novel Magnetism 19 (2006) 369.
4. M. S. Grbic, M.Pozek, D. Paar, V.Hinkov, M.Raichle, D.Haug, B.Keimer, N.Barisic, and A. Dulcic, Phys. Rev. B 83 144508 (2011).
5. J. B. Ketterson and S. N. Song, *Superconductivity* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
6. B. Rosenstein and V. Zhuravlev, Phys. Rev. B 76 (2007) 014507.
7. R. J.Troy and A. T. Dorsey, Phys. Rev. B 47 (1993) 2715.
8. N. Kopnin, *Vortices in Type-II Superconductors: Structure and Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
9. B. D. Tinh, D. Li and B. Rosenstein, Phys. Rev. B 81 (2010) 224521.
10. D. Li and B. Rosenstein, Phys. Rev. B 65 (2002) 220504(R).
11. B. D. Tinh and B. Rosenstein, Phys. Rev. B 79 (2009) 024518.

ĐỘ DẪN ĐIỆN XOAY CHIỀU CỦA VẬT LIỆU SIÊU DẪN NHIỆT ĐỘ CAO KHI KHÔNG CÓ TỪ TRƯỜNG NGOÀI

Tóm tắt: Chúng tôi sử dụng phương trình Ginzburg-Landau phụ thuộc thời gian có kể đến thăng giáng nhiệt để tính toán độ dẫn điện xoay chiều của vật liệu siêu dẫn nhiệt độ cao trong mô hình ba chiều khi không có từ trường ngoài. Số hạng tương tác trong phương trình được tuyến tính hóa bằng phương pháp gần đúng Gaussian và chúng tôi tính đóng góp của các mức Landau cao hơn vào độ dẫn điện. Chúng tôi thu được biểu thức giải tích chính xác độ dẫn điện xoay chiều bao gồm tất cả các mức Landau, biểu thức này áp dụng cho nhiệt độ trên và dưới nhiệt độ tới hạn T_c . Kết quả của chúng tôi phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm của vật liệu siêu dẫn nhiệt độ cao $YBa_2Cu_3O_{7-5}$.

Từ khóa: Độ dẫn điện xoay chiều; Siêu dẫn nhiệt độ cao; Phương trình Ginzburg-Landau.