

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thanh Hoàng

**MÔ PHỎNG MONTE CARLO CHO HỆ VI CẦU TỬ TÍNH
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{POLY}(\text{GLYCIDYL METHACRYLATE})$**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU QUANG HỌC,
QUANG ĐIỆN TỬ VÀ QUANG TỬ**

Mã số: 9440127

TP. Hồ Chí Minh - 2024

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: PGS.TS Nguyễn Mạnh Tuấn
2. Người hướng dẫn 2: PGS.TS Trần Hoàng Hải

Phản biện 1: ...

Phản biện 2: ...

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ , ngày tháng năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

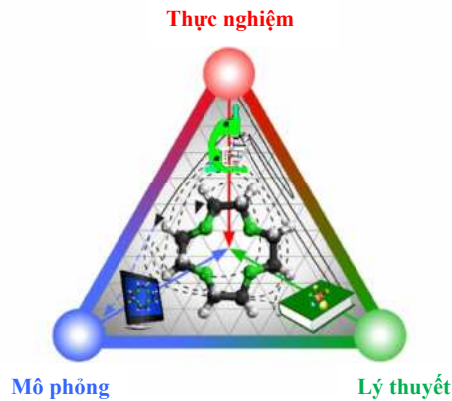
MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Khoảng một thập niên trở lại đây, vật liệu tổ hợp (nanocomposite) được tập trung nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi dựa vào những tính chất nổi trội như linh động, có thể kết hợp nhiều ưu điểm của các vật liệu thành phần cũng như vật liệu nền làm tăng tính sinh khả dụng cũng như hiệu quả ứng dụng. Với những ưu điểm đó, vật liệu tổ hợp với thành phần là các hạt nano từ được nhúng trong lớp vỏ polymer phân hủy sinh học đã được đưa vào ứng dụng thực tiễn như đánh dấu nhãn sinh học, hệ vi lưu (micro fluidics), hệ phân phối thuốc hướng đích, tăng thân nhiệt cục bộ... cho thấy tiềm năng to lớn của chúng trong lĩnh vực sinh dược học, y sinh học nói riêng và các ứng dụng thực tiễn khác nói chung.

Để đưa vào các ứng dụng thực tiễn có sử dụng từ trường ngoài, đặc biệt là các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh học, việc khảo sát, phân tích và đánh giá các đặc trưng từ tính, cụ thể là các thông số vi từ nội tại như dị hướng từ, mô-men xoắn, nhiệt độ khóa (blocking temperature) của các vật liệu này là rất quan trọng, là nhân tố chính chi phối hiệu quả của vật liệu khi đưa vào ứng dụng thực tiễn. Do đó, việc xác định chính xác thông tin hàm phân bố kích thước cũng như ảnh hưởng của vật liệu nền và vai trò của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực của các hạt nano từ bên trong vật liệu tổ hợp đóng vai trò then chốt trước khi đưa vào các ứng dụng y sinh.

Một mặt, tuy các phương pháp phân tích thực nghiệm hiện đại có ưu điểm là trực quan, có thể định tính và định lượng các đại lượng vĩ mô (macroscopic) nhưng tồn kém về thời gian, nhân lực, vật lực, độ lặp lại không cao, nhiều thiết bị đắt tiền chưa được trang bị trong nước. Bên cạnh đó, các thí nghiệm và đo đạc ở những điều kiện đặc biệt (nhiệt độ rất cao hoặc nhiệt độ tuyệt đối 0 K, kích thích xung laser tần số siêu nhanh – ultrafast) là khó thậm chí một vài trường hợp không thể thực hiện được. Ngoài ra, hệ vật liệu có kích thước ở cấp độ vi mô (microscopic) dẫn đến khả năng định lượng các đại lượng cần đo trở thành thách thức đối với các phương pháp đo đạc thực nghiệm.



Sự liên hệ giữa thực nghiệm, lý thuyết & mô phỏng
máy tính trong khoa học vật liệu

Mặt khác, các lý thuyết từ tính đã có một lịch sử hình thành và phát triển lâu dài bên cạnh thực nghiệm trực quan, nó khái quát hóa và tạo ra một nền tảng vững chắc cho các nghiên cứu cũng như ứng dụng các vật liệu từ vào thực tiễn. Từ đó xây dựng nên các công cụ tính toán mạnh mẽ chẳng những góp phần hỗ trợ giải quyết những hạn chế của thực nghiệm mà còn kiến tạo ra các mô hình toán – khung xương của các mô phỏng máy tính, cho phép không chỉ đào sâu nghiên cứu hơn nữa tính chất vi từ nội tại của vật liệu mà còn có thể làm thực nghiệm với giá rẻ, giải phóng sức lao động của người nghiên cứu, độ lặp lại cao, rút ngắn thời gian nghiên cứu, có thể tiên nghiệm các tính chất vĩ mô của vật liệu. Một thập kỷ trở lại đây, các hệ máy tính hiệu năng cao (High performance computer), siêu máy tính (Super computer) được ra đời với cấu hình vượt trội cộng hưởng cùng các giải thuật tính toán song song mạnh mẽ, cho phép tính toán và mô phỏng các hệ vĩ mô (mẫu thực) từ các tham số ở cấp độ vi mô (nguyên tử) với số lượng lên đến hàng tỷ nguyên tử. Bên cạnh đó, gần đây hệ máy tính lượng tử (Quantum computer) ra đời, càng thúc đẩy tiềm năng to lớn cho các nghiên cứu tính toán và mô phỏng cho khoa học nói chung và khoa học vật liệu

nói riêng. Ngoài ra, thành quả của cuộc cách mạng công nghiệp lần thứ tư với sự ra đời của các kỹ thuật hiện đại như dữ liệu lớn (Big data) và học máy (Machine learning) đã mở ra các hướng nghiên cứu mới mẽ mang đầy tính tiên nghiệm trong việc thiết kế và nghiên cứu vật liệu. Tuy nhiên, nhiều tính chất và hiện tượng của vật liệu xảy ra trên hai hoặc nhiều quy mô (Scale) ở cả không gian và thời gian. Điều này gây ra sự thiếu thông tin, đánh giá không đầy đủ ở nghiên cứu thực nghiệm hoặc sử dụng các xấp xỉ gần đúng/bỏ qua trong các tính toán thuần túy/mô phỏng máy tính, mà nếu cố gắng thực hiện toàn bộ sẽ dẫn đến lãng phí thời gian và tiền bạc. Thiếu sự tham chiếu qua lại giữa kết quả thực nghiệm, lý thuyết và tính toán mô phỏng dẫn đến các kết quả thu được trở nên “rời rạc”. Để giải quyết vấn đề đó, việc kết hợp cả nghiên cứu thực nghiệm, lý thuyết và mô phỏng máy tính để khảo sát tính chất của các loại vật liệu đang dần trở thành một xu hướng mới trên thế giới.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Với mong muốn xây dựng một mô hình nghiên cứu tính chất từ tính cho các cấu trúc vật liệu tổ hợp thông dụng đang được đưa vào các ứng dụng y sinh học hiện nay như liposome, vi cầu, vi nang, micelles, dendrimer, kể cả các vật liệu dựa trên nền carbon (CNT, Graphene) cùng với những hiểu biết hạn hẹp của bản thân, tác giả cố gắng thực hiện một nghiên cứu đa chiều kết hợp thực nghiệm, lý thuyết từ tính và mô phỏng máy tính để hình thành nên một mô hình cho phép khảo sát, định lượng và đánh giá một cách chi tiết nhất có thể các tính chất vi từ nội tại của hệ vật liệu tổ hợp. Dựa vào các nghiên cứu trước đây của chúng tôi, đồng thời nhằm đơn giản hóa để thuận lợi trong việc khảo sát, cụ thể hóa nhưng không làm mất đi tính tổng quát của mô hình, một hệ vật liệu tổ hợp đơn giản được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như vi cầu từ tính Fe_3O_4 /Poly(glycidyl methacrylate) chứa các hạt nano từ Fe_3O_4 được lựa chọn để làm đối tượng khảo sát cụ thể. Từ đó, tác giả thực hiện luận án “*Mô phỏng Monte Carlo cho hệ vi cầu từ tính Fe_3O_4 /Poly(glycidyl methacrylate)*”. Tên luận án – do những quy định về chỉnh sửa tên nên không bao hàm được toàn bộ số lượng công việc được nghiên cứu sinh thực hiện trong luận án này. Phần nội dung luận án bên dưới sẽ thể hiện đầy đủ trình tự công việc trong nghiên cứu này.

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Trong luận án này, phần đầu tác giả trình bày các phương pháp thực nghiệm nhằm chế tạo và đo đạc các đặc trưng vĩ mô ban đầu của vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /Poly(glycidyl methacrylate).

Phần tiếp theo, tác giả sử dụng các tính toán số dựa trên các lý thuyết từ nhằm khảo sát về các thông số nội tại của vật liệu tổng hợp được như hàm phân bố kích thước hạt, hằng số dị hướng từ hiệu dụng. Các thông số này kết hợp với kết quả thu được từ thực nghiệm sẽ trở thành thông số đầu vào cho các mô phỏng máy tính nhằm biểu thị/đại diện một cách chính xác nhất vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /Poly(glycidyl methacrylate) tổng hợp được, đồng thời tăng sự chính xác cho các kết quả mô phỏng.

Cuối cùng, tác giả thực hiện các phương pháp mô phỏng máy tính cho hệ thực (mẫu vật liệu đã tổng hợp) như Monte Carlo, mô phỏng mô hình spin nguyên tử được thực hiện để khảo sát, đánh giá và định lượng các thông số vi từ nội tại cũng như hành vi động học từ tính phức tạp của vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /Poly(glycidyl methacrylate). Từ những kết quả thu được, tác giả cố gắng đưa ra một số các tiên nghiệm quan trọng cho thực nghiệm.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

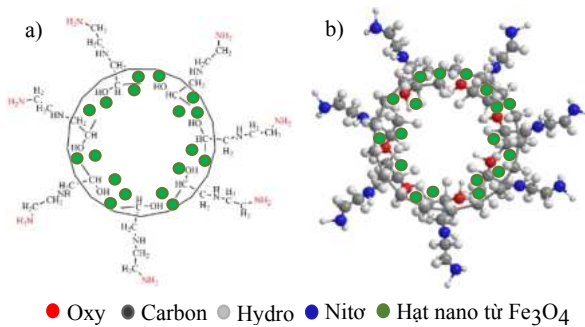
1.1. Vi cầu từ tính Fe_3O_4 /Poly(Glycidyl Methacrylate)

Poly (Glycidyl Methacrylate) (PGMA) là một polymer phổ biến trong cả ứng dụng công nghiệp lẫn y sinh vì các đặc điểm: rẻ tiền, tương hợp sinh học và không độc hại, có khả năng tự hợp (self-assembly), phân hủy sinh học và nhạy cảm với pH. Hình thái của các dẫn xuất PGMA rất độc đáo, có thể tạo ra các cấu trúc phức tạp bằng cách tự hợp, chẳng hạn như micelle (hình cầu, hình trụ ...), micelle đảo (RM), viên nang và hạt nano [5]. Ngoài ra, các tác nhân khác nhau của các yếu tố bên trong và bên ngoài, chẳng hạn như chiều dài và tỷ lệ của phần kỵ nước, pH, thành phần dung môi và nhiệt độ có thể thay đổi hình thái của chúng [6]. Ngoài ra, ưu điểm của PGMA là ưa nước, các nhóm epoxy có thể dễ dàng biến đổi để mang nhiều nhóm chức phản ứng như NH_2 , $COOH$, SH , có thể

liên hợp với các phân tử sinh học (kháng thể, peptit, thuốc) [7], và tính ổn định (không kết tụ) trong các môi trường sinh học khác nhau. Để hình thành một hệ vật liệu vi cầu đơn giản đưa vào các ứng dụng thực tiễn bằng việc sử dụng từ trường ngoài, các hạt nano từ Fe_3O_4 (một vật liệu quen thuộc, rẻ tiền, dễ tổng hợp, tính tương hợp sinh học tốt, độ từ hóa bão hòa cao) được phân tán vào bên trong ma trận polymer PGMA hình thành nên vi cầu từ tính Fe_3O_4 /Poly(Glycidyl Methacrylate).

Quá trình phân tán này còn có tác dụng nhằm tránh sự kết tụ của các hạt nano từ (nguyên nhân là do các tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, lực hút London-van der Waals giữa các hạt nano từ) gây ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu [8]. Các khảo sát trước đây đã cho thấy tiềm năng to lớn của chúng trong y học nano, công nghệ sinh học và sinh học phân tử [9].

1.1.1. Thành phần cấu tạo



Hình 1.2. Mô hình minh họa vi cầu từ tính Poly(Glycidyl Methacrylate) 2 chiều (a) và 3 chiều (b)

1.1.2. Vật liệu nền Poly(Glycidyl Methacrylate)

-Danh pháp thường dùng: Poly(Glycidyl Methacrylate); 2 - Propenoic acid, 2 - methyl-, oxiranylmethyl ester.

-Công thức phân tử: $(C_7H_{10}O_3)_n$

- $M_n = 10.000-20.000$ (đvC)

- Đặc điểm: phân hủy sinh học và thông minh nhạy cảm với pH, poly (glycidyl methacrylate), đóng rắn hoặc trương nở khi có sự thay đổi pH của môi trường xung quanh, có thể tạo ra các loại polymer khối (block copolymer) có khả năng đáp ứng nhiều hơn 1 loại kích thích từ môi trường bên ngoài (dual responsive), có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều, ít bị kết tụ nên được dùng làm tác nhân phân tán. Ngoài ra, bề mặt dễ biến tính để tạo thêm các nhóm chức amino NH_2 -, diện tích bề mặt lớn, đuôi kỵ nước quay vào bên trong lõi tạo thành một khoảng trống giữa hạt vi cầu. Gần đây, được sử dụng trong công nghệ MEM (Micro ElectroMechanical) để đóng gói (packaging) các chip sử dụng trong cơ thể người hoặc các trong các hệ tương tác với các phân tử sinh học.

1.1.3. Vật liệu thành phần: Hạt nano từ Fe_3O_4

Oxit sắt từ Fe_3O_4 là một oxit hỗn hợp $FeO.Fe_2O_3$ thuộc nhóm ceramic từ, được gọi là Ferrite. Trong một ô đơn vị đều có 8 vị trí tứ diện và 16 vị trí bát diện.

Một hệ vật liệu từ cụ thể sẽ tồn tại các dạng năng lượng từ khác nhau. Tổng của tất cả các dạng năng lượng từ đóng góp vào hệ hình thành năng lượng từ tổng cộng. Cực tiểu hóa năng lượng tổng cộng sẽ quy định cấu trúc domain của hạt nano từ. Thông số này rất quan trọng trong quá trình mô phỏng máy tính cho các vật liệu từ.

1.1.4. Ứng dụng tiềm năng của vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /Poly(Glycidyl Methacrylate)

Vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /Poly(Glycidyl Methacrylate) hiện nay đang được ứng dụng rộng rãi trong các ứng dụng y sinh có sử dụng từ trường ngoài quan trọng như: phân phối thuốc hướng đích, tăng thân nhiệt cục bộ, vi lưu và xử lý nước (hấp phụ ion kim loại nặng). Qua đó cho thấy tiềm năng lớn của vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /Poly(Glycidyl Methacrylate).

1.2. Mô phỏng máy tính trong khoa học vật liệu

Mô phỏng trên máy tính là việc sử dụng máy tính để mô phỏng (bắt chước) lại các sự kiện/hiện tượng trong tự nhiên (hệ thống) dựa trên một mô hình được xây dựng trước đó (mô hình giải tích).

Quá trình mô phỏng trên máy tính yêu cầu các chi tiết kỹ thuật như: trạng thái ban đầu của mô hình, điều kiện biên, thể tương tác. Với các bước chính: xây dựng mô hình → xây dựng chương trình → chạy thử → tham chiếu kết quả. Việc xây dựng chương trình tùy vào mô hình được xây dựng trước đó và các kết quả mong muốn thu được, có rất nhiều những phần mềm miễn phí hoặc thương mại được dựng (build) và đóng gói (package) sẵn các thư viện như Materials studio, GROMACS, LAMMPS, Quantum ESPRESSO, VASP... hoặc tự build bằng các ngôn ngữ lập trình thông dụng như C++, Matlab, Python...

1.3. Tình hình nghiên cứu

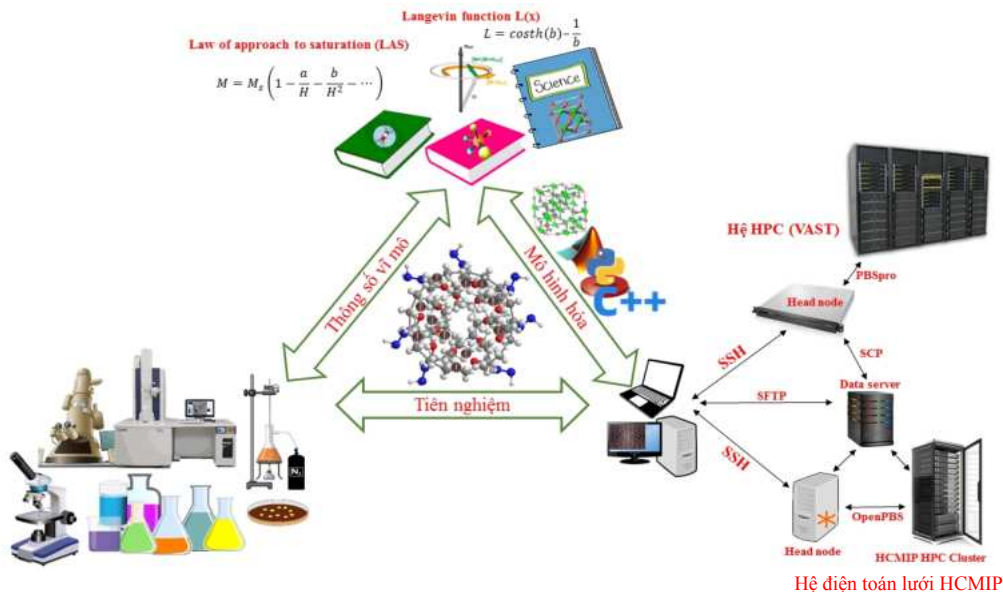
1.3.1. Trong nước

Đến thời điểm hiện tại, theo hiểu biết tốt nhất của tác giả, chưa ghi nhận được các công trình nghiên cứu về hệ vật liệu vi cầu từ tính PGMA từ thực nghiệm, lý thuyết cho đến mô phỏng máy tính.

1.3.2. Trên thế giới

Các nghiên cứu của các học giả trên thế giới đã cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu vi cầu từ tính PGMA trong y sinh học. Việc khảo sát đặc trưng của chúng bằng các phương pháp phân tích thực nghiệm và các thí nghiệm “in-vitro” cũng đã được thực hiện, tuy nhiên việc khảo sát về tính chất từ của vật liệu vi cầu từ tính PGMA vẫn chưa được thực hiện một cách thấu đáo.

Trong khuôn khổ luận án này, nhằm khảo sát trực quan và chi tiết về tính chất từ của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ (polymer PGMA là vật liệu phi từ, nên tính chất từ của vật liệu vi cầu phụ thuộc hoàn toàn vào tính chất từ của các hạt nano từ Fe_3O_4 phân bố bên trong ma trận polymer PGMA) – điều mà các học giả khác chưa báo cáo, tác giả sẽ thực hiện tổng hợp vật liệu vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ và sử dụng một số các phương pháp phân tích thực nghiệm cần thiết tối thiểu (nhằm giảm thiểu tối đa chi phí) để khảo sát các đặc trưng của vật liệu vi cầu chế tạo được. Thêm vào đó, tác giả sẽ áp dụng các phương pháp tính toán số để ước lượng thông số vi từ nội tại quan trọng đại diện cũng như quyết định tính chất từ của vật liệu vi cầu như hằng số dị hướng từ và xác định chính xác sự phân bố kích thước của các hạt nano từ Fe_3O_4 định hình bên trong vi cầu. Ngoài ra, theo nhận định của tác giả, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 sẽ ảnh hưởng đến sự phân bố của chúng bên trong ma trận polymer PGMA. Hơn nữa, tương tác lưỡng cực cũng có vai trò và ảnh hưởng nhất định đến tính chất từ của vật liệu vi cầu. Nhằm làm sáng tỏ nhận định đó, phương pháp mô phỏng Monte Carlo được thực hiện để chứng minh sự tồn tại của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 được tải trong vi cầu. Cuối cùng, nhằm khảo sát các thông số khác như mô-men xoắn, phân bố mô-men từ của các hạt nano từ, sự ảnh hưởng của kích thước hạt nano từ lên tính chất từ của hệ vật liệu, vai trò và ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực lên tính chất từ của hệ vật liệu..., các mô phỏng mô hình spin nguyên tử sẽ được thực hiện dựa trên dữ liệu đầu vào là các kết quả thu được từ thực nghiệm và tính toán lý thuyết số được thực hiện trước đó nhằm tăng tính chính xác và đảm bảo các mô phỏng mô tả chính xác nhất hệ vật liệu thực đang xét. Bởi vì việc khảo sát định tính/định lượng các thông số vi từ nội tại buộc phải được thực hiện ở những điều kiện đặc biệt (như nhiệt độ tuyệt đối, nhiệt độ Curie, nhiệt độ cao, loại bỏ sự tồn tại của tương tác lưỡng cực, ràng buộc hướng đo đạc, thay đổi kích thước/khoảng cách giữa các hạt nano từ trong vi cầu...) mà đối với các phương pháp thực nghiệm là rào cản/thách thức lớn nên các phương pháp mô phỏng máy tính được thực hiện để vượt qua rào cản đó. Bởi vì thông số đầu vào cho các mô phỏng máy tính là thu được từ thực nghiệm cho nên sai số nếu có trong mô hình nghiên cứu này sẽ chỉ xuất phát từ sai số của thực nghiệm (do sai số của phép đo, người đo đạc, điều kiện thực nghiệm...) mà không phải bản thân mô hình hay các phương pháp mô phỏng máy tính được trình bày trong luận án này. Khái quát hóa các phương pháp nghiên cứu của luận án được mô tả ở hình 1.28, chi tiết từng quá trình thực hiện sẽ được tác giả trình bày cụ thể ở các chương sau.

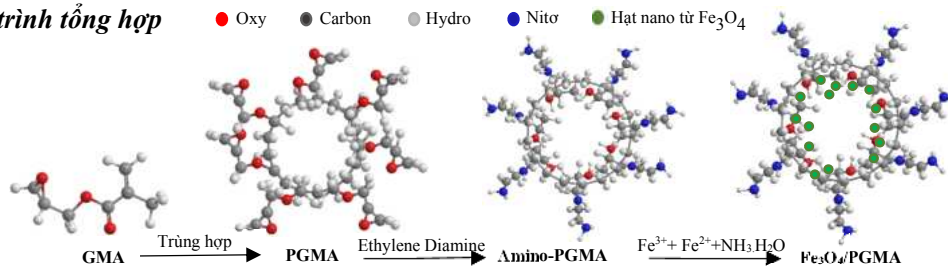


Hình 1.28. Khái quát các phương pháp nghiên cứu của luận án
Sự kết hợp nghiên cứu đa chiều: Thực nghiệm, lý thuyết và mô phỏng.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Quy trình tổng hợp



Hình 2.1. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp vật liệu vi cầu từ tính $Fe_3O_4/PGMA$.

2.1.2. Các phương pháp phân tích

Các phương pháp đo đặc hiện đại và cơ bản được sử dụng để thu được các đặc trưng thiết yếu nhất của vật liệu tổng hợp được như: nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), từ kế mẫu rung (VSM), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

2.2. Tính toán lý thuyết số

2.2.1. Định luật tiếp cận bão hòa (The Law of approach to saturation - LAS)

2.2.2. Làm khớp với hàm Langevin

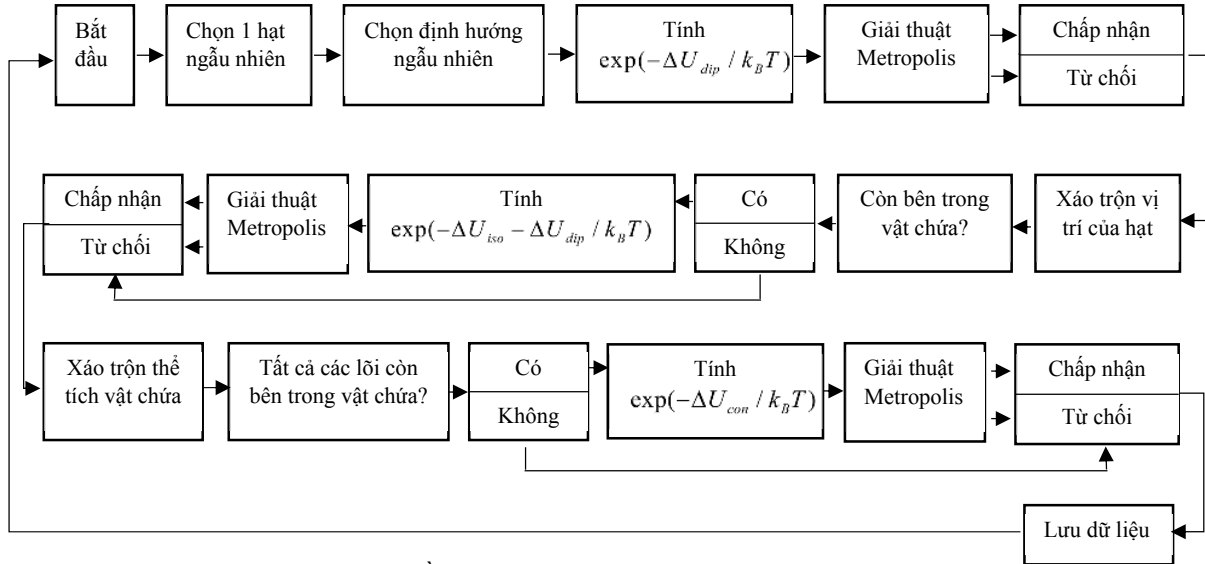
2.2.3. Các chương trình (program) tính toán lý thuyết số và biểu thị kết quả

2.3. Mô phỏng máy tính

2.3.1. Mô phỏng Monte Carlo (MC)

Phương pháp mô phỏng MC hằng số áp suất [87,88] được sử dụng để mô phỏng sự định hình các cụm (cluster) hạt nano Fe_3O_4 bên trong vật liệu vi cầu từ tính PGMA, để thực hiện mô phỏng đầu tiên ta phải xây dựng mô hình toán học. Trong các bước thực nghiệm tổng hợp vật liệu đã được trình bày ở phần trước của luận án, các hạt nano từ Fe_3O_4 được hình thành bằng cách kết tủa tại chỗ bên trong ma trận polymer PGMA, khi các hạt Fe_3O_4 được hình thành xem như chúng được phân tán ổn định bên trong dạng keo (colloidal - ma trận polymer PGMA), do đó

chúng ta sẽ áp dụng lý thuyết DLVO [89] để mô tả các tương tác đẳng hướng (isotropic) giữa các hạt nano từ bao gồm ái lực Van der Waals, lực đẩy tĩnh điện và bao gồm nguyên lý loại trừ Pauli [90].



Hình 2.9. Sơ đồ giải thuật mô phỏng Monte Carlo cho các hạt nano Fe_3O_4 định hình bên trong vi cầu PGMA.

2.3.2. Mô phỏng mô hình spin nguyên tử

Mô phỏng spin nguyên tử coi nguyên tử như sở hữu một mômen từ cục bộ, với lý thuyết điện tử đi đôi với phương trình chuyển động của các spin nguyên tử [94]. Bằng cách này, mô phỏng spin nguyên tử thu hẹp khoảng cách giữa các phương pháp mô phỏng vi từ (micromagnetic) và mô phỏng từ các nguyên lý ban đầu (ab initio), đồng thời cho phép khảo sát các tính chất vi mô chi tiết và phức tạp như dị hướng bề mặt, động học spin gây ra bởi xung laser siêu nhanh (ultrafast), thế trao đổi hiệu dịch (exchange bias) ở các hạt nano từ cấu trúc lõi vỏ, các màng mỏng từ đa lớp, mômen xoắn của spin từ... [95].

Để tận dụng tốt các nền tảng có sẵn và không phải xây dựng mã (build code) lại từ đầu, ta có thể sử dụng các gói mô phỏng spin nguyên tử với mã nguồn mở sẵn có như VAMPIRE, tuy nhiên các chức năng vẫn chưa hoàn thiện và còn trong quá trình phát triển [90] nên cần tinh chỉnh (modify) theo yêu cầu công việc. Lỗi của VAMPIRE package dựa trên nền tảng các lý thuyết từ tính quan trọng, không chỉ sử dụng mô hình spin Heisenberg mở rộng bao hàm các nguyên tắc vật lý thiết yếu của vật liệu từ tại quy mô nguyên tử bằng cách sử dụng toán tử Hamiltonian spin cổ điển như ở mô hình Ising, mà còn bao hàm động học spin nguyên tử dựa trên phương trình Landau-Lifshitz-Gilbert và phương trình Langevin. Để hoạt động, VAMPIRE đòi hỏi một bộ tệp đầu vào bao gồm 3 loại tệp (unitcell, material và input). Các đại lượng từ tính trong gói phần mềm được quy định theo chuẩn riêng và khi tham chiếu với kết quả thực nghiệm cần phải được quy đổi theo chuẩn đo lường quốc tế (hệ SI).

2.3.3. Hệ thống thực hiện mô phỏng

2.3.3.1. Hệ tính toán hiệu năng cao

Các mô phỏng trong luận án này được thực hiện trên hệ tính toán hiệu năng cao (HPC) của Trung tâm tin học và tính toán – Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam (VAST) thông qua giao thức Secure Shell (ssh) bằng Terminal trên hệ điều hành Linux (hình 2.12) hoặc Cmd/Windows subsystem for Linux – WSL trên nền tảng Windows.

Các mô phỏng Monte Carlo buộc phải chạy ở chế độ đơn nhân (Serial), trong khi các mô phỏng khác được chạy ở chế độ đa nhân (Para CPU) và tính toán song song trên 2-3 node (Mỗi node 20 core) để tăng tốc độ tính toán. Hoặc chạy trên card GPU Tesla P100 để giảm thời gian tính toán.


```

a) nthoang@head01:~$ cat /etc/passwd | grep head01
143351.head01:Pe1 radical_039 nncuong:0:0:openmp:
143352.head01:U2Net3_S123F2_5 nddung:23:13:53:R:long_gpu:
143353.head01:a4 nvtrang:0:0:openmp:
143354.head01:a5 nvtrang:0:0:openmp:
143355.head01:a6 nvtrang:0:0:openmp:
143356.head01:a7 nvtrang:0:0:openmp:
143357.head01:a2 pmquan:0:0:openmp:
143358.head01:a3 pmquan:0:0:openmp:
143359.head01:MoS2-3 nthong:0:0:para_cpu:
143362.head01:FePC nthyen:265:59:4:R:para_cpu:
143381.head01:FePC nthyen:167:52:5:R:para_cpu:
143382.head01:FePC nthyen:0:0:para_cpu:
143383.head01:FePC nthyen:0:0:para_cpu:
143384.head01:MoA1B nthong:0:0:para_cpu:
143386.head01:CoPC nthyen:0:0:para_cpu:
143387.head01:CoPC nthyen:0:0:para_cpu:
143388.head01:CoPC nthyen:37:04:16:R:para_cpu:
143433.head01:U2Net3_HeadKs_5 nddung:09:29:39:R:long_gpu:
143450.head01:MoS2-1 nthong:0:0:para_cpu:
143451.head01:MoS2-2 nthong:0:0:para_cpu:
143452.head01:FePC nthyen:0:0:para_cpu:
143453.head01:ZFC-DIP-2nm nthoang:0:0:para_cpu:
143454.head01:ZFC-DIP-5nm nthoang:0:0:para_cpu:
nthoang@head01 ~$

```

```

b) GNU nano 2.3.1 File: Dipole_2 node.sh
#!/bin/bash
#PBS -N Dipole
#PBS -j oe
#PBS -m abe
#PBS -M nthoang@hcmip.vast.vn
#PBS -l select=3:ncpus=20:mpiprocs=20:mem=4G
#PBS -q para_cpu
cd vmpire1
mpirun -np 60 ./vampire-parallel.

```

```

c) GNU nano 2.3.1 File: long_gpu.sh
#!/bin/bash
#PBS -N Anisotropy
#PBS -j oe
#PBS -m abe
#PBS -M nthoang@hcmip.vast.vn
#PBS -l select=1:ncpus=1:ngpus=1:mem=16G
#PBS -q long_gpu
cd vmpire1
./vampire-serial

```

Hình 2.12. Hệ HPC – VAST

(a) Workload manager & Jobs scheduler của hệ HPC – VAST

(b) (b, c) Các tệp Scripts để chạy các mô phỏng của luận án trên hệ HPC.

2.3.3.2. Hệ điện toán lưới



Hình 2.13. Hệ điện toán lưới HCMIP

(a) Hệ điện toán lưới HCMIP

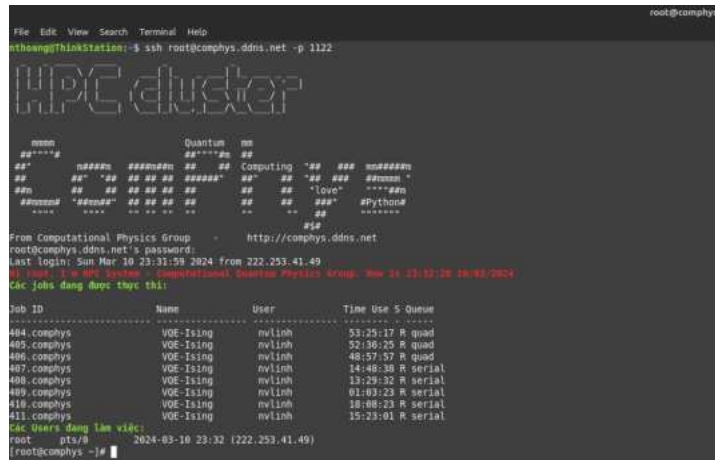
(b, c) Workload manager & Jobs scheduler của cụm HPC Cluster trong hệ

(d) Server Data trong hệ điện toán lưới.

Thời gian gần đây, do nhu cầu thực hiện các nghiên cứu tính toán ngày càng tăng, số lượng người dùng (\$USER) trên hệ HPC – VAST tăng đáng kể. Để đảm bảo nhu cầu công việc cũng như nhằm phát triển một mô hình tính toán hiệu năng cao theo hướng hiện đại hóa, chia sẻ tài nguyên rộng khắp và đáp ứng được các kỹ thuật như dữ liệu lớn (Big data), học máy (Machine learning) cũng như bao hàm được kiến trúc tính toán hiện đại như điện toán đám mây (Cloud computing) cho các mô phỏng máy tính để nghiên cứu khoa học vật liệu nói riêng và các khía cạnh khác của khoa học nói chung, tác giả đã xây dựng hệ điện toán lai hóa (hybrid) phục vụ tính toán hiệu năng cao bao gồm một cụm cluster nhỏ (Phụ lục IX) gồm các Worker Nodes (CPU và GPU) tính toán, một Master Node kiêm Web Server và một Server Data dựa trên kiến trúc điện toán lưới (Grid computing) [101,102]. Hệ thống được đặt tại Viện Vật Lý TP.HCM – VAST (chi tiết tại <http://hcmip.ac.vn/hpc>), giai đoạn tiếp theo sẽ thử nghiệm việc submit trực tiếp các

jobs trên nền tảng Web backend 3.0 mà không cần sử dụng các tệp kịch bản (scripts) phức tạp nhằm đơn giản hóa và hướng đến sự thân thiện với người dùng. Dữ liệu tính toán mô phỏng trên hệ sau khi hoàn thành sẽ được tự động đẩy về Server Data, từ đó dữ liệu sẽ được tải về máy tính cá nhân (client) thông qua giao thức SCP (secure copy) hoặc SFTP (Secure File Transfer Protocol). Ngoài ra, để hợp nhất và tiện lợi trong việc lưu trữ, các dữ liệu tính toán sau khi được thực hiện trên hệ HPC – VAST cũng sẽ được truyền về Server Data này thông qua giao thức SCP.

Ưu điểm của hệ điện toán này là có thể thực hiện và quản lý các Jobs mô phỏng và tính toán trên hệ thống trên nhiều nền tảng thiết bị, từ điện thoại thông minh, máy tính bảng, đến máy tính cá nhân... Ngoài ra, dữ liệu sẽ được ghi và sắp xếp vào hệ thống lưu trữ (Server Data), sau đó có thể sử dụng kỹ thuật học có giám sát (Supervised Learning) để thực hiện phân loại tự động (classification) – một bước cơ bản của quy trình học máy (Machine learning). Sau khi được phân loại, các dữ liệu này có thể được hồi quy (regression) để đưa ra các tiên nghiệm trong khả năng cho phép.



```

File Edit View Search Terminal Help
root@comphys:~# ssh root@comphys.ddns.net -p 1122
root@comphys:~#
HPC cluster
Quantum
From Computational Physics Group - http://comphys.ddns.net
root@comphys.ddns.net:~#
last login: Sun Mar 10 23:31:59 2024 from 222.253.41.49
Các Jobs đang được thực thi:
Job ID      Name      User      Time Use S Queue
-----
484.comphys VQE-Ising nvlinh    53:25:17 R quoad
485.comphys VQE-Ising nvlinh    52:26:25 R quoad
486.comphys VQE-Ising nvlinh    48:57:57 R quoad
487.comphys VQE-Ising nvlinh    14:48:38 R serial
488.comphys VQE-Ising nvlinh    13:29:32 R serial
489.comphys VQE-Ising nvlinh    01:03:23 R serial
418.comphys VQE-Ising nvlinh    18:08:23 R serial
411.comphys VQE-Ising nvlinh    15:23:01 R serial
Các Users đang làm việc:
root      pts/0          2024-03-10 23:32 (222.253.41.49)
[root@comphys ~]#

```

Hình 2.14. Hệ điện toán Comphys.

Gần đây, do nhu cầu tính toán tăng cũng như mở rộng ra cho các nghiên cứu về tính toán lượng tử (Quantum computing) trong lĩnh vực hóa lý và khoa học vật liệu cũng như chạy các tính toán tiền mô phỏng trước khi chạy trực tiếp trên máy tính lượng tử của IBM, tác giả xây dựng thêm một hệ điện toán hiệu năng cao Comphys (hình 2.14) để thuận tiện trong công việc nghiên cứu (phụ lục X). Cấu trúc tương tự như hệ HCMIP ở trên nhưng có nâng cấp thêm nhiều chức năng mới để hỗ trợ cho các tính toán lượng tử.

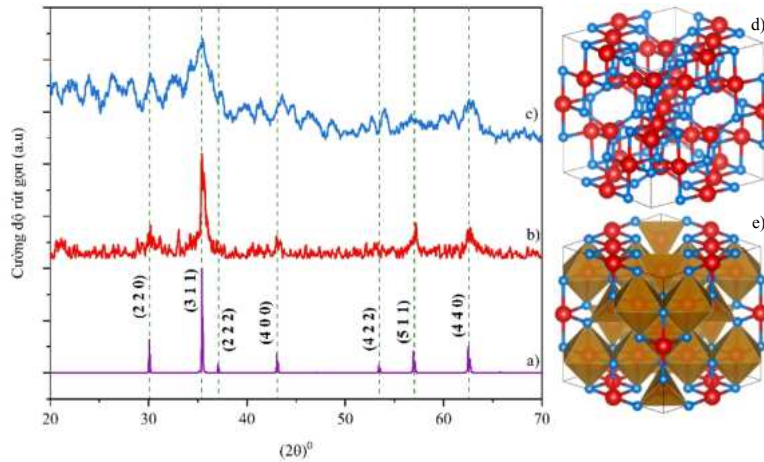
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả thực nghiệm và tính toán lý thuyết số

3.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 3.1 biểu thị giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu: (b) hạt nano từ Fe_3O_4 trần (không được bọc phủ PGMA) và (c) vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ đã tổng hợp được. Theo giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3.1b, c), các đỉnh (peak) nhiễu xạ tại các mặt mạng (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) và (4 4 0) trùng khớp với dữ liệu phổ XRD chuẩn cho Fe_3O_4 (thẻ JCPDS No.75-0033 – hình 3.1a). Quan sát hình 3.1c, thành phần pha khác không được tìm thấy, điều này chứng minh rằng các hạt Fe_3O_4 tinh khiết đã được hình thành bên trong vi cầu PGMA. Tuy nhiên, ở đây cường độ nhiễu xạ tia X bị sụt giảm và đỉnh nhiễu xạ bị mở rộng so với hình 3.1b, nhận định ban đầu có thể nguyên nhân là do các hạt Fe_3O_4 định hình bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ có kích thước tinh thể nhỏ, điều này đã được thảo luận tại [103]. Ngoài ra, sự hiện diện của ma trận PGMA trên bề mặt các hạt Fe_3O_4 làm tăng nhiễu loạn trong cấu trúc [104]. Một nguyên nhân khác là do khi phân bố bên trong/trên bề mặt vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, các hạt nano từ Fe_3O_4 đã bị ma trận

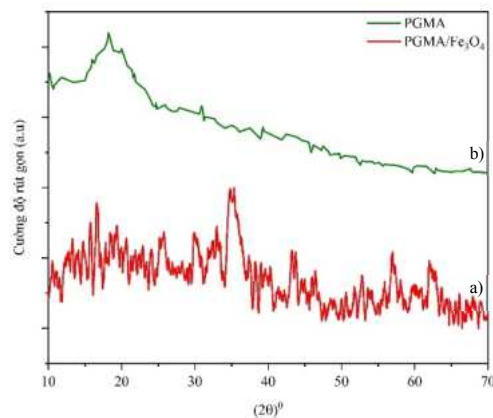
polymer PGMA cố định từ đó làm giảm khả năng kết tụ thành các cụm hạt (cluster) lớn đồng thời phân tán dần trải, từ đó làm cho mật độ hạt trở nên thấp hơn so với các hạt Fe_3O_4 trần. Kết quả là độ cao đỉnh nhiễu xạ bị suy giảm đồng thời độ rộng của đỉnh nhiễu xạ cũng bị mở rộng, điều này cũng đã được thảo luận bởi tác giả Majid Sakhi Jabir và cộng sự [105]. sử dụng phương trình Scherrer được sử dụng để thu được kích thước tinh thể trung bình (d_{XRD}) của mẫu Fe_3O_4 trần là $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 15.8$ (nm).



Hình 3.1. Giảm nhiễu xạ tia X của: (a) Phổ chuẩn của Fe_3O_4
(b) Hạt nano từ Fe_3O_4 trần; (c) Vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$
(d, e) Ô cơ sở và ô cơ sở đa diện của Fe_3O_4 .

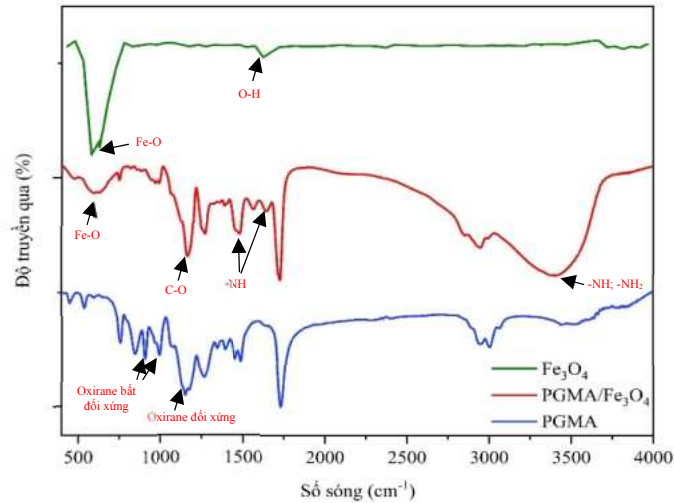
Hình 3.2 tham chiếu giảm nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ chế tạo được và polymer PGMA nền, ta nhận thấy rằng ở góc nhiễu xạ $2\theta = 17^\circ$ xuất hiện đỉnh nhiễu xạ duy nhất đặc trưng của vật liệu polymer PGMA [106], điều này chứng tỏ rằng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được có 2 thành phần rõ ràng gồm vật liệu nền polymer PGMA và vật liệu thành phần Fe_3O_4 .

Để xác định kích thước tinh thể của các hạt Fe_3O_4 phân tán bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, do kích thước của các hạt này nhỏ như đã thảo luận ở trên, phương pháp Scherrer sử dụng độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng trở nên có sai số đáng kể do độ rộng đỉnh nhiễu xạ bị mở rộng, một phương pháp với độ chính xác cao như tán xạ chùm tia X góc hẹp (Small Angle X-Ray Scattering - SAXS) có thể được sử dụng. Một mặt, do điều kiện chưa cho phép nên luận án cũng chưa thực hiện được các phép đo này. Mặt khác, thông số thực nghiệm quan trọng cần thiết để cung cấp cho các mô phỏng máy tính được thực hiện ở phần sau của luận án là kích thước lõi từ mà không phải là kích thước tinh thể, do đó một phương pháp khác dựa trên lý thuyết từ tính sẽ được sử dụng để thu được thông số về kích thước lõi từ, chi tiết được trình bày ở bên dưới.



Hình 3.2. Giảm nhiễu xạ tia X của:
(a) Vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$; (b) Polymer PGMA [106].

3.1.2. Phổ hồng ngoại chuyển Fourier (FTIR)



Hình 3.3. Phổ FTIR của các mẫu ở chế độ truyền qua

(a) PGMA; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$; (c) Fe_3O_4 [107].

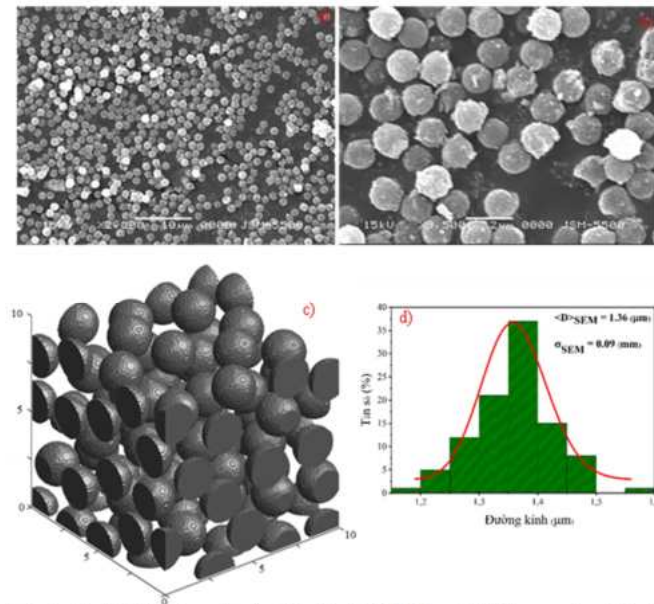
Phổ FTIR của PGMA tinh khiết (hình 3.3a) cho thấy các vùng hấp thụ đặc trưng xuất hiện tại vị trí số sóng 1149 cm^{-1} và 846 cm^{-1} , 993 cm^{-1} tương ứng có liên quan đến vòng oxirane ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$) đối xứng và vòng oxirane ($-\text{CH}_2\text{-O-CH-}$) bất đối xứng (các epoxide) (Hình 3.4a). Bên cạnh đó, xuất hiện dao động kéo căng (stretch) của nhóm chức cacbonyl (C=O) trong PGMA xuất hiện ở số sóng 1730 cm^{-1} .

Tuy nhiên, phổ FTIR của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ ở hình 3.3b cho thấy các dốc (dip) ở 846 cm^{-1} và 993 cm^{-1} gần như biến mất, đặc trưng tương ứng với vòng oxirane bất đối xứng ($-\text{CH}_2\text{-O-CH-}$). Bên cạnh đó, sự xuất hiện của các dải hấp thụ mới ở 3399 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} và 1644 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo căng (stretch) và uốn cong (bend) của N-H và kéo căng (stretch) của N-H₂, chứng tỏ sự hiện diện của các nhóm chức -NH và -NH₂, là kết quả của việc sửa đổi PGMA bởi Ethylenediamine, làm cho các epoxide (các vòng oxirane) mở vòng (hình 3.4b). Mặt khác, sự hiện diện của dải hấp thụ mới được quan sát ở 592 cm^{-1} ở hình 3.3b tương ứng với sự dao động của liên kết Fe-O (quan sát phổ FTIR của Fe_3O_4 tinh khiết ở hình 3.3c [107], chứng tỏ sự tồn tại của các hạt nano từ Fe_3O_4 trong các vi cầu PGMA. Mặt khác, dốc quan sát được tại 1130 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm chức (C-O) bị dịch chuyển sang vùng tần số cao hơn, điều này cho thấy rằng polymer PGMA tương tác với các ion kim loại của Fe_3O_4 và cố định chúng (tương tác hấp phụ bởi lực liên phân tử \rightarrow hình thành liên kết phối trí), kết quả tương tự đã được báo cáo bởi tác giả Jana Koubkova và cộng sự [108].

3.1.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

Hàm phân bố kích thước hạt của vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ (hình 3.6d) được xác định bằng cách đo đường kính của 100 hạt từ ảnh SEM, sau đó được biểu diễn bằng biểu đồ dạng cột, sau đó làm khớp (fitting) biểu đồ với hàm phân bố logarit-chuẩn.

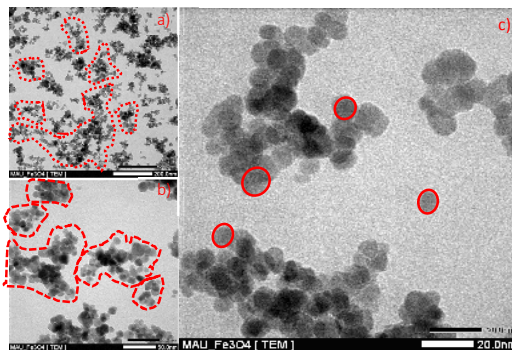
Ảnh SEM của vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ ở hình 3.6a, b cho thấy vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được có dạng hình cầu, đơn phân tán và kích thước khá đồng đều. Bên cạnh đó, bề mặt của các vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ khá gồ ghề, là kết quả của việc chỉnh sửa bề mặt vi cầu PGMA bằng Ethylenediamine và bởi vì sự hiện diện của các hạt nano từ Fe_3O_4 trên bề mặt. Kích thước trung bình của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được là $\langle D \rangle_{\text{SEM}} = 1.36\ \mu\text{m}$ và độ lệch chuẩn tương ứng là $\sigma_{\text{SEM}} = 0.09\ \mu\text{m}$. Kết quả này nhỏ hơn so với báo cáo của các nhóm tác giả khác [62,63,65,67,68]. Một chương trình đơn giản được tác giả viết bằng Matlab với đầu vào là các thông số thu được từ ảnh SEM ở trên nhằm biểu thị các vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ trong không gian 3 chiều, giới hạn trong một hình hộp kích thước $10 \times 10 \times 10\ \mu\text{m}$ (hình 3.6c).



Hình 3.6. Ảnh SEM của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại 2 thang đo: (a) $10\ \mu\text{m}$ và (b) $2\ \mu\text{m}$.
 (c) Mô hình biểu thị các vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ trong không gian 3 chiều (Matlab)
 (d) Biểu đồ phân bố kích thước hạt và hàm phân bố logarit-chuẩn (đường in đậm).

3.1.4. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Như vấn đề đã nêu ra ở phần trước của luận án, độ phân giải của ảnh TEM vẫn không cho phép chúng ta xác định chính xác được kích thước hạt và hàm phân bố kích thước của các hạt Fe_3O_4 ở bên trong vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được. Giả sử với kỹ thuật hiển vi hiện đại hơn như HRTEM với độ phân giải cao hơn có thể cho chúng ta quan sát tốt hơn và từ đó có thể tạm thời xác định được phân bố kích thước, mặc dù vậy thì kích thước và hàm phân bố thu được chỉ đang xét cho 1 vi cầu và do đó cũng không thể đại diện cho toàn bộ các vi cầu bên trong mẫu được tổng hợp, hay nói cách khác nó chỉ mang tính chất cục bộ và không có ý nghĩa về mặt thống kê. Do đó, cách xác định chính xác kích thước hạt và hàm phân bố kích thước tương ứng sẽ được trình bày ở bên dưới.



Hình 3.7. Ảnh TEM của các hạt nano từ Fe_3O_4 trần ở các thang đo:
 a) $200\ \text{nm}$; b) $50\ \text{nm}$; c) $20\ \text{nm}$.

Nhằm mục đích quan trọng là quan sát được trực quan hình dạng và sự kết tụ của hạt nano từ Fe_3O_4 trong ma trận polymer PGMA để sử dụng những tham số này cho các bước nghiên cứu khác của luận án, ta tiến hành chế tạo theo chu trình thực nghiệm như phần thực nghiệm của luận án mà không sử dụng Ethylen Diamine, phủ lên để silic sau đó sấy khô và chụp ảnh TEM của mẫu vật liệu (hình 3.7). Một điều hiển nhiên rằng phương thức này không thể hoàn toàn đại diện cho quá trình định hình và kết tụ của Fe_3O_4 bên trong vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ chúng ta đang xét, do chúng ta đã phá vỡ cấu trúc trung mô (mesoscopic) của vật liệu. Tuy nhiên mục đích của phương thức này chỉ là để quan sát chính xác và trực quan dạng hình học của hạt nano từ Fe_3O_4 để có thể đưa ra mô hình chính

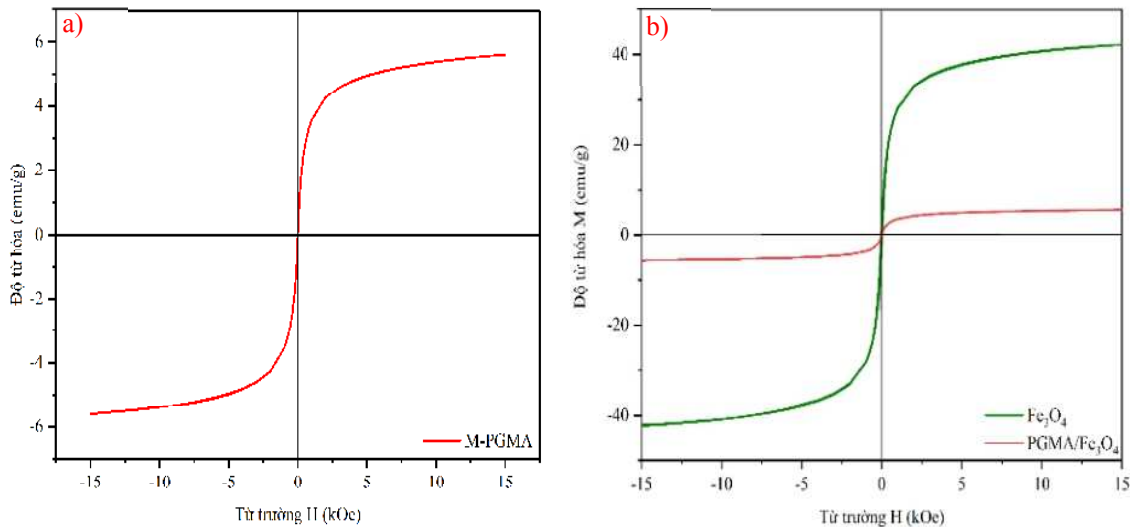
xác trong các tính toán lý thuyết số cũng như mô phỏng máy tính được thực hiện ở phần sau của luận án. Bên cạnh đó, chúng ta cũng có thể quan sát thấy sự kết tụ của các hạt nano từ Fe_3O_4 dưới tác dụng của các tương tác liên hạt, hình dạng/ kích thước khác nhau của các cụm hạt (cluster), đồng thời rút ra một thông tin gợi ý về số lượng các hạt Fe_3O_4 trong một cluster.

Quan sát ảnh TEM tại thang đo 200 nm và 50 nm (hình 3.7a, b), có thể thấy rõ ràng các hạt nano từ Fe_3O_4 không phân bố đồng đều mà kết tụ thành các cụm hạt (cluster) với kích thước và hình dạng khác nhau (đường khoanh vùng nét đứt). Rõ ràng là giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 có tồn tại tương tác lưỡng cực - nguyên nhân làm cho các hạt kết tụ thành các cụm hạt hoặc các chuỗi [111], điều này ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất các ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ [112]. Để khảo sát tương tác lưỡng cực giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 , kỹ thuật cộng hưởng sắt từ (Ferromagnetic resonance – FMR) có thể được sử dụng [113,114], tuy nhiên kỹ thuật này phức tạp, một phương pháp đơn giản hơn sẽ được trình bày ở phần sau của luận án.

Bên cạnh đó, quan sát ảnh TEM tại thang đo 20 nm, ghi nhận hạt Fe_3O_4 có dạng elip gần như hình cầu (hình 3.7c). Để đơn giản hóa trong quá trình tính toán và mô phỏng, ta giả sử hạt Fe_3O_4 là hình cầu với đường kính và hàm phân bố logarit chuẩn thu được từ phương pháp “Fitting” với hàm Langevin được trình bày ở phần trước của luận án.

3.1.5. Đường cong từ hóa

Vi cầu Fe_3O_4 /PGMA có hành vi siêu thuận từ (hình 3.8a). Độ từ hóa bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ/trường cường bức (H_c) thu được từ đường cong từ hóa được liệt kê ở bảng 2.5. Các hạt nano từ được định hình bên trong PGMA, dưới tác dụng của ma trận polymer PGMA lên các nguyên tử bề mặt, hình thành nên các lớp nhiễu loạn từ tính (sẽ được trình bày chi tiết ở bên dưới) → giảm mạnh độ từ hóa bão hòa so với các hạt nano Fe_3O_4 trần (hình 3.8b). Kết quả tương tự cho các hạt nano từ FeCo cũng đã được thảo luận bởi tác giả Davide Peddis và cộng sự [118].



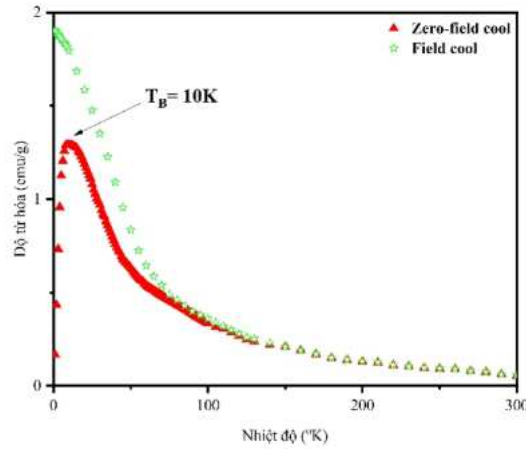
Hình 3.8. Đường cong từ hóa $M(H)$ tại nhiệt độ phòng (300 K) của:

(a) vi cầu Fe_3O_4 /PGMA

(b) vi cầu Fe_3O_4 /PGMA và các hạt nano Fe_3O_4 trần.

Bảng 2.5. Các thông số từ tính của vi cầu Fe_3O_4 /PGMA.

M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	K_{eff} (LAS) ($\times 10^3 \text{ J.m}^{-3}$)	K_{eff} (T_B) ($\times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$)
5.61	1.42	0.015	2.9 ± 0.6	1.9 ± 0.15

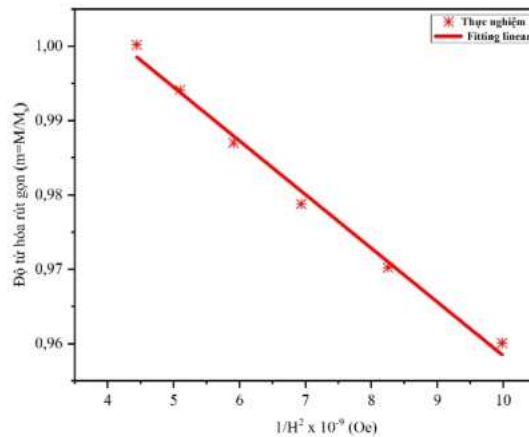


Hình 3.9. Đường cong từ hóa ZFC/FC của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

Đường cong từ hóa ZFC/FC của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ (hình 3.9). Nhiệt độ khóa (T_B) thu được từ đường cong từ hóa ZFC (đỉnh của đường cong ZFC) $\rightarrow T_B = 10 \text{ K} \rightarrow$ hằng số dị hướng từ hiệu dụng $K_{\text{eff}} = 19 \text{ kJ/m}^3$, giá trị này xấp xỉ với các kết quả được báo cáo bởi các học giả khác ($10\text{-}20 \text{ kJ/m}^3$) cho hạt Fe_3O_4 trần (có kích thước $\sim 5\text{-}8 \text{ nm}$) và lớn hơn cho vật liệu Fe_3O_4 dạng khối ($1.1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$) [123-131]. Nguyên nhân chính là do sự phụ thuộc của K_{eff} vào kích thước hạt nano từ Fe_3O_4 (K_{eff} tăng khi kích thước hạt giảm), điều này cũng đã được thảo luận bởi tác giả Abdel-Fatah Lehlooh và cộng sự [132], tác giả C. Nayek và cộng sự [133]. Cụ thể, nó được giải thích là do sự tăng dị hướng bề mặt (K_s) khi kích thước hạt giảm (khi kích thước hạt giảm, tỉ số giữa bề mặt và thể tích tăng lên dẫn đến dị hướng bề mặt có xu hướng tăng lên).

3.1.6. Tính toán lý thuyết số

3.1.6.1. Định luật tiếp cận bão hòa

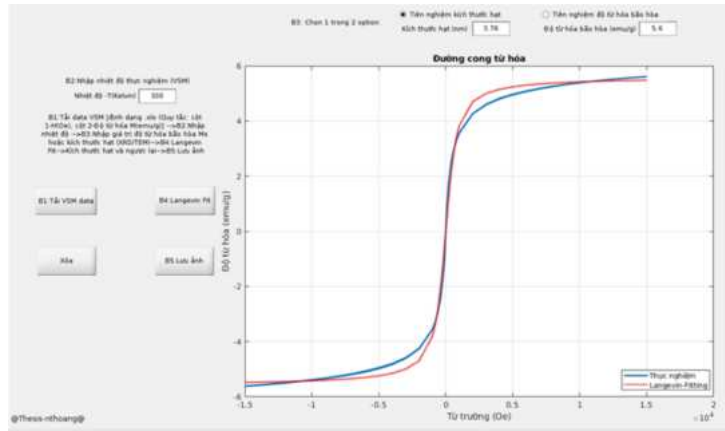


Hình 3.10. Mối liên hệ giữa $M/M_s - 1/H^2$ của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại trường lớn.

Đường nét đậm thể hiện “fitting” tuyến tính với dữ liệu thực nghiệm.

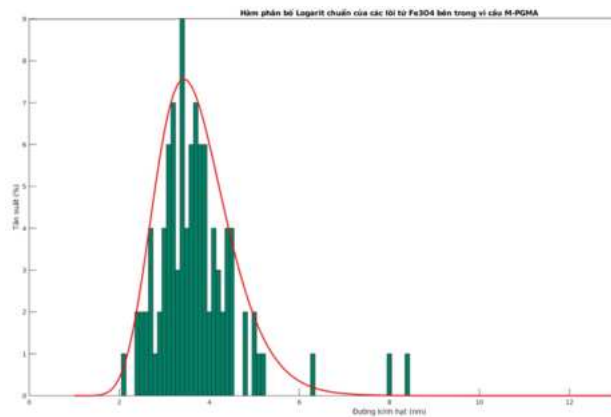
Ở đây chúng ta sử dụng độ từ hóa rút gọn ($m=M/M_s$), nó là hàm của $1/H^2$ được làm khớp (fitting) tuyến tính với phương trình 2.4 tại từ trường có độ lớn cao ($7.96 \times 10^5 - 1.19 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$) (hình 3.10). Giá trị b – độ dốc của đường “fitting” tuyến tính được sử dụng để tính K_{eff} theo phương trình 2.7. Giá trị ước lượng của hằng số dị hướng từ hiệu dụng (K_{eff}) của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại nhiệt độ phòng (300 K) là $K_{\text{eff}}(\text{LAS}) = 2.9 \pm 0.6 \times 10^3 \text{ (J/m}^3\text{)}$. So sánh với $K_{\text{eff}}(T_B)$ thu được ở trên, ta nhận thấy có sự khác biệt nhỏ (Thể hiện ở bảng 2.5), điều này có thể được hiểu dựa trên sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số dị hướng từ [134,135]. Kết quả là, độ lớn của K_{eff} giảm khi nhiệt độ tăng, do đó giá trị $K_{\text{eff}}(T_B)$ tại 10 K sẽ lớn hơn $K_{\text{eff}}(\text{LAS})$ thu được tại 300 K.

3.1.6.2. Làm khớp với hàm Langevin



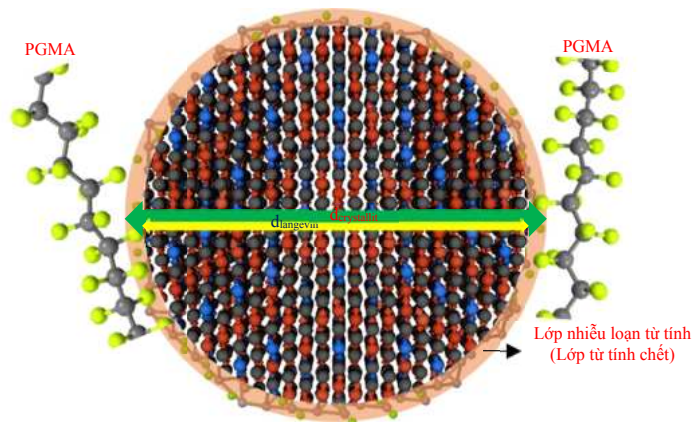
Hình 3.12. Chương trình nhằm “fitting” $M(H)$ với hàm Langevin được xây dựng bằng ngôn ngữ Matlab.

Nhằm tận dụng khả năng mạnh mẽ về các thư viện đồ họa có sẵn và tạo được giao diện người dùng (user interface), tác giả tạo một chương trình bằng ngôn ngữ Matlab (phụ lục IV) nhằm làm khớp – Fitting đường cong từ hóa $M(H)$ của hệ vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ thu được từ thực nghiệm với hàm Langevin để tự động tính toán và tiên nghiệm kích thước cũng như độ lệch chuẩn tương ứng các lõi từ (các hạt nano từ Fe_3O_4) của vật liệu (hình 3.12).



Hình 3.13. Đồ thị kích thước hạt tuân theo hàm phân bố kích thước hạt logarit-chuẩn cho trước.

→ $D = 3.76$ (nm), $\sigma_D = 0.77$ (nm) và hàm phân bố kích thước hạt tương ứng – hàm phân bố logarit-chuẩn (hình 3.13). Để thể hiện rõ hơn sự phân bố kích thước hạt Fe_3O_4 (lõi từ) bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, một chương trình được tác giả viết bằng Matlab để sinh ra các dữ liệu kích thước hạt cụ thể tuân theo hàm phân bố logarit-chuẩn đã thu được ở trên (hình 3.13).



Hình 3.16. Lớp nhiễu loạn từ tính trên bề mặt hạt nano từ Fe_3O_4 .

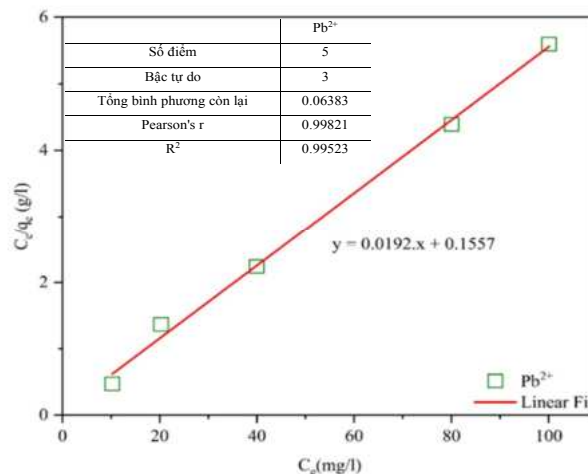
Kết hợp với kết quả FTIR trình bày ở trên, với sự tương tác của ma trận PGMA lên các hạt nano từ Fe_3O_4 , sẽ hình thành nên một lớp nhiễu loạn từ tính (disordered magnetic layer) ở bề mặt của các hạt Fe_3O_4 (hình 3.16). Nguyên nhân cụ thể là do tại bề mặt các hạt nano Fe_3O_4 , đối xứng phối trí đối với các ion kim loại giảm đáng kể do sự thiếu hụt nguyên tử Oxy, do đó các phân tử PGMA có thể lấp vào các chỗ trống trên bề mặt hạt nano từ Fe_3O_4 và chiếm vị trí của các nguyên tử bị thiếu và làm giảm sự ghép cặp spin-quỹ đạo. Các kết quả tương tự đã được báo cáo và thảo luận bởi 2 nhóm tác giả Yuan Yuan và cộng sự [136], Peddis.D và cộng sự [137]. Kết quả là hình thành nên lớp nhiễu loạn từ tính/từ tính chết bên ngoài bề mặt các hạt Fe_3O_4 . Lớp nhiễu loạn từ tính này chỉ bị thay đổi về mặt từ tính, còn về cấu trúc tinh thể hoàn toàn không bị ảnh hưởng. Qua đó ta có thể thấy được sau khi hình thành và phân bố bên trong ma trận PGMA, các hạt Fe_3O_4 bị cố định và chịu sự tương tác của các phân tử PGMA từ đó hình thành nên lớp nhiễu loạn từ tính, dẫn đến làm giảm kích thước lõi từ. Điều này góp thêm minh chứng cho nguyên nhân làm giảm độ từ hóa bão hòa của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ khi so với hạt nano Fe_3O_4 trần được trình bày ở trên.

Ở đây với điều kiện giả thuyết bỏ qua các sai số (phép đo và toán học) và kích thước tinh thể đo đạc được từ thực nghiệm là chính xác (Thực hiện bằng phương pháp tán xạ chùm tia X góc hẹp được đề cập ở trước đó), ta có thể đưa ra một mô hình thô nhằm tính ra được độ dày lớp nhiễu loạn từ tính là $d_{\text{disordered}} = d_{\text{crystallite}} - d_{\text{Langevin}}$ (hình 3.16).

3.1.7. Ứng dụng vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ trong xử lý nước

Để thực hiện các ứng dụng y sinh học phức tạp, đòi hỏi tốn kém chi phí và thời gian rất lớn đồng thời điều kiện thực nghiệm tại cơ sở nghiên cứu của tác giả cũng chưa cho phép thực hiện hiện các nghiên cứu sâu hơn cho các ứng dụng y sinh học, do đó tác giả thực hiện sơ bộ việc đo khả năng hấp phụ ion kim loại nặng của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, cụ thể là ion Chì (Pb^{2+}) – ion có nhiều và phổ biến nhất trong các nguồn nước đặc biệt là nước thải từ các khu công nghiệp nặng. Kết quả khảo sát cho thấy thời gian đạt cân bằng hấp phụ khoảng 120 phút. Nồng độ hấp phụ cực đại được tính bởi phương trình đẳng nhiệt Langmuir.

Mô hình Langmuir cho rằng phản ứng hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ thuộc về hấp phụ lớp đơn, tất cả các vị trí hấp phụ đều giống nhau và các chất bị hấp phụ không ảnh hưởng đến từng vị trí hấp phụ khác. Từ các điểm thực nghiệm, ta thực hiện “fitting” tuyến tính để thu được dạng tường minh của phương trình đẳng nhiệt Langmuir. Từ hình 3.17, chúng ta có thể thấy rằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá chính xác sự hấp phụ ion Pb^{2+} của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ ($R^2 = 0.99523$). Từ độ dốc và điểm cắt trục tung, ta tính được khả năng hấp phụ cực đại q_{max} của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ đối với ion Pb^{2+} là 78.2 mg/g và hằng số Langmuir $b = 0.0822$ (l/mg). Từ những kết quả đạt được, chúng ta có thể thấy rằng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ về cơ bản có khả năng loại bỏ các ion Chì (Pb^{2+}) trong các ứng dụng xử lý nước.

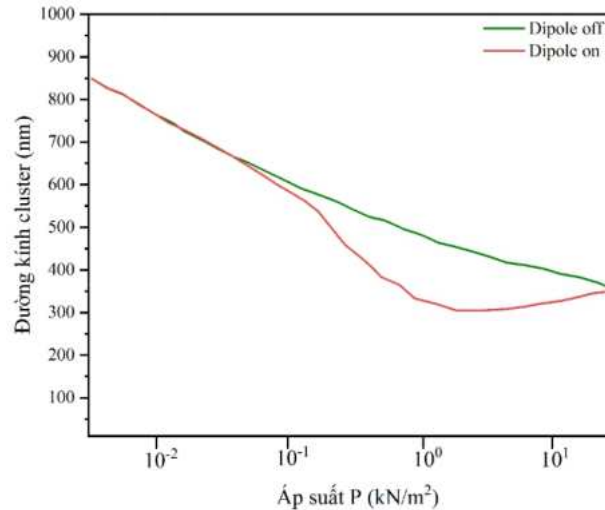


Hình 3.17. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ đối với ion Chì (Pb^{2+}).

Ở đây, các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt khác như Freundlich, Temkin và Dubinin Radushkevich vẫn chưa được xem xét [138,139]. Sau khi hấp phụ ion kim loại nặng, các vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ này được loại bỏ bằng cách sử dụng từ trường ngoài để lắng đọng và tách loại. Chúng ta có thể giải hấp và thu hồi ion Pb^{2+} sau khi tách loại bằng cách sử dụng dung dịch axit HNO_3 , tuy nhiên điều này vẫn chưa được thực hiện bởi nhóm nghiên cứu do điều kiện thời gian hạn chế.

3.2. Kết quả mô phỏng máy tính

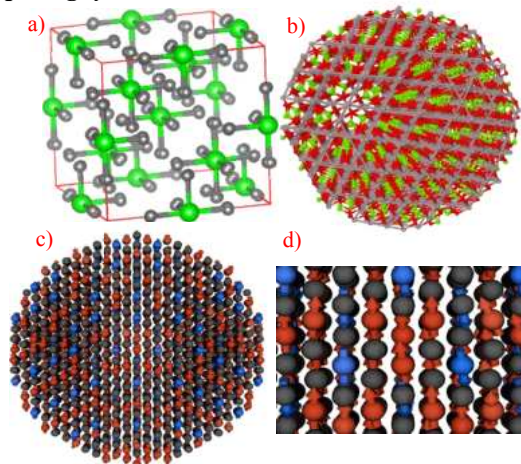
3.2.1. Mô phỏng Monte Carlo



Hình 3.18. Mô phỏng Monte Carlo hằng số áp suất cho quá trình định hình các hạt nano Fe_3O_4 bên trong vi cầu PGMA

Hình 3.18 biểu thị kết quả mô phỏng Monte Carlo hằng số áp suất cho quá trình định hình các hạt nano từ Fe_3O_4 bên trong vi cầu PGMA. Mô phỏng đạt cân bằng sau 200.000 bước Monte Carlo. Kết quả cho thấy khi ở áp suất thấp (tương ứng với khi vi cầu PGMA trương nở), các hạt nano từ Fe_3O_4 kết tụ thành cụm (cluster) với kích thước lớn (~850 nm) gần bằng kích thước vi cầu. Sau khi áp suất tăng lên (tương ứng với sự co lại của vi cầu PGMA), kích thước của các cụm hạt Fe_3O_4 giảm xuống gần như tuyến tính (khi không có mặt tương tác lưỡng cực), sau cùng kích thước cụm hạt được hình thành xấp xỉ 350 (nm).

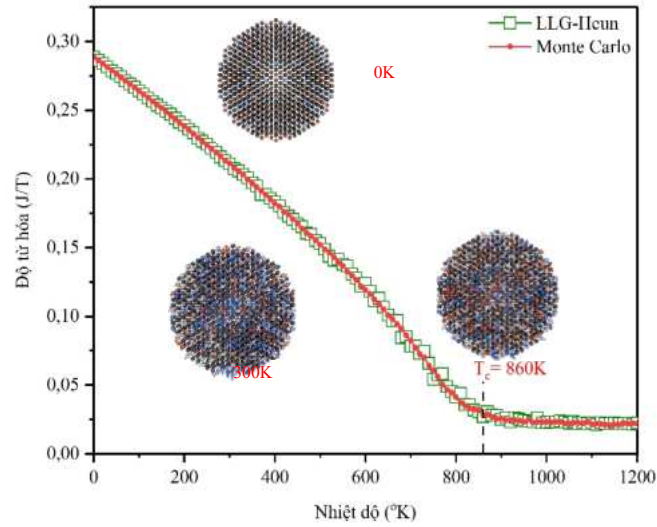
3.2.2. Mô phỏng mô hình spin nguyên tử



Hình 3.19. a) Ô cơ sở của vật liệu Fe_3O_4 ; b) hạt nano từ Fe_3O_4 ($d=3.76$ nm)
c) Cấu hình spin của 1 hạt Fe_3O_4 ; d) Cấu hình spin phóng lớn

3.2.2.1. Đường cong từ nhiệt

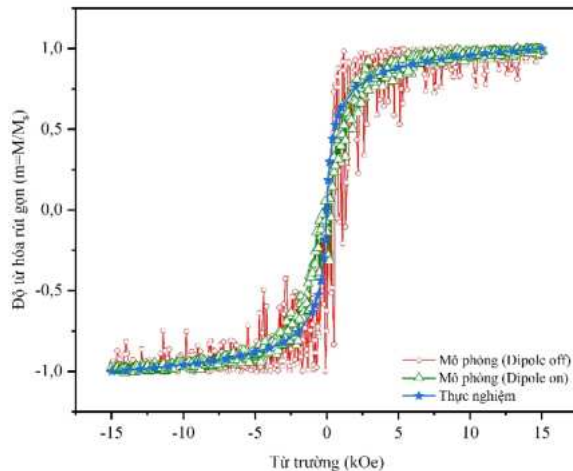
Kiểm tra thử tính chính xác của mô phỏng và các thông số đầu vào được lấy từ thực nghiệm và tính toán lý thuyết số được trình bày ở trên sau đó đưa vào tệp input → mô phỏng đường cong từ nhiệt $M(T)$ nhằm tham chiếu nhiệt độ Curie (T_c) với các kết quả thu được từ thực nghiệm (hình 3.20).



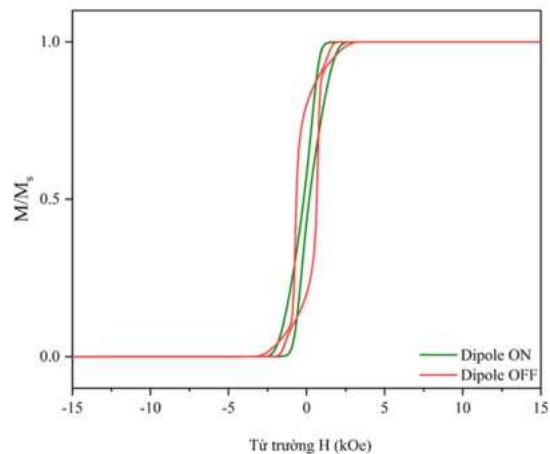
Hình 3.20. Mô phỏng đường cong từ nhiệt $M(T)$ bằng 2 phương pháp LLG-Heun và Monte Carlo.

Kết quả thu được T_c (mô phỏng) = 860 K \sim T_c (thực nghiệm) = 858 K [141-143] → mô phỏng phù hợp rất tốt với thực nghiệm. Điều này chứng tỏ việc xây dựng các thông số đầu vào cho mô phỏng là hoàn toàn chính xác, qua đó chứng tỏ các kết quả thực nghiệm và tính toán lý thuyết số thu được ở trên có độ tin cậy cao.

3.2.2.2. Ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực đến tính chất từ của vi cầu



Hình 3.22. Đường cong từ hóa mô phỏng và thực nghiệm tại nhiệt độ phòng của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

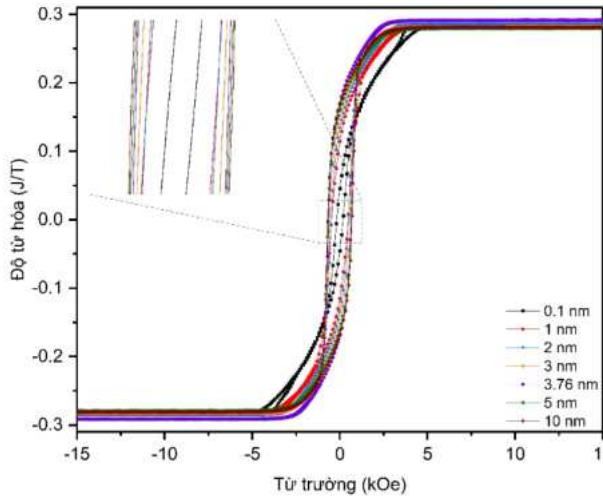


Hình 3.23. Đường cong từ hóa của mẫu mô phỏng tại 0 K.

Hình 3.22 cho thấy đường cong từ hóa thu được từ thực nghiệm trước đó khớp khá tốt với đường cong từ hóa thu được từ mô phỏng → Các mô phỏng đang được thực hiện có thể đại diện tốt cho hệ vật liệu thực (các hạt nano Fe_3O_4 bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$). Ngoài ra, ta nhận thấy đường cong từ hóa thực nghiệm phù hợp tốt hơn với đường cong từ hóa mô phỏng (Dipole ON) → Thực tế là các hạt Fe_3O_4 vẫn tồn tại các tương tác lưỡng cực-lưỡng cực dù được cố định trong ma trận PGMA.

Loại bỏ các tác động nhiệt lên hệ hạt nano từ Fe₃O₄ → mô phỏng đường cong từ hóa của mẫu tại nhiệt độ tuyệt đối (0 K) (hình 3.23). Kết quả thu được hoàn toàn trái ngược với kết quả tại nhiệt độ phòng (300 K), dưới sự có mặt của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (đường màu xanh - hình 3.23), các hạt đạt bão hòa tại trường thấp hơn, lực kháng từ nhỏ hơn và đặc biệt có xu hướng giảm dần khi tiến về trường yếu – hoàn toàn trái ngược khi so với trường hợp không có mặt tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (đường màu đỏ – hình 3.23).

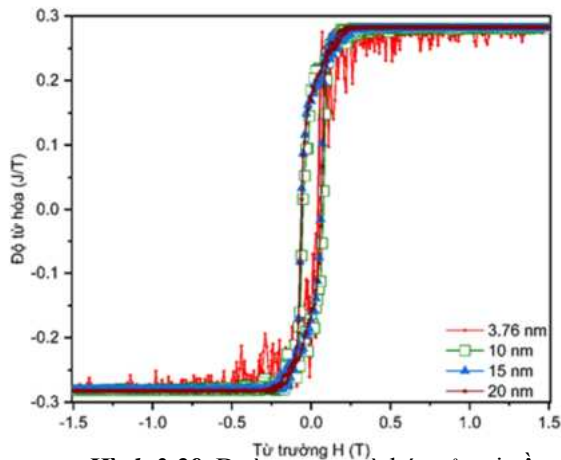
3.2.2.3. Tính chất từ của vi cầu phụ thuộc khoảng cách liên hạt



Hình 3.27. Đường cong từ hóa của vi cầu Fe₃O₄/PGMA ở 0 K, có mặt tương tác lưỡng cực-lưỡng cực với khoảng cách khác nhau giữa các hạt.

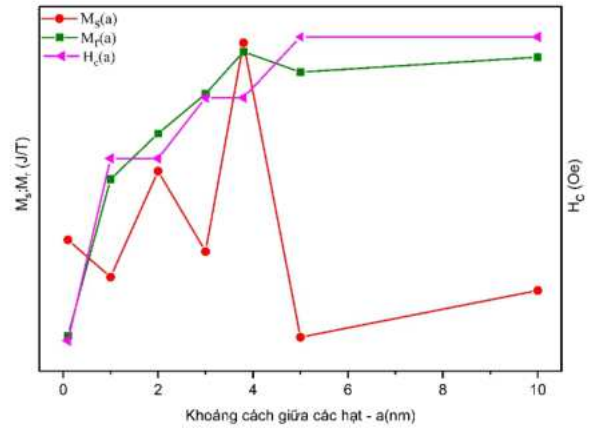
→ Khoảng cách tối ưu giữa các hạt nano từ Fe₃O₄ để đảm bảo hiệu suất cho mỗi ứng dụng riêng biệt. Cụ thể, điều kiện tối ưu này rất có ý nghĩa đối với các ứng dụng y sinh yêu cầu độ từ hóa bão hòa (M_s) lớn nhưng cần H_c nhỏ như phân phối thuốc hướng đích, lúc này khoảng cách tối ưu là 3.6 nm, bằng đúng kích thước vật lý của chính nó. Nhưng đối với các ứng dụng y sinh cần lực kháng từ H_c lớn (tăng thân nhiệt cục bộ - hyperthermia) hoặc mô-men xoắn lớn (hệ vi lưu, lab-on-chip) thì khoảng cách tối ưu là 5 nm.

3.2.2.4. Tính chất từ của vi cầu phụ thuộc kích thước hạt

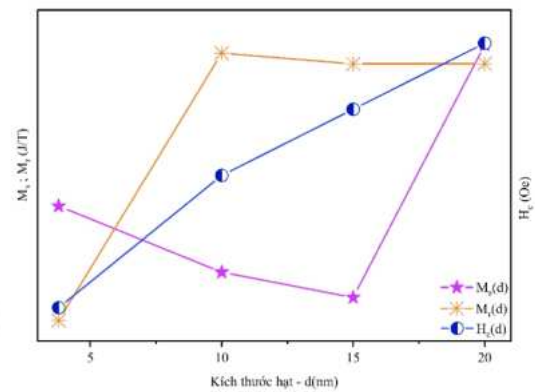


Hình 3.29. Đường cong từ hóa của vi cầu Fe₃O₄/PGMA với các kích thước hạt Fe₃O₄ khác nhau (tại 300 K).

Thực hiện mô phỏng đường cong từ hóa của các hạt Fe₃O₄ ở 0 K với kích thước hạt thay đổi từ 3.76 nm (kích thước hiện tại) đến 20 nm (dưới kích thước tới hạn) (hình 3.29) → kích thước hạt tăng lên từ 3.76 – 15 nm, độ



Hình 3.28. Sự phụ thuộc của tính chất từ vào khoảng cách giữa các hạt

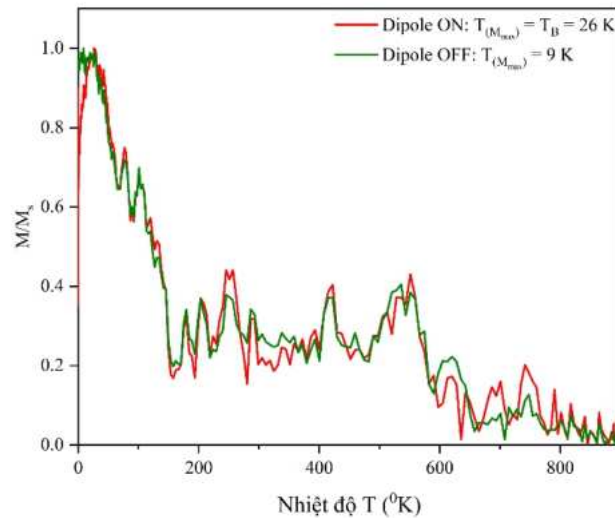


Hình 3.30. Sự phụ thuộc của tính chất từ vi cầu Fe₃O₄/PGMA vào kích thước hạt nano từ Fe₃O₄ bên trong vi cầu.

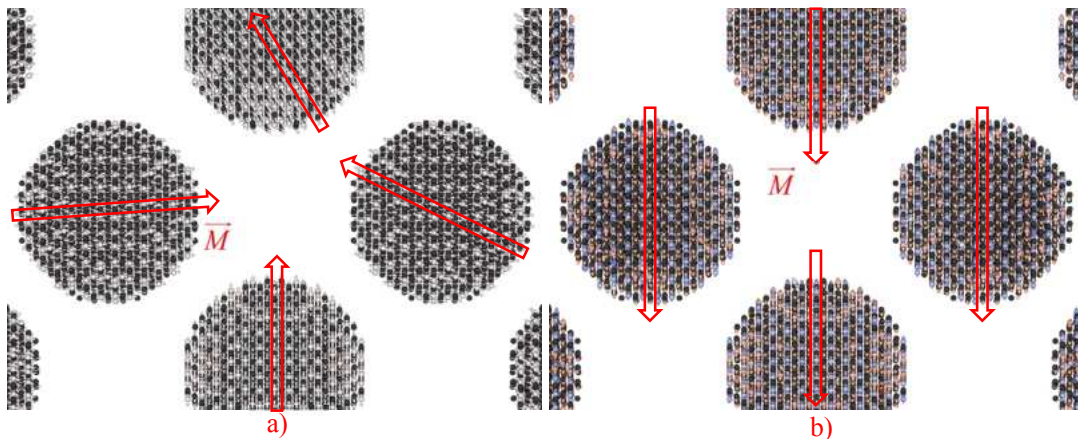
từ hóa bão hòa trước tiên giảm, đồng thời độ dư dư M_r và lực kháng từ H_c tăng (hình 3.30) → tiên nghiệm cho thực nghiệm: đối với vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$, để đảm bảo hành vi siêu thuận từ, kích thước hạt nano từ Fe_3O_4 phải nằm trong khoảng 3-8 nm. Hơn thế nữa, ta cũng có thể tiên nghiệm điều kiện tối ưu cho một số các ứng dụng y sinh yêu cầu độ từ hóa bão hòa (M_s) lớn nhưng cần H_c nhỏ như phân phối thuốc hướng đích, kích thước Fe_3O_4 tối ưu là 3.76 nm (bằng đúng kích thước của hạt Fe_3O_4 đang xét thực tế). Nhưng đối với các ứng dụng y sinh cần lực kháng từ H_c lớn (tăng thân nhiệt cục bộ - hyperthermia) hoặc mô-men xoắn lớn (hệ vi lưu, lab-on-chip) thì kích thước Fe_3O_4 phù hợp là 10-20 (nm).

3.2.2.5. Vai trò và ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực lên nhiệt độ khóa

Hình 3.31 biểu thị kết quả mô phỏng đường cong từ hóa Zero-Field-Cooled (ZFC) (Không có mặt từ trường ngoài) của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ với sự có mặt (Dipole ON) và không có mặt (Dipole OFF) của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. Có thể quan sát thấy hành vi động học từ tính của vật liệu ở cả 2 trường hợp là khá tương đồng (sự khác biệt không nhiều) trải rộng từ vùng nhiệt độ trung bình thấp đến vùng nhiệt độ cao. Nhưng tại nhiệt độ tuyệt đối 0 K, độ từ hóa khi có mặt trường lưỡng cực thấp hơn rất nhiều so với khi không có trường lưỡng cực.

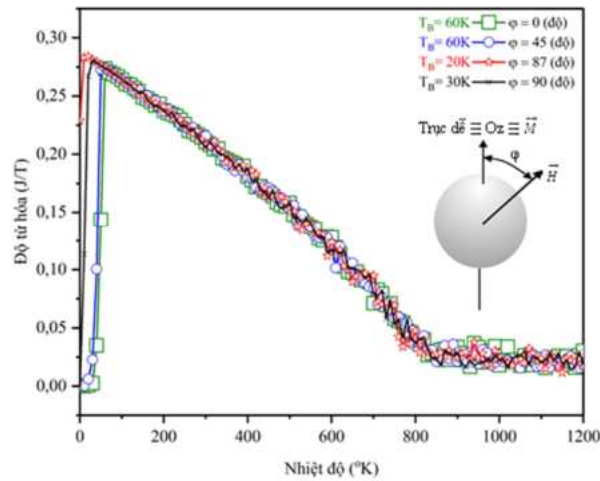


Hình 3.31. Đường cong từ hóa ZFC của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ với sự có mặt/không của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực.

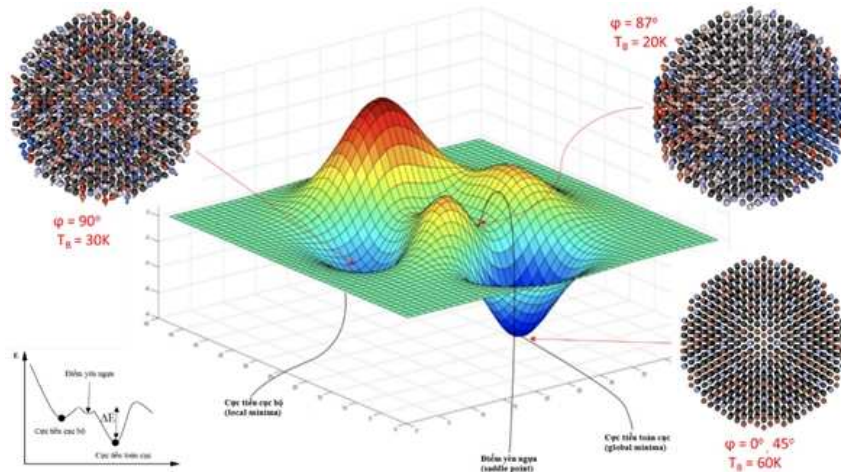


Hình 3.32. Snapshot cấu hình spin từ trong mô phỏng đường cong ZFC với sự tồn tại của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực: (a) Tại 0 K; (b) Tại T_B .

Nhiệt độ tương ứng với độ từ hóa cực đại ghi nhận lần lượt là 26 K và 9 K, tương ứng với trạng thái Dipole ON/Dipole OFF. Khi có mặt trường lưỡng cực, tại nhiệt độ tuyệt đối, quan sát cấu hình spin của hạt (hình 3.32a) cho thấy spin của mỗi hạt đều hoàn toàn song song và hướng theo trục dị hướng dễ của mỗi hạt (do lúc này không có các tác động nhiệt từ môi trường ngoài và năng lượng từ trường ngoài, lúc này trường dị hướng sẽ trở nên thống trị), tuy nhiên mô-men từ hóa tổng của toàn bộ hạt trong hệ lại gần bằng 0 (do trục dễ của mỗi hạt có hướng khác nhau dẫn đến $\vec{M} \sim 0$, các hạt nano từ lúc này bị “đóng băng” và khóa tại trạng thái này, hiện tượng này được gọi là spin-glass-like [151,152]. Khi nhiệt độ tiếp tục được tăng lên, sau khi đạt độ từ hóa cực đại tại nhiệt độ 26 K (hình 3.32b – spin của toàn bộ hạt gần như song song và thẳng hàng), xuất hiện dốc (sự giảm độ từ hóa). Nguyên nhân là do tương tác lưỡng cực giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 tạo ra trường lưỡng cực (H_{dip} – là một trường khử từ) và đóng góp vào trường tinh thể, dẫn đến làm suy giảm năng lượng tự do của hệ. Kết quả là xuất hiện một trạng thái bền vững với rào thế năng lượng lớn và điều này gây ra hành vi động học “mở khóa” của các hạt nano từ. Một nghiên cứu thực nghiệm cũng đã được báo cáo với những kết quả tương đồng [153]. Ngược lại, khi tắt trường lưỡng cực (Dipole OFF), không xuất hiện dốc tại vùng nhiệt độ khóa, suy ra không tồn tại hành vi động học “mở khóa” (unblocking) của các hạt nano từ Fe_3O_4 . Kết quả là giá trị T_B bị dịch đi khi thay đổi nồng độ hạt.



Hình 3.33. Đường cong từ hóa ZFC của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại các góc phương vị φ khác nhau.



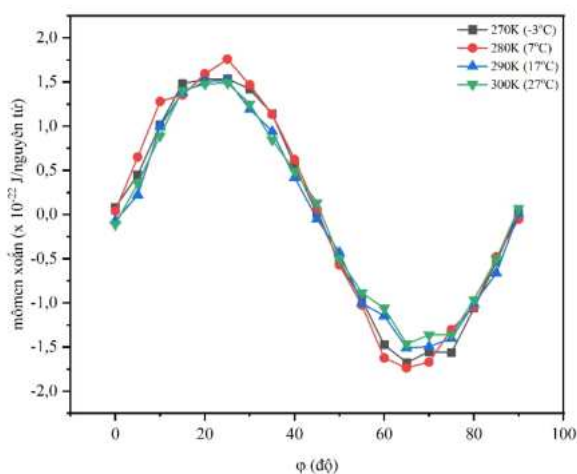
Hình 3.34. Giản đồ năng lượng (2D và 3D) của hạt Fe_3O_4 trong quá trình đo đường cong từ hóa Zero-Field-Cool.

Mô phỏng đường cong từ hóa ZFC tại các góc phương vị φ (góc hợp bởi trường ngoài và trục dị hướng dễ) (hình 3.33, hình 3.34) \rightarrow tại góc $\varphi = 87^\circ$ tương ứng với $T_B = 20$ K hoàn toàn trùng khớp với giá trị T_B thu được từ thực nghiệm trước đó. Ngoài ra, tại các góc phương vị khác nhau giá trị T_B cũng có sự thay đổi nhẹ, khi góc $\varphi = 0^\circ$ (tương ứng với các spin hoàn toàn song song với trường ngoài) và $\varphi = 45^\circ$ thì $T_B = 60$ K. Liên hệ với đo đạc thực nghiệm, kết luận này có một ý nghĩa quan trọng nhất định. Đó là tùy thuộc vào phương từ trường ngoài được chọn ban đầu hoặc vị trí đặt mẫu/phân bố hướng trục dễ của hạt nano từ trước khi đo đạc, thì giá trị T_B thu được sẽ có một sự khác biệt nhất định. Nhận định này gần đây cũng vừa được báo cáo bởi tác giả Joshi và cộng sự [157] nhưng xét cho vật liệu phân sắt từ $\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{F}_2$, đối với vật liệu sắt từ như Fe_3O_4 thì chưa từng được báo cáo và thảo luận. Để làm rõ tiên đoán này, cần một sự xác nhận từ các nghiên cứu thực nghiệm cụ thể cho vật liệu sắt từ dễ khẳng định mức độ tin cậy của tiên nghiệm này.

Còn đối với các ứng dụng thực tiễn, kết luận này có giá trị tiên nghiệm tốt cho các ứng dụng như tăng thân nhiệt cục bộ (Hyperthermia). Cụ thể là, xác định hiệu suất của trị liệu tăng thân nhiệt cục bộ liên quan trực tiếp đến hệ số hấp thụ riêng (Specific absorption rate – SAR) [158-160], mà mật độ năng lượng dị hướng/hằng số dị hướng từ hiệu dụng (K_{eff}) lại tỉ lệ thuận với SAR, nhiệt độ khóa (T_B) lại tỉ lệ thuận với K_{eff} , từ đó ta có thể suy ra rằng để hiệu suất tăng thân nhiệt cục bộ cao thì T_B phải lớn. Nếu sử dụng vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /PGMA cho ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ với nguồn nâng nhiệt sử dụng từ trường ngoài xoay chiều như đã trình bày ở phần trước của luận án, nếu đảm bảo được điều kiện góc φ luôn bằng 0 hoặc 45° (mặc dù chúng ta không thể thay đổi phương trục dễ của vật liệu, nhưng hoàn toàn có thể thay đổi phương từ trường ngoài xoay chiều để đảm bảo $\varphi = 0$ hoặc 45°) thì khi đó hiệu suất của trị liệu tăng thân nhiệt cục bộ sẽ đạt cực đại tối ưu (với $T_B = 60$ K).

3.2.2.6. Mô-men xoắn của vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /PGMA

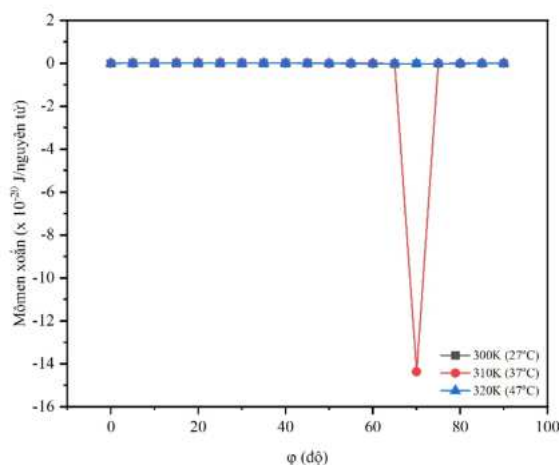
Khảo sát mô-men xoắn của hệ vật liệu nhằm hướng đến các ứng dụng lab-on-chip \rightarrow khảo sát mô-men xoắn của vi cầu Fe_3O_4 /PGMA tại các nhiệt độ khác nhau ở lân cận nhiệt độ phòng và các góc phương vị φ khác nhau (từ $0-90^\circ$) (hình 3.36, hình 3.37).



Hình 3.36. Mô-men xoắn của vi cầu Fe_3O_4 /PGMA ở vùng dưới lân cận nhiệt độ phòng (300K)

Ở hình 3.36, chúng ta có thể quan sát thấy mô-men xoắn đạt cực đại tại góc $\varphi = 70^\circ$ ở nhiệt độ 310 K (37 °C), một điều khá thú vị là giá trị này đúng bằng nhiệt độ cơ thể người ở trạng thái bình thường. Từ giá trị thu được này, chúng ta một gợi ý tiên nghiệm rằng với các ứng dụng trong cơ thể (in vivo), vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /PGMA sẽ đạt được mô-men xoắn cực đại tại đúng giá trị thân nhiệt bình thường. Điều này có ý nghĩa đối với các ứng dụng y sinh có sử dụng từ trường ngoài, như đã đề cập ở trên, mặc dù chúng ta không thể thay

đổi hướng của trục dị hướng của hạt, nhưng hoàn toàn có thể thay đổi hướng đặt từ trường ngoài, sao cho mô-men xoắn đạt cực đại tối ưu.



Hình 3.37. Mô-men xoắn của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ ở vùng lân cận trên nhiệt độ phòng

→ Ý nghĩa với thực nghiệm lâm sàng và đưa vào các ứng dụng y sinh như sau: đối với ứng dụng vi lưu và lab-on-chip, thang nhiệt độ phù hợp là từ $(-3\text{ }^\circ\text{C})$ đến $27\text{ }^\circ\text{C}$, đảm bảo góc phương vị $\varphi = 65^\circ$ và 25° để mô-men xoắn đạt cực đại tối ưu, đồng thời chúng ta có thể xây dựng một bộ cơ sở dữ liệu chuẩn để hiệu chỉnh nhằm định tính/định lượng các phần tử sinh học khác nhau. Tuy nhiên, điều này cần phối hợp với các thí nghiệm y sinh thực nghiệm. Ngoài ra, đối với ứng dụng bên trong cơ thể như phân phối thuốc hướng đích hoặc tăng thân nhiệt cục bộ, kết hợp với kết quả mô phỏng khảo sát nhiệt độ khóa (T_B) đã thảo luận ở trên, chúng ta có thể đưa ra tiên nghiệm rằng nhiệt độ ban đầu nên là $37\text{ }^\circ\text{C}$, góc phương vị φ nên đảm bảo bằng $60\text{-}70^\circ$ để vật liệu đạt mô-men xoắn cực đại, từ đó đạt được hiệu suất ứng dụng tốt nhất có thể. Ngoài ra, chúng ta cũng có thể tiên nghiệm được điều kiện bảo quản vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ cho các ứng dụng y sinh này nên trong khoảng $(-3\text{ }^\circ\text{C})$ đến $27\text{ }^\circ\text{C}$ để vật liệu được bảo quản tốt nhất trước khi đưa vào sử dụng, điều này hoàn toàn phù hợp với báo cáo tổng quan của tác giả Chong Li và cộng sự [161].

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận:

Tính chất từ của các vật liệu tổ hợp được ứng dụng trong y sinh đóng một vai trò hết sức quan trọng trong các ứng dụng có sử dụng từ trường ngoài, là một trong những nhân tố then chốt để đánh giá hiệu quả của ứng dụng. Việc khảo sát tính chất từ nói chung và định lượng các thông số từ tính nội tại của vật liệu như hằng số dị hướng từ, mô-men xoắn, nhiệt độ khóa, ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực... là một quá trình tất yếu để đưa các ứng dụng vào thực tiễn, đặc biệt là các ứng dụng y sinh học. Luận án đã xây dựng mô hình nghiên cứu tính chất từ áp dụng cho vật liệu vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$ bằng cách kết hợp thực nghiệm, lý thuyết và mô phỏng máy tính.

Bằng các phương pháp thực nghiệm, tác giả đã tổng hợp được vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$ dạng hình cầu đơn phân tán với phân bố kích thước hẹp là $1.36 \pm 0.09\text{ }\mu\text{m}$. Các hạt nano Fe_3O_4 được định hình và phân bố cố định bên trong/trên bề mặt ma trận polymer PGMA (với $D = 3.76\text{ nm}$, $\sigma_D = 0.77\text{ nm}$) tuân theo hàm phân bố logarit-chuẩn. Dưới ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực đã kết tụ thành các cụm hạt (cluster) có kích thước $\sim 350\text{-}800\text{ nm}$. Polymer PGMA tương tác với nguyên tử bề mặt các hạt

nano từ Fe_3O_4 hình thành nên lớp nhiễu loạn từ tính, dẫn đến làm suy giảm tính chất từ của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$ so với vật liệu Fe_3O_4 trần. Vi cầu có tính siêu thuận từ, độ từ bão hòa $M_s = 5.61 \text{ emu/g}$, độ từ dư $M_r = 0.015 \text{ emu/g}$, lực kháng từ $H_c = 1.42 \text{ Oe}$. Dựa trên dữ liệu thực nghiệm, tính toán lý thuyết hằng số dị hướng hiệu dụng (K_{eff}) xác định được là $K_{\text{eff}}(T_B) = 1.9 \pm 0.15 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ và $K_{\text{eff}}(\text{LAS-300 K}) = 2.9 \pm 0.6 \times 10^3 \text{ J/m}^3$. Qua đó cho thấy rằng K_{eff} phụ thuộc kích thước hạt và nhiệt độ. Vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được có khả năng hấp phụ ion Chì (Pb^{2+}) với độ hấp phụ cực đại là 78.2 mg/g theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

Các kết quả mô phỏng trên hệ máy tính hiệu năng cao dựa trên đầu vào là các dữ liệu thực nghiệm đã khảo sát, ước lượng và đánh giá được các thông số từ tính vi mô nội tại của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ ở điều kiện bình thường (nhiệt độ phòng) và điều kiện đặc biệt (nhiệt độ tuyệt đối, nhiệt độ Curie và nhiệt độ cao). Qua đó cho thấy tương tác lưỡng cực-lưỡng cực có vai trò và ảnh hưởng nhất định đến tính chất từ của vật liệu vi cầu: không chỉ là nguyên nhân gây nên hiện tượng spin-glass-like (nguồn gốc của nhiệt độ khóa - T_B) mà còn dẫn đến tính chất từ phụ thuộc vào khoảng cách giữa các hạt nano từ định hình bên trong vi cầu. Khảo sát sự thay đổi kích thước lõi từ bên trong vi cầu, đã khẳng định tính chất từ phụ thuộc mạnh mẽ vào kích thước lõi từ. Từ đó đề xuất kích thước hạt và khoảng cách liên hạt tối ưu cho các ứng dụng y sinh trong cơ thể như phân phối thuốc hướng đích là $d = 3.76 \text{ nm}$ và $a = 5 \text{ nm}$, cho ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ thì $d \sim 10 - 20 \text{ nm}$ và $a = 3.76 \text{ nm}$. Bằng việc kiểm soát phương từ trường ngoài xoay chiều, góc phương vị φ nên $\sim 65^\circ$ hoặc 25° để mô-men xoắn đạt cực đại tối ưu. Vùng nhiệt độ tối ưu cho ứng dụng vi lưu và bảo quản vật liệu (nhiệt độ ban đầu) là $\sim -3^\circ\text{C} - 27^\circ\text{C}$, cho ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ hoặc phân phối thuốc hướng đích là 37°C . Từ đó cho thấy tiềm năng của vi cầu trong ứng dụng y sinh.

Mô hình nghiên cứu này có thể áp dụng cho các vật liệu tổ hợp có cấu trúc tương tự vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$. Mặc dù các kết quả đạt được đã được tham chiếu chéo lẫn nhau và với báo cáo từ các học giả khác để tăng độ tin cậy, tuy nhiên các nghiên cứu thực nghiệm chuyên sâu khác là rất cần thiết để xác nhận độ chính xác của các kết quả tiên nghiệm thu được từ mô hình nghiên cứu này trước khi áp dụng cho các vật liệu khác có cấu trúc tương tự.

Kiến nghị:

Để phát triển hướng nghiên cứu của luận án, chúng ta có thể thực hiện thay đổi các tệp đầu vào và lặp lại các mô phỏng đã được thực hiện trong luận án (đơn giản bằng cách lập trình shell/bash script), cụ thể như thay đổi hình dạng/chủng loại hạt nano từ bên trong vật liệu nền PGMA. Ngoài ra, cũng có thể áp dụng mô hình nghiên cứu này cho nhiều vật liệu tổ hợp khác có cấu trúc tương tự để xây dựng bộ dữ liệu (data set), từ đó có thể sử dụng các kỹ thuật học máy (machine learning) để “training” cho máy tính tự động tính toán, thực hiện mô phỏng và phân loại dữ liệu, qua đó đưa ra các tiên nghiệm có giá trị cho quá trình thí nghiệm thực nghiệm/thực nghiệm lâm sàng. Các nền tảng điện toán lai hóa tương tự như điện toán lưới (grid computing) là phù hợp và được khuyến nghị để phát triển hướng nghiên cứu này.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

-Luận án đã xây dựng mô hình đa chiều nghiên cứu tính chất từ áp dụng cho vật liệu vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{Glycidyl Methacrylate})$ bằng cách kết hợp thực nghiệm, lý thuyết và mô phỏng máy tính. Từ đó đưa ra các tiên nghiệm cho thí nghiệm thực nghiệm cũng như thực nghiệm lâm sàng cụ thể đối với vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

-Mô hình nghiên cứu này có thể áp dụng cho các vật liệu tổ hợp khác có cấu trúc tương tự vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyen Le Hoai Phuong and Nguyen Thanh Hoang, *Synthesis and characterization of $Fe_3O_4@Poly(glycidyl\ methacrylate)$ nanocomposite for removal of toxic heavy metal ions from aqueous solution*, Trade and science-technology development in the MeKong delta in the context of international integration proceeding, 2019, ISBN 978-604-965-263-9, pp. 304-309.
2. Hoang Thanh Nguyen and Tuan Manh Nguyen, *Investigation of Magnetic Properties of Magnetic Poly (glycidyl methacrylate) Microspheres: Experimental and Theoretical*, Advances in Materials Science and Engineering, ISSN 1687-8442, 2021, 2021, 6676453.
3. N.T. Hoang, N.L.H. Phuong and N.M. Tuan, *Particle size dependence magnetic properties of nanofluids based on magnetite nanoparticle: A computer simulation study*, HCMUE Journal of Science, 20(3), pp. 458-467, 2023
4. N.T. Hoang, T.N. Lan, N.M. Tuan, *Effect of dipolar interaction on magnetic properties of magnetite nanoparticles system: a simulation study*, Communications in Physics, 33(3), pp. 285-296, 2023.
5. Nhan Tri Tran, Hoang Thanh Nguyen & Lan Nguyen Tran, *Reaching high accuracy for energetic properties at second-order perturbation cost by merging self-consistency and spin-opposite scaling*, The Journal of Physical Chemistry A, 128 (8) pp. 1543-1549, 2024.