

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 TỪ TÍNH
Fe₃O₄/POLY(GLYCIDYL METHACRYLATE)**

**LUẬN ÁN TIẾN SỸ VẬT LIỆU QUANG HỌC, QUANG ĐIỆN TỬ
VÀ QUANG TỬ**

TP. Hồ Chí Minh – 2024

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 TỪ TÍNH
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{POLY}(\text{GLYCIDYL METHACRYLATE})$**

**LUẬN ÁN TIẾN SỸ VẬT LIỆU QUANG HỌC, QUANG ĐIỆN TỬ
VÀ QUANG TỬ**

Mã số: 9440127

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS.TS Nguyễn Mạnh Tuấn
2. PGS.TS Trần Hoàng Hải

TP. Hồ Chí Minh – 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Mô phỏng Monte Carlo cho hệ vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{Glycidyl Methacrylate})$ " là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TP.HCM, ngày 09 tháng 03 năm 2024

Tác giả luận án

Nguyễn Thanh Hoàng

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến thầy PGS.TS Nguyễn Mạnh Tuấn, PGS.TS Trần Hoàng Hải đã dìu dắt tôi từ những ngày đầu bước chân trên con đường nghiên cứu khoa học. Với sự tận tâm và đầy trách nhiệm, thầy đã tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất để tôi có thể thực hiện và hoàn thành luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Vật lý TP.HCM, Viện Khoa học vật liệu ứng dụng, Học viện Khoa học & Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cho tôi có cơ hội tiến bước trên con đường nghiên cứu khoa học nhiều thách thức nhưng cũng đầy lôi cuốn.

Xin gửi lời cảm ơn chân thành đến những đồng nghiệp đáng kính: TS. Huỳnh Thanh Đức, TS. Trần Nguyên Lâm, TS. Đoàn Trí Dũng – Viện Vật lý TP.HCM với sự hỗ trợ đầy nhiệt thành. TS Ngô Văn Thanh – Trung tâm tin học và tính toán (VAST) cho những đóng góp lớn lao trong việc xây dựng và điều hành hệ thống máy tính hiệu năng cao (HPC).

Cuối cùng, với những yêu thương đong đầy xin gửi đến gia đình – những người đã luôn sát cánh, sẻ chia, tiếp thêm động lực để giúp tôi hoàn thành luận án này.

TP.HCM, ngày 09 tháng 03 năm 2024

Tác giả luận án

Nguyễn Thanh Hoàng

MỤC LỤC

	Trang
Trang phụ bì	i
Lời cam đoan	ii
Lời cảm ơn	iii
Mục lục	iv
Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt	ix
Danh mục các bảng	x
Danh mục các hình vẽ, đồ thị	x
	i
Mở đầu	01
Chương 1. Tổng quan	05
1.1. Vi cầu từ tính Poly(glycidyl methacrylate)/Fe ₃ O ₄	05
1.1.1. Thành phần cấu tạo	07
1.1.2. Vật liệu nền Poly(Glycidyl methacrylate)	08
1.1.3. Vật liệu thành phần: Hạt nano từ Fe ₃ O ₄	10
1.1.4. Ứng dụng tiềm năng của vật liệu vi cầu Fe ₃ O ₄ /Poly(glycidyl methacrylate)	19
1.1.4.1. Hệ phân phối thuốc hướng đích	19
1.1.4.2. Tăng thân nhiệt cục bộ	22
1.1.4.3. Vi lưu – Microfluidics	24
1.1.4.4. Hấp phụ ion kim loại nặng	26

1.2. Mô phỏng máy tính trong khoa học vật liệu	28
1.2.1. Bản chất của quá trình mô phỏng trên máy tính	28
1.2.2. Hệ thống và mô hình	29
1.2.2.1. Hệ thống	29
1.2.2.2. Mô hình	29
1.2.3. Giải pháp giải tích và giải pháp mô phỏng	30
1.2.3.1. Giải pháp giải tích	30
1.2.3.2. Mô phỏng trên máy tính	31
1.2.4. Các chi tiết kỹ thuật của quá trình mô phỏng trong khoa học vật liệu	32
1.2.4.1. Trạng thái ban đầu của mô hình	32
1.2.4.2. Các điều kiện biên	32
1.2.4.3. Thế tương tác	33
1.2.4.4. Các bước tiến hành quá trình mô phỏng	34
1.2.4.5. Một số phần mềm để mô phỏng trong khoa học vật liệu	34
1.3. Tình hình nghiên cứu	36
1.3.1. Trong nước	36
1.3.2. Trên thế giới	36
Chương 2. Phương pháp nghiên cứu	44
2.1. Thực nghiệm	44
2.1.1. Quy trình tổng hợp	44
2.1.1.1. Trùng hợp vật liệu nền Poly(Glycidyl methacrylate) (PGMA)	45

2.1.1.2. Tổng hợp vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{Glycidyl methacrylate})$	46
2.1.1.3. Tổng hợp các hạt nano từ Fe_3O_4 trần	49
2.1.1.4. Tiến hành đo độ hấp phụ kim loại nặng	49
2.1.2. Các phương pháp phân tích	49
2.1.2.1. Phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD)	49
2.1.2.2. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	50
2.1.2.3. Từ kế mẫu rung (VSM)	50
2.1.2.4. Hiển vi điện tử quét (SEM)	50
2.1.2.5. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	51
2.1.2.6. Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)	51
2.2. Tính toán lý thuyết số	51
2.2.1. Định luật tiếp cận bão hòa (The Law of approach to saturation - LAS)	51
2.2.2. Làm khớp với hàm Langevin	54
2.2.3. Các chương trình (program) tính toán lý thuyết số và biểu thị kết quả	56
2.3. Mô phỏng máy tính	56
2.3.1. Phương pháp Monte Carlo (MC)	56
2.3.2. Mô phỏng mô hình spin nguyên tử	61
2.3.2.1. Spin Hamiltonian	62
2.3.2.2. Phương trình Landau-Lifshitz-Gilbert	63
2.3.2.3. Tập đầu vào	64
2.3.2.4. Các đại lượng từ tính	64

2.3.3. Hệ thống thực hiện mô phỏng	66
2.3.3.1. Hệ tính toán hiệu năng cao	66
2.3.3.2. Hệ điện toán lưới	66
Chương 3. Kết quả và thảo luận	69
3.1. Kết quả thực nghiệm và tính toán số	69
3.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)	69
3.1.2. Phổ hồng ngoại chuyển Fourier (FTIR)	71
3.1.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)	73
3.1.4. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	75
3.1.5. Đường cong từ hóa	77
3.1.6. Tính toán lý thuyết số	80
3.1.6.1. Định luật tiếp cận bão hòa	80
3.1.6.2. Làm khớp với hàm Langevin	81
3.1.7. Ứng dụng vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ trong xử lý nước	87
3.2. Kết quả mô phỏng máy tính	89
3.2.1. Mô phỏng Monte Carlo	89
3.2.2. Mô phỏng mô hình spin nguyên tử	90
3.2.2.1. Đường cong từ nhiệt	91
3.2.2.2. Ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực đến tính chất từ của vi cầu	92
3.2.2.3. Tính chất từ của vi cầu phụ thuộc khoảng cách liên hạt	96

3.2.2.4. Tính chất từ của vi cầu phụ thuộc kích thước hạt	99
3.2.2.5. Vai trò và ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực lên nhiệt độ khóa	101
3.2.2.6. Mô-men xoắn của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$	105
Kết luận và kiến nghị	111
Danh mục công trình của tác giả	113
Tài liệu tham khảo	114
Phụ lục	129

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

ASM	Atomistic spin model
CPU	Central processing unit
CNT	Carbon nanotube
DFT	Density function theory
DOX	Doxorubicine
EPR	Enhanced permeability and retention
FC	Field-Cooled
FeSEM	Field emission scanning electron microscopy
FTIR	Fourier transform Infrared radiation
GPU	Graphics processing unit
HPC	High performance computer
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy
IHP	Intelligent Hydrogels Polymers
LAS	Law of approach to saturation
LLG	Landau-Lifshitz-Gilbert
MD	Molecular Dynamics
MC	Monte Carlo
MNPs	Magnetic nanoparticles
Fe ₃ O ₄ /PGMA	Magnetic Poly(Glycidyl methacrylate)

PDMS	Poly(Dimethylsiloxane)
PEG	Poly(Ethylene glycol)
PGMA	Poly(Glycidyl methacrylate)
PHG	Polymer hydrogel
RES	Reticulum endothelial system
SEM	Scanning electron microscopy
SPION	Super paramagnetic iron oxide nanoparticles
TDDS	Targeted drug delivery system
TEM	Transmission electron microscopy
VAST	Vietnam Academy of Science & technology
VSM	Vibrating sample magnetometer
XRD	X-ray diffraction
ZFC	Zero-Field-Cooled

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1	Danh sách các hóa chất cần thiết trong thực nghiệm	[Tr.45]
Bảng 2.2	Các đại lượng và giá trị cụ thể của các tham số trong mô phỏng MC	[Tr.60]
Bảng 2.3	Các đại lượng từ tính quy đổi về hệ SI	[Tr.65]
Bảng 2.4	Đại lượng và đơn vị đo trong VAMPIRE package	[Tr.65]
Bảng 2.5	Các thông số từ tính của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$	[Tr.80]

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

- Hình 1.1 Sự giải phóng thuốc ở các môi trường pH khác nhau của vi cầu poly(lactic-co-glycolic acid (PLGA) có tải thuốc (DOX). [Tr.06]
- Hình 1.2 Mô hình minh họa vi cầu từ tính Poly(Glycidyl Methacrylate) 2 chiều (a) và 3 chiều (b). [Tr.07]
- Hình 1.3 Vi cầu nanocomposite lai hóa đáp ứng đa kích thích dựa trên nano silica xốp và PGMA-CD. [Tr.08]
- Hình 1.4 Quá trình trùng hợp PGMA từ monomer GMA. [Tr.09]
- Hình 1.5 Cấu trúc tinh thể Ferrite spinel nghịch thường gặp. [Tr.10]
- Hình 1.6 Dị hướng đơn trục (uniaxial anisotropy). [Tr.13]
- Hình 1.7 Cường độ mô-men từ khi áp từ trường ngoài với các phương từ hóa theo các mặt mạng của Fe_3O_4 . [Tr.13]
- Hình 1.8 Phân bố năng lượng dị hướng lập phương với $K_{c1} > 0$ và $K_{c2} = 0$. [Tr.15]
- Hình 1.9 Đường sức từ và trường khử từ ở thanh nam châm và hạt nano từ Fe_3O_4 . [Tr.16]
- Hình 1.10 (a) Hạt từ hình ellipsoid. (b) Trường khử từ H_d của hạt từ hình elipsoid. [Tr.17]
- Hình 1.11 Cơ chế phân phối thuốc hướng đích chủ động trong hóa trị liệu trên cơ thể người. [Tr.22]
- Hình 1.12. Điều trị tăng thân nhiệt cục bộ cho bệnh nhân bị u não ác tính sau khi cấy MNPs. [Tr.23]

- Hình 1.13 Ba dạng chính của hệ lab-on-chip: (a) Sử dụng 2 nam châm vĩnh cửu tuyến tính; (b) Sử dụng một nam châm vĩnh cửu nam tròn (c) Sử dụng hệ nam châm điện với lõi là vật liệu từ mềm. [Tr.24]
- Hình 1.14 Ứng dụng lab-on-chip nhằm nhận biết phân tử sinh học. [Tr.25]
- Hình 1.15 Vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}@\text{PEG}$ phủ lên đế PDMS cho ứng dụng vi lưu nhằm phát hiện tế bào MCF7 và protein BSA. [Tr.26]
- Hình 1.16 a) ảnh SEM và phổ EDS của vật liệu PMDA-PGMA hấp phụ ion Pd^{2+} [51]; b) Vật liệu vi cầu PPA-PGMA/ Fe_3O_4 hấp phụ Uranium. [Tr.27]
- Hình 1.17 Mô phỏng máy tính từ hệ vi mô ở cấp độ nguyên tử đến hệ vĩ mô như trái đất – a) Mô phỏng một phân tử với “lưới” năng lượng bằng DFT, b) Mô phỏng màng Graphene oxide (GO) trong nước bằng DFT, c) Mô phỏng 2 cực từ của trái đất. [Tr.28]
- Hình 1.18 Sự kết hợp giữa mô hình vật lý và mô hình toán học để biểu diễn hệ nguyên tử: a) Mô hình vật lý b) Mô hình toán học (Phương trình Schrodinger 3 chiều) c) Biểu diễn nguyên tử với các orbital điện tử. [Tr.30]
- Hình 1.19 Bên phải - Sơ đồ nghiên cứu từ hệ thống đến mô phỏng tổng quát; Bên trái - Ví dụ một mô phỏng DFT cho hạt nano kim loại. [Tr.31]
- Hình 1.20 Các bước tiến hành mô phỏng. [Tr.34]
- Hình 1.21 Khái quát hóa các phương pháp mô phỏng máy tính và các cơ sở lý thuyết tương ứng, đặc thù cho từng đối tượng, thang đo kích thước và thời gian. [Tr.35]
- Hình 1.22 Ảnh TEM và đường cong từ hóa của vi cầu PGMA chứa Fe_3O_4 . [Tr.36]
- Hình 1.23 Vi cầu từ tính PGMA chứa các hạt nano từ Fe_3O_4 và Fluorescein isothiocyanate (FITC) – a) Ảnh SEM [Tr.37]

- b) ảnh hiển vi quang học và huỳnh quang của tế bào HeLa (trên) và chondrocytes của thỏ (dưới) trước khi phân tách
 c) Ảnh hiển vi huỳnh quang của tế bào Hela sau khi phân tách.

- Hình 1.24 a) Ảnh SEM của vi cầu PGMA, b) Kỹ thuật phân tích “Western blot” của vật liệu với kháng thể DO-1 và CHIP 11.1 cho protetin p53, CHIP protein. [Tr.38]
- Hình 1.25 Vi cầu từ tính PGMA với cầu bao Dendrimer peptide ngoài bề mặt: (a) Sơ đồ tổng hợp và phổ XPS, (b) Ảnh SEM của 1 hạt vi cầu từ tính PGMA, (c) Ứng dụng với protein albumin huyết thanh bò (bovine serum albumin - BSA), γ -globulin (γ -G1), fibrinogen (Fg), và hỗn hợp của chúng. [Tr.39]
- Hình 1.26 Vi cầu từ tính PGMA: (a) tải protein p46/Myo1C (protein tiềm năng của các bệnh tự miễn), (b) Ảnh SEM, (c) Ảnh TEM (d) ứng dụng với huyết thanh máu của các bệnh nhân mắc bệnh tự miễn đa xơ cứng. [Tr.40]
- Hình 1.27 (a) mô hình Hydrogel tổ hợp poly(glycidyl methacrylate)/polyacrylamide(PGMA/PAM) với các “rối/vướng vúi” (entanglement) vật lý và liên kết hydro, (b) Ảnh SEM của vật liệu PGMA/PAM. [Tr.41]
- 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. [Tr.43]
- Hình 2.1 Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp vật liệu vi cầu từ tính Fe_3O_4 /PGMA. [Tr.44]
- Hình 2.2 Sơ đồ tổng hợp Poly(Glycidyl methacrylate) (PGMA). [Tr.46]
- Hình 2.3 Phản ứng trùng hợp polymer PGMA từ GMA với sự có mặt của AIBN. [Tr.46]
- Hình 2.4 Sơ đồ tổng hợp Amino-PGMA. [Tr.47]
- Hình 2.5 Quá trình “amine hóa” bề mặt PGMA bằng Ethylene diamine. [Tr.47]

- Hình 2.6 Sơ đồ tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$. [Tr.48]
- Hình 2.7 Kết tủa tại chỗ các hạt nano Fe_3O_4 trong và trên bề mặt Amino-PGMA để tạo thành vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$. [Tr.58]
- Hình 2.8 Sự tranh đấu giữa trường ngoài và dị hướng khi hạt được đặt trong từ trường. [Tr.51]
- 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. [Tr.60]
- Hình 2.10 Các mắt xích trong mô phỏng đa quy mô (Multiscale). [Tr.61]
- Hình 2.11 Mô hình mô tả phương trình LLG – chuyển động của spin nguyên tử trong trường ngoài. [Tr.64]
- Hình 2.12 Hệ HPC – VAST [Tr.66]
 (a) Workload manager & Jobs scheduler của hệ HPC – VAST
 (b, c) Các tệp Scripts để chạy các mô phỏng của luận án trên hệ HPC.
- Hình 2.13 Hệ điện toán lưới HCMIP: (a) Hệ điện toán lưới HCMIP [Tr.67]
 (b, c) Workload manager & Jobs scheduler của HPC Cluster trong hệ
 (d) Server Data trong hệ điện toán lưới.
- Hình 2.14 Hệ điện toán Comphys. [Tr.68]
- Hình 3.1 Giản đồ nhiễu xạ tia X của: (a) Phổ chuẩn của Fe_3O_4 [Tr.69]
 (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 Giản đồ nhiễu xạ tia X của: (a) Vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ [Tr.71]
 (b) Polymer PGMA.
- Hình 3.3 Phổ FTIR của 2 mẫu ở chế độ truyền qua [Tr.72]
 (a) PGMA; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$; (c) Fe_3O_4 .
- Hình 3.4 Mô hình cấu trúc phân tử của PGMA. [Tr.73]

- Hình 3.5 Liên kết Peptip. [Tr.73]
- Hình 3.6 Ảnh SEM của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại 2 thang đo: [Tr.74]
 (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; (d) Biểu đồ phân bố kích thước hạt và hàm phân bố logarit-chuẩn (Đường in đậm).
- Hình 3.7 Ảnh TEM của các hạt nano từ Fe_3O_4 trần ở các thang đo: [Tr.76]
 (a) $200\ \text{nm}$; (b) $50\ \text{nm}$; (c) $20\ \text{nm}$.
- Hình 3.8 Đường cong từ hóa $M(H)$ tại nhiệt độ phòng ($300\ \text{K}$) của: [Tr.77]
 (a) vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$
 (b) vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ và các hạt nano Fe_3O_4 trần.
- Hình 3.9 Đường cong từ hóa ZFC/FC của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$. [Tr.79]
- Hình 3.10 Mối liên hệ giữa $M/M_s - 1/H^2$ của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ [Tr.81]
 tại trường lớn. Đường nét đậm thể hiện “fitting” tuyến tính với dữ liệu thực nghiệm.
- Hình 3.11 Đường cong từ hóa của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại nhiệt độ phòng [Tr.82]
 Đường nét đậm biểu thị “fitting” đường cong $M(H)$ với hàm Langevin.
- Hình 3.12 Chương trình nhằm “fitting” đường cong $M(H)$ [Tr.83]
 với hàm Langevin được xây dựng bằng ngôn ngữ Matlab.
- Hình 3.13 Program sinh dữ liệu kích thước hạt tuân theo hàm phân bố [Tr.84]
 kích thước hạt logarit-chuẩn cho trước.
- Hình 3.14 Một cluster các hạt Fe_3O_4 thực tế định hình bên trong vi cầu [Tr.85]
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tuân theo hàm phân bố kích thước tương ứng.
- Hình 3.15 Mô hình 2D các hạt Fe_3O_4 thực tế định hình bên trong vi cầu [Tr.85]
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tuân theo hàm phân bố kích thước tương ứng với các tỉ số nén (mật độ không gian) khác nhau.
- Hình 3.16 Lớp nhiễu loạn từ tính trên bề mặt hạt nano từ Fe_3O_4 . [Tr.86]
- Hình 3.17 Đường hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu vi cầu [Tr.88]

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ đối với ion Chì (Pb^{2+}).

- 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. [Tr.89]
- Hình 3.19 (a) ô cơ sở của vật liệu Fe_3O_4 ; b) hạt nano từ Fe_3O_4 ($d=3.8$ nm) được xây dựng từ các ô cơ sở; (c) Cấu hình spin của 1 hạt Fe_3O_4 ; (d) Cấu hình spin phóng lớn. [Tr.90]
- Hình 3.20 Mô phỏng đường cong từ nhiệt $M(T)$ bằng 2 phương pháp LLG-Heun và Monte Carlo. [Tr.91]
- Hình 3.21 Cấu hình spin của các hạt Fe_3O_4 tại (a) Nhiệt độ tuyệt đối (0 K); (b) Nhiệt độ Curie (860 K). [Tr.92]
- Hình 3.22 Đường cong từ hóa mô phỏng và thực nghiệm tại nhiệt độ phòng của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$. [Tr.93]
- Hình 3.23 Đường cong từ hóa của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ mô phỏng tại 0 K. [Tr.94]
- Hình 3.24 Mô hình trường lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt Fe_3O_4 tác động lên hạt ở trung tâm. [Tr.95]
- Hình 3.25 Trường lưỡng cực tác động lên các hạt Fe_3O_4 khi có mặt từ trường ngoài, trục dễ của các hạt (easy axis) trùng với phương Oz
a) Trường ngoài song song với trục dễ
b) Trường ngoài vuông góc với trục dễ. [Tr.95]
- Hình 3.26 Các hạt Fe_3O_4 trong hệ với khoảng cách giữa các hạt khác nhau (a) khoảng cách 0.1 nm; (b) khoảng cách 10 nm. [Tr.96]
- Hình 3.27 Đường cong từ hóa của Fe_3O_4 ở 0 K, có mặt tương tác lưỡng cực-lưỡng cực với khoảng cách khác nhau giữa các hạt. [Tr.97]
- Hình 3.28 Sự phụ thuộc của tính chất từ vào khoảng cách giữa các hạt. [Tr.98]

- Hình 3.29 Đường cong từ hóa của Fe_3O_4 với các kích thước hạt khác nhau [Tr.99]
- Hình 3.30 Sự phụ thuộc của tính chất từ vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ vào kích thước hạt nano từ Fe_3O_4 bên trong vi cầu. [Tr.100]
- Hình 3.31 Đường cong từ hóa ZFC của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ với sự có mặt/không của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. [Tr.101]
- 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 . [Tr.102]
- 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. [Tr.103]
- Hình 3.34 Giảm đồ năng lượng (2D và 3D) của hạt Fe_3O_4 trong quá trình Đo đường cong từ hóa Zero-field-cool. [Tr.104]
- Hình 3.35 Mô-men xoắn của hệ hạt Fe_3O_4 tại các nhiệt độ khác nhau (từ 0-1200 K) và các góc phương vị φ khác nhau (từ 0-90°). [Tr.106]
- Hình 3.36 Mô-men xoắn của hệ hạt Fe_3O_4 ở vùng dưới lân cận nhiệt độ phòng (300 K). [Tr.107]
- Hình 3.37 Mô-men xoắn của hệ hạt Fe_3O_4 ở vùng lân cận trên nhiệt độ phòng. [Tr.108]

MỞ ĐẦU

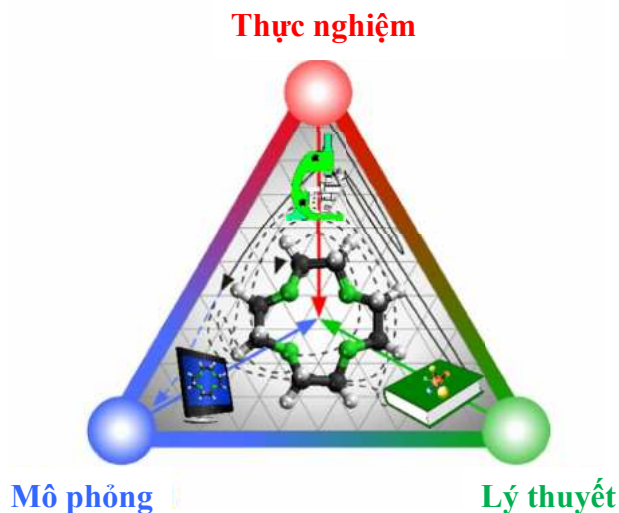
Khoảng một thập niên trở lại đây, vật liệu tổ hợp (nanocomposite) được tập trung nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi dựa vào những tính chất nổi trội như linh động, có thể kết hợp nhiều ưu điểm của các vật liệu thành phần cũng như vật liệu nền làm tăng tính sinh khả dụng cũng như hiệu quả ứng dụng. Với những 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 tốn 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.

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 mẻ mang đầy tính tiên nghiệm trong việc thiết kế và nghiên cứu vật liệu.



Sự liên hệ giữa thực nghiệm, lý thuyết & mô phỏng
máy tính trong khoa học 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 (ví dụ đo thật nhiều kỹ thuật đo hiện đại, chưa kể đến một số phép đo hủy mẫu dẫn đến phải chế tạo nhiều mẫu, mô phỏng cho hệ lớn nhiều hạt) 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.

Mục tiêu 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.

Nội dung 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$. Từ những kết quả thu được, tác giả cố gắng đưa ra một số các tiên nghiệm quan trọng cho thực nghiệm.

Ngoài ra, để đảm bảo các tính toán số và mô phỏng máy tính không “rời rạc” với thực nghiệm, các kết quả thu được luôn được tác giả tham chiếu với các kết quả thực nghiệm đã được thực hiện và/hoặc các kết quả từ các học giả khác trên thế giới.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn:

Các phương pháp, mô hình tính toán số và các mô phỏng máy tính được thực hiện trong luận án này có thể được áp dụng cho các hệ vật liệu tổ hợp thông dụng khác có cấu trúc cơ bản tương tự vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$ như vật liệu vi nang nano, micelles, liposome, dendrimer, graphene khử oxít (rGO)...

Góp phần tạo ra một hướng nghiên cứu mới không chỉ đơn giản, tiết kiệm nhân vật lực, thời gian mà còn cho phép khảo sát tính chất vi từ nói chung và đánh giá, ước lượng các thông số vi từ nội tại nói riêng của các vật liệu nano từ riêng biệt (không được bọc phủ) cũng như các vật liệu tổ hợp đã được liệt kê ở trên.

Các kết quả thu được, có giá trị tiên nghiệm nhất định không chỉ trong phạm vi hẹp đối với các thí nghiệm thực nghiệm mà còn có thể mở rộng ra cho thực nghiệm lâm sàng và các ứng dụng thực tiễn.

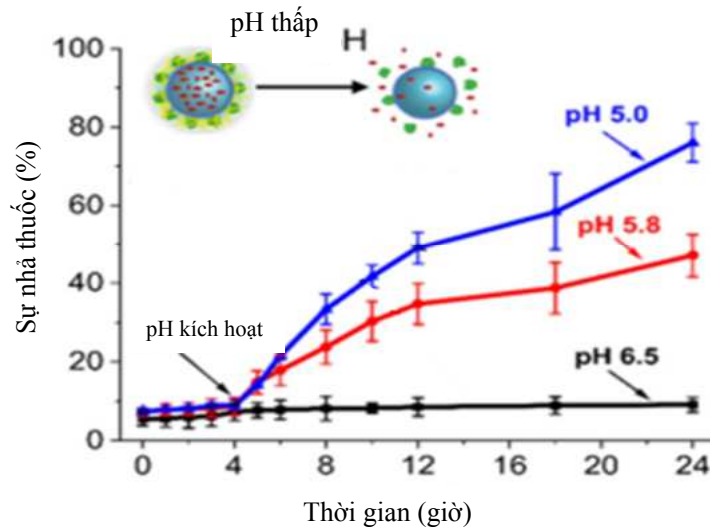
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Vi cầu từ tính Fe₃O₄/Poly(glycidyl methacrylate)

Vài thập niên trở lại đây, các hạt vi cầu polymer được làm bằng polymer tự nhiên hoặc nhân tạo được ứng dụng vào lĩnh vực y sinh học như một hệ thống phân phối thuốc, hệ vi lưu, chất mang và hấp phụ ion kim loại nặng... ngày càng phổ biến rộng rãi. Sử dụng vỏ bọc polymer cho phép đạt được các đặc tính mong muốn như giải phóng thuốc được kiểm soát và duy trì, diện tích bề mặt riêng lớn, linh hoạt trong việc biến tính bề mặt, ưa nước. Tuy nhiên, điều kiện cần trong việc chọn lựa polymer cho các ứng dụng y sinh học bao gồm tính tương thích sinh học (sinh khả dụng) của polymer, độc tính, tính phân hủy, chức năng hóa bề mặt... Từ các yêu cầu đó, vật liệu polymer thông minh có khả năng tự hủy sinh học đã và đang trở thành xu hướng. Khi có sự thay đổi tính chất vật lý hoặc hóa học của môi trường, chúng có khả năng đáp ứng lại các kích thích đó [1]. Bên cạnh đó, với khả năng biến đổi ra nhiều dạng trong môi trường dung dịch, đồng thời có thể tạo liên kết cầu trong các dạng hydrogel hoặc cấy ghép vào bề mặt tiếp xúc rắn - nước. Với nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, dễ đính kháng nguyên/kháng thể trên bề mặt, tính tương hợp sinh học tốt, có khả năng hình thành cơ chế phân phối thuốc thông minh và linh hoạt dựa vào sự thay đổi của môi trường (pH, nhiệt độ, đường, uric, từ trường), các loại vật liệu polymer hydrogel thông minh (IHP) đang ngày càng được sử dụng rộng rãi để chế tạo vật liệu nền cho hệ vật liệu nanocomposite chứa các hạt nano từ/chấm lượng tử/nano kim loại (Au, Ag...) [2]. Nhiều nhất phải kể đến Chitosan, PAA, PDMS, PMMA, Dextran.

Các IHP có khả năng thay đổi các đặc điểm như cuộn mạch, kích thước lỗ xốp, biến đổi trong trường hợp có kích thích bên ngoài hoặc dựa vào sự thay đổi các điều kiện sinh lý học tại vị trí chấn thương hoặc bệnh tật (ví dụ: thay đổi độ pH ở khối u hoặc vùng cơ thể, kích thước mao quản của vết thương) vẫn được tập trung nghiên cứu và cho thấy sự hiệu quả và tiềm năng to lớn trong các ứng dụng y sinh học nói chung [3] và điều trị ung thư nói riêng [4] (hình 1.1) cho đến thời điểm hiện tại. Cụ thể, so với độ pH tương đối trung tính được tìm thấy trong nhiều các mô khỏe mạnh (pH xấp xỉ 7.4), sự thay đổi pH thường thấy ở một vị trí khác trong cơ thể cho dù đó là đường tiêu hóa (pH 1.0-8.2) hoặc đóng gói tế bào vào nội soi (pH nội soi 5.0-6.5).

Ngay cả sự hiện diện của các tế bào khối u hoặc thiếu máu cục bộ có thể dẫn đến giảm pH (pH 6.5-7.2) so với giá trị sinh lý. Sự phân phối thuốc được kích hoạt dựa vào những thay đổi trong polymer khi ở các trạng thái proton hóa có thể xảy ra ở các giá trị pH khác nhau. Khi có sự thay đổi pH, dẫn đến sự biến đổi không hòa tan và chủ yếu là polymer kỵ nước thành polymer ưa nước tích điện và do đó lớp vỏ polymer của hệ phân phối thuốc sẽ hòa tan trong nước và giải phóng thuốc điều trị tại vị trí mục tiêu.



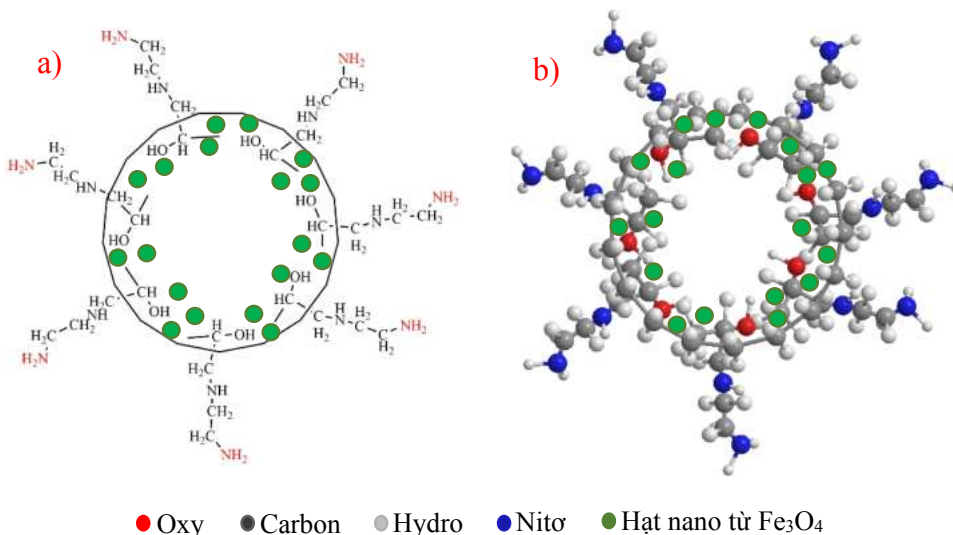
Hình 1.1. Sự giải phóng thuốc ở các môi trường pH khác nhau của vi cầu poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) có tải thuốc (DOX) trong điều trị ung thư [4].

Bên cạnh các IHP được liệt kê ở trên, 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, peptide, 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 Poly(glycidyl methacrylate) hình thành nên vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$.

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 từ 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)

(a) 2 chiều và (b) 3 chiều.

Hình 1.2 minh họa cấu tạo vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poly}(\text{glycidyl methacrylate})$ bao gồm 2 thành phần:

+ **Vật liệu nền:** Polymer Poly(glycidyl methacrylate) thông minh tự hủy sinh học, nhạy cảm với sự thay đổi pH của môi trường.

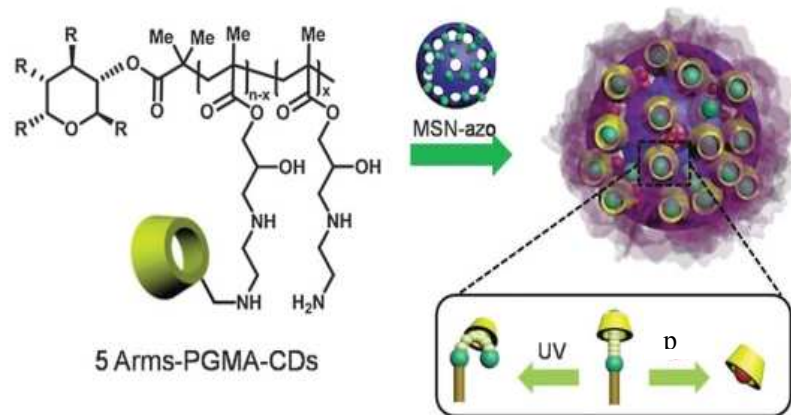
+ **Hạt nano từ Fe_3O_4 :** Được hình thành và phân bố bên trong vật liệu nền – ma trận polymer Poly(glycidyl methacrylate).

1.1.2. Vật liệu nền *Poly(glycidyl methacrylate)* [2]

Các 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)

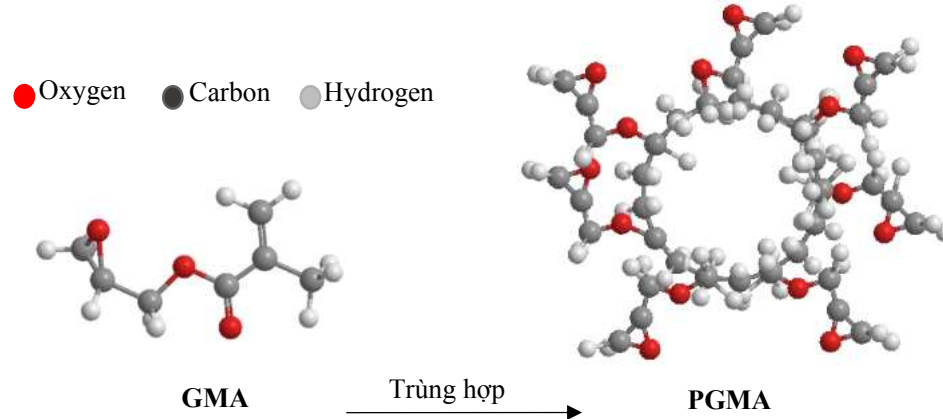


Hình 1.3. Vi cầu nanocomposite lai hóa đáp ứng đa kích thích dựa trên nano silica xốp và PGMA-CD [6].

Là một polymer phân hủy sinh học và thông minh nhạy cảm với pH, poly (glycidyl methacrylate) (PGMA) bắt đầu đóng rắn hoặc trương nở khi có sự thay đổi pH của môi trường xung quanh cũng như những IHP nhạy pH khác như Chitosan. Thêm vào đó, với các dẫn xuất của PGMA, chúng ta 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) [6], [10] (hình 1.3).

Ngoài tính chất nhạy cảm với pH, được tổng hợp từ monomer glycidyl methacrylate (GMA) $(C_7H_{10}O_3)$ nên bản thân PGMA là một polymer nhiệt dẻo thuộc họ Poly (acrylic acid), tính bền với môi trường. Chúng được biết với tên gọi khác là nhựa kính (glass plastic) do có độ trong suốt tuyệt vời như thủy tinh, cho ánh sáng truyền qua đến 92% mang đến độ rõ nét quang học nên các Poly(acrylic acid) được ứng dụng trong cửa sổ máy bay, đèn xe hơi, ống kính... Khi phân tán vào dung môi, PGMA tan nhiều trong nước thậm chí khi khối lượng phân tử của chúng tới 1 triệu

đvC hoặc lớn hơn. Tuy nhiên nếu polymer khô cứng, đặc biệt là ở nhiệt độ cao (lớn hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g) độ tan của chúng giảm mạnh.



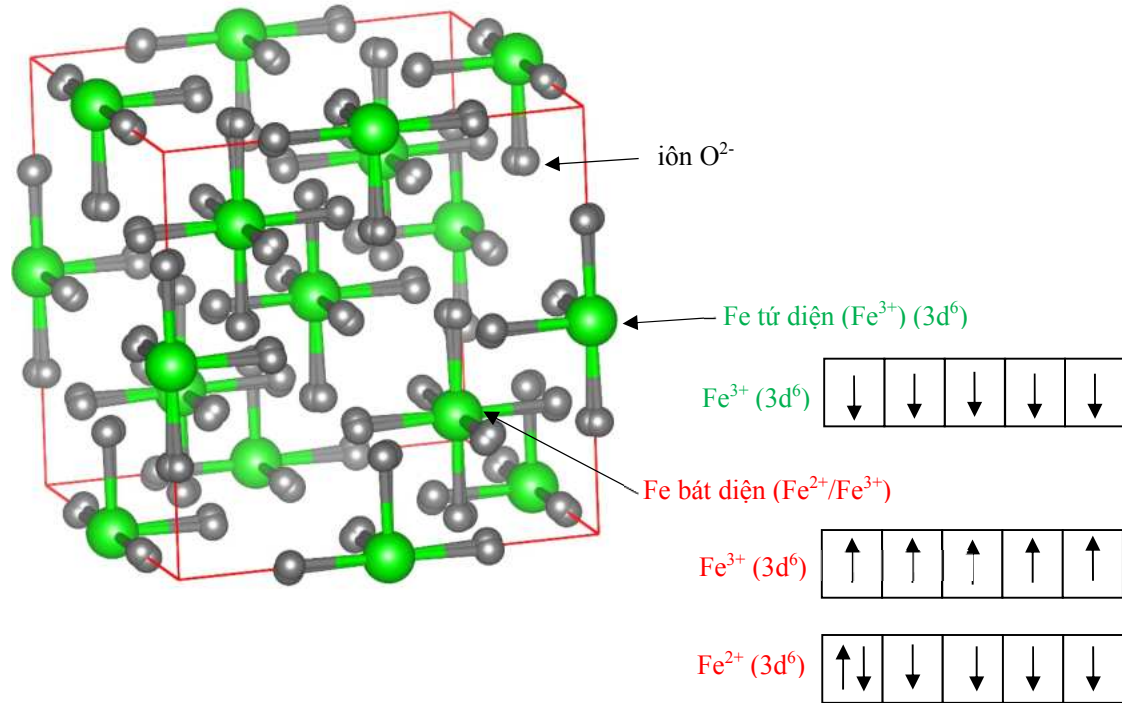
Hình 1.4. Quá trình trùng hợp PGMA từ monomer GMA.

Ở điều kiện bảo quản thông thường, chúng được làm khô trong điều kiện đủ ẩm để tránh tạo lưới (như làm khô bằng đông đặc). Thông thường, chúng ở dạng rắn, khối lượng phân tử trung bình vào khoảng ~ 20.000 (đvC) xấp xỉ 142.153 g/mol, nhiệt độ nóng chảy khoảng từ $274 - 280$ ($^{\circ}\text{C}$), khối lượng riêng là $0,805$ g/ml tại nhiệt độ phòng (25 $^{\circ}\text{C}$). Khi tiếp xúc với không khí ẩm, chúng hấp thụ ẩm nhanh chóng ($\sim 8\%$ trong 10 phút). Trên phương diện hình thái học, chúng 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 (hình 1.4).

Thêm vào đó, PGMA có đặc tính tự hủy sinh học nên có thể đáp ứng được tính sinh khả dụng cao trong các ứng dụng y sinh học. Tất cả các tính chất thú vị của PGMA làm cho nó được ứng dụng khá rộng rãi trong mọi mặt của đời sống như dùng làm chất làm đặc trong quá trình làm đặc các hệ latex polymer, là nguyên liệu để chế tạo chất lỏng làm mát chống cháy được sử dụng trong ngành chế tạo máy bay và công nghiệp đúc, thu hồi dầu và được dùng làm tác nhân phân tán. PGMA được tập trung nghiên cứu mạnh mẽ trên thế giới từ những năm 1990 nhưng cũng chỉ nhằm mục đích hướng đến các nhu cầu sinh hoạt thông thường của cuộc sống, đến năm 2008-2009 lại tiếp tục được tập trung nghiên cứu nhằm chế tạo ra các loại màng có các lỗ xốp lớn. Gần đây, các Poly(acrylic acid) này bắt đầu được sử dụng trong y - sinh học để điều trị đục thủy tinh thể, ống kính nội nhãn trong mắt, cũng như sử dụng trong công

nghe 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



Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể Ferrite spinel nghịch thường gặp và sự sắp xếp các spin trong một phân tử sắt từ Fe_3O_4 .

Oxit sắt từ Fe_3O_4 (hay hỗn hợp $FeO.Fe_2O_3$) thuộc nhóm ceramic từ, công thức tổng quát: $MO.Fe_2O_3$, với M là Fe, Ni, Co, Mn hoặc Cu. Chúng gồm có 2 dạng cấu trúc: spinel thuận hoặc spinel nghịch. Mỗi ô cơ sở có 8 vị trí tứ diện và 16 vị trí bát diện. Cấu trúc của tinh thể Ferrite thường gặp được biểu thị tại hình 1.5.

Đối với cấu trúc spinel thuận, trong mỗi ô cơ sở gồm những ion hóa trị 3 định xứ tại các vị trí bát diện. Bên cạnh đó, những ion hóa trị 2 định xứ tại các vị trí tứ diện. Mặt khác, mỗi ô cơ sở của cấu trúc spinel nghịch, các ion hóa trị 2 và 8 ion hóa trị 3 sẽ định xứ tại vị trí bát diện, những ion hóa trị 3 còn lại sẽ định xứ tại vị trí tứ diện. Cụ thể, với cấu trúc của Fe_3O_4 , các spin từ của 8 ion Fe^{3+} định xứ tại các vị trí tứ diện, chúng có sự khác nhau về độ lớn so với các spin của 8 ion Fe^{2+} đồng thời có chiều ngược nhau. Kết quả là, chúng sẽ triệt tiêu lẫn nhau. Tuy nhiên, mỗi phân tử Fe_3O_4 vẫn tồn tại mô-men từ của các spin trong ion Fe^{2+} ở vị trí bát diện đóng góp

(độ lớn là $4\mu_B$). Do đó, tinh thể Fe_3O_4 mặc nhiên sẽ tồn tại tính dị hướng từ, tính chất cũng sẽ khác nhau theo các phương (mặt mạng) khác nhau. Những thông tin này sẽ được sử dụng để làm cơ sở cho các mô phỏng phiên hàm mật độ (DFT) để tính toán các tương tác trao đổi giữa các nguyên tử trong tinh thể, làm tiền đề xây dựng thông tin đầu vào (input) cho các mô phỏng mô hình spin nguyên tử được đề cập ở phần sau của luận án.

Ở kích thước dưới 50 nm (kích thước tới hạn), Fe_3O_4 có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng. Lúc này, các hạt Fe_3O_4 được xem như là đơn đô-men và được ứng dụng chủ yếu trong lĩnh vực y-sinh học như tác nhân làm tăng độ tương phản cho ảnh cộng hưởng từ (MRI), làm phương tiện dẫn truyền thuốc. Đường kính tới hạn của hạt Fe_3O_4 được cho bởi công thức:

$$D_c = \frac{72\sqrt{KA}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.1)$$

Trong đó, A là mật độ năng lượng trao đổi ($J.m^{-3}$).

μ_0 là độ từ thẩm chân không.

M_s là độ từ hoá bão hoà ($A.m^{-1}$).

D_c là đường kính tới hạn của hạt (m).

K là mật độ năng lượng dị hướng từ (hay hằng số dị hướng) ($J.m^{-3}$).

Các dạng năng lượng từ

Để thực hiện các mô phỏng phiên hàm mật độ (DFT) và mô phỏng mô hình spin nguyên tử được thực hiện ở phần sau, các dạng năng lượng vi từ của các hạt nano từ Fe_3O_4 khi đặt trong từ trường ngoài cần phải được xem xét. Khi một hạt nano từ đặt trong từ trường ngoài, chúng chịu tác dụng của những tương tác sau:

- *Năng lượng trao đổi:*

Năng lượng trao đổi (*Exchange energy*) được định nghĩa là năng lượng hình thành từ tương tác trao đổi giữa các spin từ lân cận, lúc này hàm sóng của điện tử xen phủ nhau và làm cho các spin song song với nhau.

$$E_{\text{ex}} = -2JS^2 \sum_{ij} \cos \psi_{ij} \quad (1.8)$$

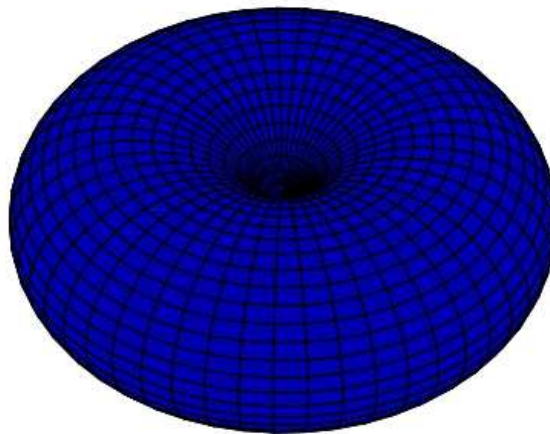
Trong đó, ψ_{ij} là góc giữa spin i và j . J và S lần lượt là tích phân trao đổi và độ lớn của spin,

Phương trình (1.8) sẽ được sử dụng để tính E_{ex} giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể của Fe_3O_4 trong mô phỏng DFT.

- *Năng lượng dị hướng:*

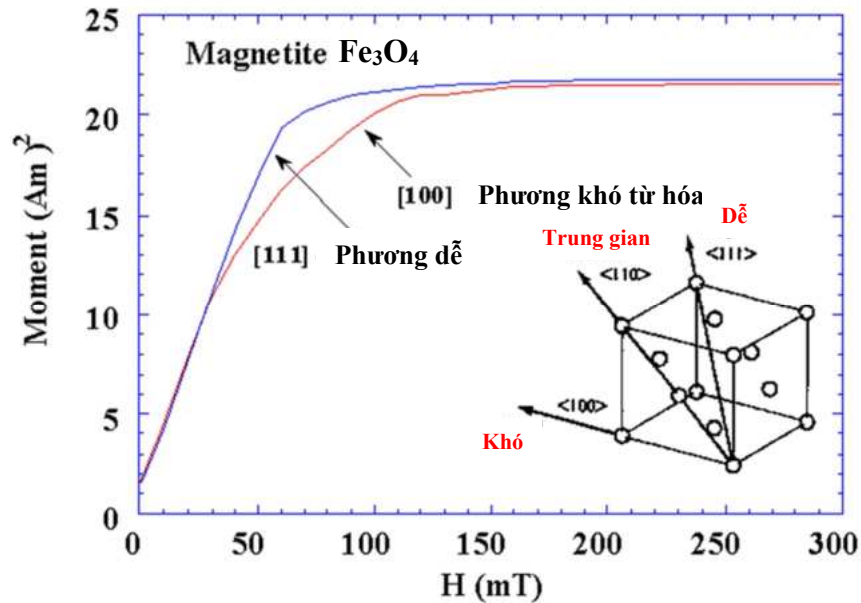
Năng lượng dị hướng (Anisotropy energy) là nguyên nhân gây ra tính chất dị hướng của vật liệu từ, phương từ hóa sẽ định hướng ưu tiên các mô-men từ và cấu trúc tinh thể của vật liệu từ sẽ quy định quá trình từ hóa. Khi không có từ trường ngoài, các mô-men từ sẽ ưu tiên định hướng theo trục dễ từ hóa (easy axis). Mặt khác, trục vuông góc với trục dễ (trục khó – hard axis) sẽ hầu như không có mô-men từ định hướng theo.

Bao gồm các dạng sau: dị hướng từ tinh thể, dị hướng từ hình dạng, dị hướng ứng suất và dị hướng trao đổi. Hai dạng đầu tiên là đáng kể và chủ yếu đối với các hạt nano từ Fe_3O_4 . Năng lượng dị hướng ảnh hưởng mạnh mẽ lên đường cong từ hóa, kiểm soát lực kháng từ và độ từ dư. Đối với một vật liệu đẳng hướng, sự phân bố năng lượng là một hình cầu. Tùy thuộc vào độ phức tạp của dị hướng mà tính đối xứng của sự phân bố năng lượng bị giảm. Đơn giản nhất là dị hướng đơn trục (uniaxial anisotropy) (hình 1.6).



Hình 1.6. Dị hướng đơn trục (uniaxial anisotropy).

+ Năng lượng dị hướng từ tinh thể (magnetocrystalline anisotropy energy)



Hình 1.7. Cường độ mô-men từ khi áp từ trường ngoài với các phương từ hóa theo các mặt mạng của Fe_3O_4 [12].

Được hình thành do tính chất bất đẳng hướng của cấu trúc tinh thể. Nguồn gốc chính của dị hướng từ tinh thể là sự tương tác gián tiếp của spin với mạng tinh thể thông qua tương tác spin-quỹ đạo và quỹ đạo-mạng tinh thể. Tùy thuộc vào định hướng tinh thể học của mẫu trong từ trường mà độ từ hóa đạt đến độ bão hòa trong các trường khác nhau. Đối với Fe_3O_4 , ở nhiệt độ trên 130 K, phương $\langle 111 \rangle$ là phương dễ từ hóa, $\langle 100 \rangle$ là phương khó từ hóa và $\langle 110 \rangle$ là phương từ hóa trung gian. Ở hạt nano từ Fe_3O_4 có dạng hình cầu, sẽ có 6 phương dễ từ hóa tương ứng với 3 trục $[111]$ (hình 1.7).

Năng lượng dị hướng từ tinh thể được định nghĩa là năng lượng cần thiết để quay mô-men từ từ phương của trục dễ sang phương của trục khó. Các phương dễ và khó phát sinh từ tương tác của mô-men từ spin với mạng tinh thể (ghép cặp spin-quỹ đạo). Chúng phụ thuộc vào sự tương đối tính trong định hướng của mô-men từ với các trục tinh thể và đối xứng tinh thể.

Nói chung, hai loại dị hướng từ tinh thể cần phải được xem xét đối với Fe_3O_4 ở đây là dị hướng đơn trục và dị hướng lập phương. Xét hạt nano từ Fe_3O_4 hình cầu

có mạng tinh thể lập phương với dị hướng đơn trục, có trục tinh thể (a, b, c), lúc này dị hướng đơn trục được mô tả toán học dựa trên phương pháp khai triển chuỗi Fourier theo các số hạng của các góc (θ) giữa phương moment từ và các trục của khối lập phương (trục c) (nên phụ thuộc vào đối xứng cấu trúc tinh thể). Do năng lượng đối xứng theo mặt tinh thể nên do đó dị hướng đơn trục được biểu diễn bằng một chuỗi lũy thừa chẵn của $\sin(\theta)$ như sau:

$$\frac{E_{uni}}{V} = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + K_3 \sin^6(\theta) + \dots \quad (1.9)$$

Ở đó K_1, K_2, K_3 là hằng số dị hướng bậc hai, bốn và sáu. Trong một vài trường hợp tính toán, phương trình trên còn được viết như một hàm của $\cos(\theta)$:

$$\frac{E_{uni}}{V} = -K'_0 - K'_1 \cos^2(\theta) - K'_2 \cos^4(\theta) + K'_3 \cos^6(\theta) + \dots \quad (1.10)$$

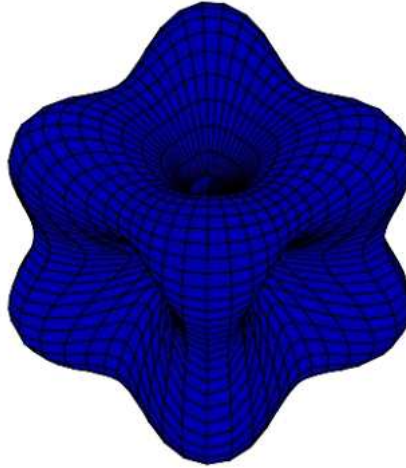
Sử dụng tương quan lượng giác $\sin^2(\theta) = 1 - \cos^2(\theta)$, các hệ số mới ($K'_0, K'_1, K'_2, K'_3, \dots$) có thể thu được. Phương trình (1.10) tạo ra một bức tranh phức tạp về năng lượng dị hướng, nhưng nhìn chung các giá trị của hằng số dị hướng (K) giảm khi tăng bậc của số hạng và trong nhiều ứng dụng chỉ số hạng bậc hai của dị hướng được xét đến, do K_0 hoặc K'_0 không có ý nghĩa vật lý (đơn thuần bởi vì nó chỉ là đại diện cho sự dịch chuyển của mức tham chiếu, tức là chỉ có ý nghĩa về mặt toán học).

Trong các tính toán về vật liệu, chỉ cần số hạng thứ 2 và thứ 3 trong khai triển là đủ để biểu diễn năng lượng dị hướng theo một hướng tùy ý. Hai số hạng này đều có một hằng số thực nghiệm được liên kết với chúng được gọi là hằng số dị hướng bậc một và bậc hai, hoặc K_1/K'_1 và K_2/K'_2 tương ứng. Tham khảo một số nghiên cứu từ các học giả khác, các hằng số dị hướng bậc một và bậc hai của vật liệu Fe_3O_4 khối thu được bằng thực nghiệm tại nhiệt độ phòng (300 K), tương ứng lần lượt là $K_1 = -1.35 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ và $K_2 = -0.44 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [12].

Với dị hướng lập phương (hình 1.8), sự khai triển sẽ phức tạp hơn như sau:

$$\frac{E_{cub}}{V} = K_{c0}(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) + K_{c1}(c_x^2 c_y^2 + c_y^2 c_z^2 + c_z^2 c_x^2) + K_{c2}(c_x^2 c_y^2 c_z^2) \quad (1.11)$$

Trong đó c_x, c_y, c_z là các phương cosin của vectơ mô-men từ, và K_{c1}, K_{c2} lần lượt là hằng số dị hướng từ tính thể bậc 1, bậc 2, tùy thuộc vào giá trị của K_{c1} và K_{c2} mà có các trục dễ khác nhau. V là thể tích vật từ.



Hình 1.8. Phân bố năng lượng dị hướng lập phương với $K_{c1} > 0$ và $K_{c2} = 0$.

+*Năng lượng dị hướng hình dạng (Shape anisotropy energy):*

Được định nghĩa là năng lượng có được do sự bất đối xứng trong quá trình từ hóa, quyết định bởi hình thái học của vật từ quy định, mô-men từ sẽ có xu hướng định hướng theo trục dài của vật từ. Năng lượng dị hướng hình dạng được xác định bởi:

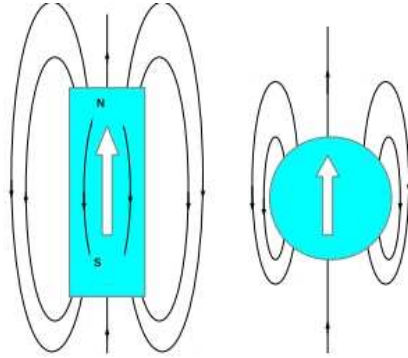
$$E_k = \int_V K_{eff} \sin^2(\theta) dV \quad (1.12)$$

$$\text{với } K_{eff} = \frac{N_b - N_a}{2} M^2 \quad (1.13)$$

Ở đây, K_{eff} và M lần lượt là dị hướng từ hiệu dụng và từ độ của vật từ; θ là góc hợp bởi trục dài và phương từ hóa; N_a, N_b là thừa số khử từ theo 2 trục vuông góc.

Định hướng của mô-men từ của một hạt sắt từ Fe_3O_4 có thể được ưu tiên định hướng do hình dạng của nó. Lúc này mô-men từ chịu ảnh hưởng của một trường gọi là trường khử từ. Trường này tạo ra một hoặc hơn sự định hướng ưu tiên, nó có xu hướng tác động lên độ từ hóa để giảm tổng mô-men từ và làm phát sinh dị hướng hình dạng trong các vật liệu sắt từ đơn đô-men và hình thành các đô-men từ ở các vật liệu sắt từ lớn hơn. Điều này có thể được giải thích một cách đơn giản như sau, nếu chúng ta so sánh hạt từ tính với một thanh từ tính, các thanh từ được xem như tồn tại một cực bắc và nam. Lúc này mô-men từ được định hướng từ cực nam đến cực bắc

và các đường sức từ được tạo ra bởi thanh nam châm thì ngược lại, hướng từ cực bắc đến cực nam.



Hình 1.9. Đường sức từ và trường khử từ ở thanh nam châm và hạt nano từ Fe_3O_4 .

Từ hình 1.9 có thể thấy rằng bên trong thanh nam châm, các đường sức từ ngược chiều với mô-men từ và cố để khử từ mẫu. Trường này được gọi là trường khử từ và nó hiện diện trong tất cả các vật liệu từ tính. Đối với hình dạng chung, trường khử từ khó để có thể phân tích tính toán và nó không phải là hằng số bên trong mẫu. Đối với một hạt từ có dạng elip, trường khử từ luôn đồng nhất bên trong mẫu, Osborn và cộng sự [13] đã dẫn ra các phương trình phân tích. Xét một hình elipsoid có hai bán trục bằng a và bán trục thứ 3 là c (như trong hình 1.10a), trường khử từ có thể được viết là:

$H_d = N_d M_s$. Với N_d là hệ số khử từ cho phương x, y và z .

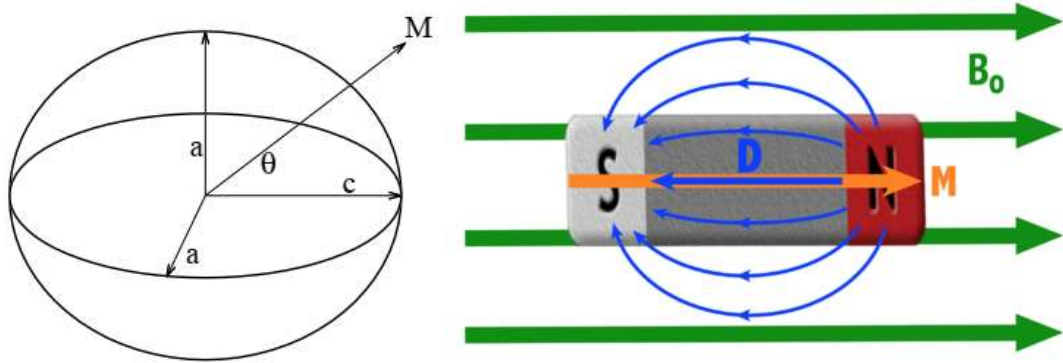
$$N_x = N_y \text{ và } N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad (1.14)$$

Nếu $k_0 = c/a$ và trục z trùng với bán trục c , thì N_z có thể tính được. Hai yếu tố khử từ còn lại (N_x và N_y) có thể được tính từ phương trình (1.14) và sử dụng điều kiện $N_x = N_y$.

$$N_z = \frac{4\pi}{1 - k_0^2} \left[1 - \frac{k_0}{\sqrt{1 - k_0^2}} \arccos(k_0) \right] \quad \text{Khi } k_0 < 1 \quad (1.15)$$

$$N_z = \frac{4\pi}{3} = N_x = N_y \quad \text{Khi } k_0 = 1 \quad (1.16)$$

$$N_z = \frac{4\pi}{k_0^2 - 1} \left[\frac{k_0}{\sqrt{k_0^2 - 1}} \operatorname{arcosh}(k_0) - 1 \right] \quad \text{Khi } k_0 > 1 \quad (1.17)$$



Hình 1.10. (a) Hạt từ hình ellipsoid.
(b) Trường khử từ H_d của hạt từ hình elipsoid.

-*Năng lượng tĩnh từ:*

Năng lượng tĩnh từ (magnetostatic energy) hình thành do sự phân bố các mô-men từ trong vật từ. Sự xuất hiện các từ tích bề mặt hình thành bởi sự phân bố bất đồng nhất các mô-men từ, từ đó tạo ra hai dạng trường: nội trường (trường khử từ) và ngoại trường (trường phân tán bên ngoài vật). Với hệ nhiều hạt, tương tác tĩnh từ giữa các hạt được gọi là tương tác lưỡng cực – lưỡng cực (dipole-dipole hay dipolar).

Trong hệ các hạt nano từ nén gần nhau, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực đóng một vai trò quan trọng trong hành vi từ tính của hệ. Nếu hệ rất loãng thì tương tác lưỡng cực trở nên nhỏ và có thể bị bỏ qua, nhưng nếu các hạt xếp gần nhau thì sự đóng góp của trường lưỡng cực vào tổng năng lượng tăng lên và trở nên quan trọng. Xét một mẫu là một hệ gồm N hạt nano từ tính, trường lưỡng cực được tạo ra bởi tất cả các các hạt tác dụng lên một hạt i được tính toán theo phương trình sau:

$$H_{dip}^i = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{m_j}{r_{ij}^3} + 3 \frac{(m_j r) r}{r_{ij}^5} \right) \quad (1.18)$$

Từ đó tính được năng lượng tĩnh từ cho hệ các hạt nano từ:

$$E_d = \sum_i^N m_i H_{dip}^i \quad (1.19)$$

Với μ_0 là độ từ thẩm của chân không, H_{dip} là trường lưỡng cực, m là mô-men từ của hạt, r là khoảng cách giữa 2 hạt i và j .

-*Năng lượng Zeeman:*

Nguồn gốc của năng lượng Zeeman hình thành do tương tác giữa mô-men từ và từ trường ngoài.

$$E_Z = -\mu_0 M_s V \overline{e_M} \cdot H_{app} \quad (1.20)$$

Trong đó μ_0 là độ từ thẩm của chân không (trong hệ CGS $\mu_0 = 1$, và với hệ SI $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m). H_{app} là từ trường ngoài, M_s là độ từ hóa bão hòa. V là thể tích hạt, $\overline{e_M}$ là vector đơn vị của vector từ hóa.

-*Năng lượng từ giảo:*

Hiệu ứng từ giảo là nguyên nhân hình thành năng lượng từ giảo (*Magnetostrictive energy*), cụ thể là do sự biến đổi về hình dạng hình học của vật từ do từ trường ngoài (từ giảo thuận) hoặc sự thay đổi về thể tích hay hình dạng dẫn đến sự thay đổi tính chất từ. Bản chất là do tương tác spin-quỹ đạo trong các điện tử trong vật liệu sắt từ gây nên. Điều kiện cần để hiện tượng từ giảo xảy ra là đám mây điện tử không có dạng đối xứng cầu và tồn tại tương tác spin-quỹ đạo mạnh. Khi có mặt từ trường ngoài, sự quay của mô-men từ (mô-men spin) từ hướng này sang hướng khác dẫn đến sự phân bố của các điện tử (ở đây là mô-men quỹ đạo). Kết quả là, từ giảo được tạo ra khi sự thay đổi tương ứng của tương tác tĩnh điện giữa điện tử từ và điện tích của môi trường xung quanh.

$$E_\lambda = \int_V \lambda_s \sigma \sin^2(\alpha) dV \quad (1.21)$$

Trong đó, λ_s là từ giảo bão hòa của vật từ, σ là ứng suất cơ học trong vật từ, α là góc tạo bởi vectơ từ độ và ứng suất cơ học.

- *Năng lượng từ tổng cộng:*

Là tổng của 5 số hạng năng lượng được liệt kê phía trên.

$$E_{total} = E_{ex} + E_k + E_d + E_z + E_\lambda \quad (1.22)$$

Cấu trúc đô-men của hạt nano từ sẽ được quy định bởi cực tiểu hóa năng lượng tổng (E_{total}). Tùy thuộc hình thái học của hạt nano từ và cấu hình mô-men từ mà có thể xuất hiện từng dạng năng lượng tương ứng. Tuy nhiên, điều kiện cần cho việc xác định trạng thái cân bằng của hệ spin là sự cực tiểu hóa năng lượng tổng. Xác định năng lượng tổng là một trong những điều kiện tiên quyết để thực hiện các phương pháp mô phỏng cho hệ hạt nano từ. Thêm vào đó, để khảo sát các hành vi động học của hệ hạt nano từ, tức là khảo sát sự thay đổi của hệ theo thời gian thực, các tính toán về năng lượng vi từ còn được kết hợp với việc giải phương trình Landau-Lifshitz-Gilbert [14], điều này sẽ được tác giả trình bày chi tiết hơn ở chương sau.

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

1.1.4.1. Hệ phân phối thuốc hướng đích

Vấn đề cung cấp thuốc đến vị trí cần điều trị của cơ thể bệnh nhân với một liều lượng phù hợp luôn đóng vai trò hết sức quan trọng với hiệu quả của phác đồ điều trị bệnh. Thêm vào đó, sự phức tạp về hóa lý của môi trường cơ thể người bệnh ảnh hưởng đến các phân tử thuốc, làm giảm hiệu quả tiếp cận các mục tiêu sinh học/bệnh lý [15]. Hệ thống phân phối thuốc hướng đích (Targeted drug delivery system - TDDS) được sử dụng nhằm cải thiện cấu hình dược động học, tính đặc hiệu trong quá trình phân phối thuốc cũng như đảm bảo hiệu quả và an toàn của toàn bộ điều trị.

Thực nghiệm lâm sàng trên cơ thể người đã cho thấy phân phối thuốc hướng đích tại vùng mục tiêu thường được thực hiện bằng các kỹ thuật trực tiếp liên quan đến xâm lấn: tiêm trực tiếp, ống thông [16,17]... Mặc dù các hệ thống này có ưu điểm là phân phối trực tiếp, nhưng có sự xâm lấn nên không thuận tiện cho bệnh nhân và tốn kém để thực hiện trong nhiều trường hợp. Do đó, các nỗ lực nghiên cứu được thúc đẩy nhằm phát triển TDDS bao gồm việc tinh chỉnh về mặt hóa học, vật lý và sinh học với việc sử dụng hoặc không sử dụng các chất mang. Thuốc có thể được liên hợp với các kháng thể, peptit, axit folic để tạo ra các tiền chất được nhắm mục tiêu [18]. Mặt khác, thuốc có thể được tích hợp vào các chất mang nano hoặc hệ thống nano. Chúng bao gồm các hệ mang thuốc như liposome, micelle cao phân tử, hạt nano

cao phân tử, liên hợp thuốc - polymer, nanogel, ống than nano carbon, dendrimers... [19]. Với các thành quả của công nghệ nano, khoảng một thập niên trở lại đây, các hệ nano đã dần trở thành phương tiện hiệu quả để phân phối thuốc với các ưu điểm vượt trội như kích thước nhỏ (tối ưu hóa thể tích và liều lượng), linh hoạt trong thiết kế và ứng dụng (dễ dàng thay đổi chất mang hoặc các tác nhân đính kèm), cho phép tương tác phân tử sinh học một cách hiệu quả nhằm giảm thiểu các tác dụng không mong muốn, tăng tính sinh khả dụng của hệ phân phối cũng như thuốc đính kèm...[20].

Với những ưu điểm vượt trội đó, TDDS dựa trên nền tảng vật liệu vi cầu đã được ứng dụng rộng rãi trong chẩn đoán và điều trị ung thư [21]. Trong quá trình hóa trị liệu thông thường, các loại thuốc điều trị ung thư phổ biến hiện nay như Doxorubicin, Docetaxel, Topotecan, Irinotecan, Epirubicin [22] thực chất là các loại độc dược, nó tác dụng lên cả tế bào bình thường và tế bào ung thư gây ra những tác dụng phụ không mong muốn cho bệnh nhân như viêm loét dạ dày, rụng tóc, suy nhược cơ thể, gây chết những tế bào máu ngoại biên, gây độc tính thần kinh vùng ngoại biên [23]. Thêm vào đó, tồn tại một số cơ chế sinh học phân tử trong kháng hóa trị của tế bào ung thư (do hệ thống di truyền ngoại gen - epigenetic và gen di truyền - genetic của chính tế bào ung thư) [24], từ sự không đặc hiệu, không tập trung của thuốc đến vùng bệnh lý sẽ dẫn đến sự bùng phát của các tế bào ung thư sống sót giữa các đợt điều trị, vô tình tạo ra quần thể các tế bào ung thư có khả năng kháng lại các thuốc điều trị ung thư. Thực tế cho thấy, thuốc chỉ có tác dụng tiêu diệt tế bào ung thư nếu được phân phối đến tế bào với nồng độ đủ lớn. Ngoài ra, còn liên quan tới khả năng thẩm thấu qua các hàng rào của cơ thể (hàng rào máu não, hàng rào dịch não tủy). Qua đó cho thấy vai trò quan trọng của vấn đề giảm tác dụng phụ và tăng tính đặc hiệu của thuốc điều trị ung thư thông qua quá trình phân phối hướng đích tập trung trong phác đồ hóa trị liệu điều trị ung thư.

Từ những yêu cầu mang tính tuyệt đối đó, các hệ phân phối thuốc nanô dần được định hình về cấu trúc, thành phần cũng như tính chất. Về cấu tạo cơ bản, chúng bao gồm một vật liệu nền làm vỏ bọc bên ngoài nhằm tăng tính sinh khả dụng khi ứng dụng trên cơ thể/ tế bào, các chất mang điển hình như liposome, các micelle cao phân tử, các hạt nano polyme, hoặc được phát triển những năm gần đây như vật liệu

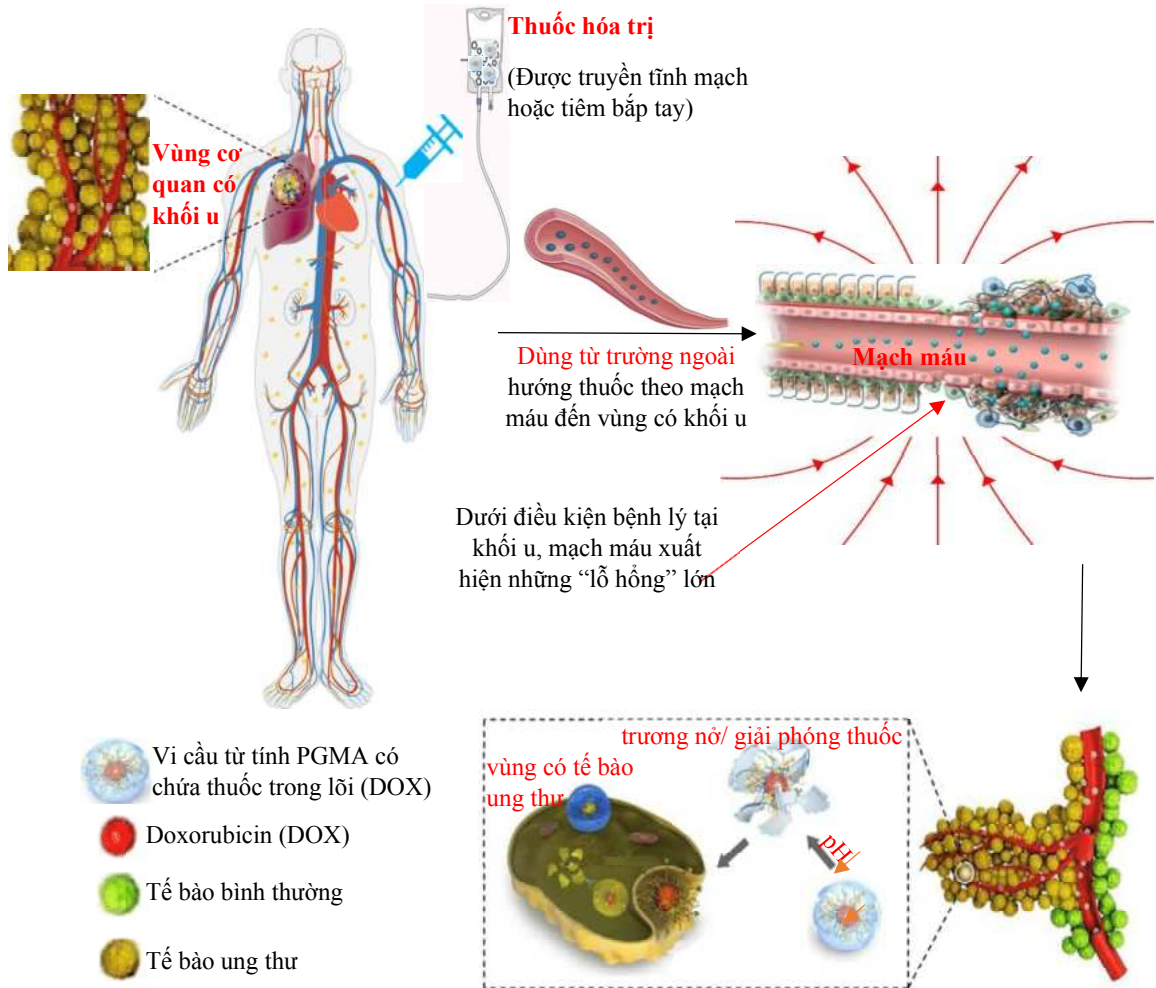
dựa trên nền carbon (như ống than nano – CNT, màng carbon hai chiều – Graphene oxide) [25]. Bên cạnh đó, khả năng hướng đích của thuốc được đảm bảo bằng việc sử dụng một vật liệu thành phần có kích thước nano, mang tính siêu thuận từ và độ từ hóa bão hòa cao (như Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) với sự có mặt của từ trường ngoài. Thuốc điều trị ung thư được nén trong lõi của vật liệu vỏ (thông dụng như Doxorubicin – DOX). Ngoài ra, TDDS còn có thể được liên hợp với các kháng nguyên/ kháng thể, peptit, axit folic, chấ lượng tử tùy vào mục đích sử dụng.

Việc sử dụng các hạt nano từ tính (Magnetic nanoparticles – MNPs) làm tác nhân hướng đích đã được khảo sát nhiều trong lĩnh vực phân phối thuốc hướng đích. MNPs có thể là kim loại, lưỡng kim hoặc hạt nano oxit sắt siêu thuận từ (SPION). Trong số đó, SPION được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng y sinh vì bản chất không độc hại với cơ thể, có khả năng chức năng hóa với các lớp phủ hướng đích khác nhau và có thể đính kèm thuốc với số lượng hợp lý. Việc tối ưu hóa MNPs cũng như từ trường ngoài là điều quan trọng hàng đầu vì khi ứng dụng từ trường, chúng phải có khả năng tạo ra đủ mô-men từ và gradient từ mà MNP có thể thắng được lực cản của lưu lượng máu (khoảng từ 0,05–50 cm/s) tùy thuộc vào mục tiêu hướng đích [26]. MNP đã tìm thấy một số ứng dụng trong liệu pháp làm tan huyết khối [27], hình ảnh nội mạch và bệnh tim mạch [28, 29], hình ảnh và điều trị khối u [30-34], cũng như phân phối qua rào chắn máu não [35,36].

Vật liệu vi cầu từ tính PGMA với tính tương hợp sinh học được tải thuốc điều trị (DOX) trong lõi. Thuốc được tiêm bắp tay hoặc truyền tĩnh mạch và đi vào cơ thể thông qua hệ tuần hoàn. Một gradient từ trường ngoài rất mạnh được sử dụng để hướng đích thuốc đến vùng cơ thể có tế bào ung thư. Khi thuốc được tập trung tại vị trí cần thiết và trải qua các quá trình thực bào và thẩm bào của các đại thực bào, quá trình nhả thuốc sẽ được diễn ra thông qua cơ chế hoạt động của các enzym hoặc các tính chất sinh lý học do các tế bào ung thư gây ra. Chúng làm giảm độ pH của vi môi trường xung quanh, dẫn đến vỏ bọc polymer PGMA nhạy cảm pH sẽ bị trương nở và giải phóng thuốc (hình 1.11).

Mới đây, trong năm 2021, tác giả Nasrin Zohreh và cộng sự [37] đã nghiên cứu tổng hợp vi cầu từ tính sử dụng hai lớp polymer nhạy cảm pH là PGMA và Poly(Ethylene Glycol) làm vỏ bọc tạo thành vi cầu hai lõi – vỏ kép có tải DOX nhằm

ứng dụng trong hóa trị liệu. Hiệu suất giải phóng DOX và thử nghiệm độc tính (cellular toxicity assay – MTT) lên tế bào ung thư MCF-7 lên đến hơn 80%. Thử nghiệm in-vitro cho thấy sự tương hợp sinh học cao với môi trường máu người. Các kết quả thu được cũng khuyến nghị rằng, vật liệu vi cầu tạo được với nồng độ thấp có tiềm năng lớn trong việc làm tác nhân tăng độ tương phản cho ảnh cộng hưởng từ (MRI).



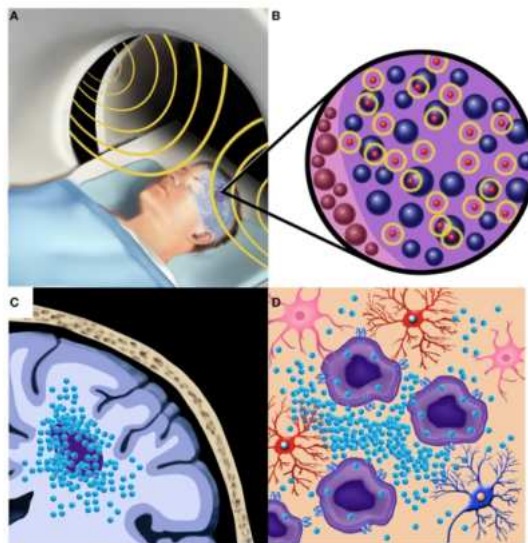
Hình 1.11. Cơ chế phân phối thuốc hướng đích chủ động trong hóa trị liệu trên cơ thể người.

1.1.4.2. Tăng thân nhiệt cục bộ

Tăng thân nhiệt cục bộ (local hyperthermia) hay nhiệt trị là liệu pháp làm nóng khối u có chọn lọc đến nhiệt độ điều trị (39~45 °C) bằng thiết bị gia nhiệt vật lý có thể tiêu diệt tế bào ung thư nhưng không làm tổn thương tế bào khỏe mạnh lân cận.

Nguồn gia nhiệt có thể là sóng cơ học (sóng siêu âm – tần số 1MHz), các loại sóng điện từ như vi sóng (tần số 430-2450 MHz), tần số vô tuyến (tần số 100 kHz-100 MHz), hồng ngoại (tần số $\sim 10^5$ GHz) hay từ trường, là một trong những phương pháp điều trị ung thư phổ biến bên cạnh các phương pháp khác như phẫu thuật, xạ trị, hóa trị và liệu pháp miễn dịch. Phương pháp này đặc biệt hữu dụng khi điều trị các khối u rắn ở đầu và cổ. Tuy nhiên, hiện tại vẫn tồn tại nhiều hạn chế như kiểm soát liều lượng nhiệt, hướng đích vùng điều trị và khả năng phân biệt giữa tế bào khỏe mạnh và tế bào ung thư [38]. Dẫn đến đòi hỏi cần có các vật liệu nano trị liệu mới và thông minh, có khả năng nhắm mục tiêu (vùng có tế bào ung thư) với các cơ chế linh hoạt khác nhau để ứng dụng vào liệu pháp tăng thân nhiệt cục bộ.

Hình 1.12 là ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ để điều trị khối u ác tính trong não người, các hạt nano từ với lớp phủ là các loại polymer thông minh tương hợp sinh học (chất mang) được cấy vào não và hướng đích đến vùng có tế bào ung thư bằng từ trường ngoài xoay chiều. Ngoài tác dụng hướng đích, từ trường xoay chiều này còn được sử dụng làm tác nhân để các hạt MNPs dao động, từ đó làm tăng nhiệt độ cục bộ ở vùng có khối u dẫn đến màng tế bào khối u bị ức chế và hoại tử.

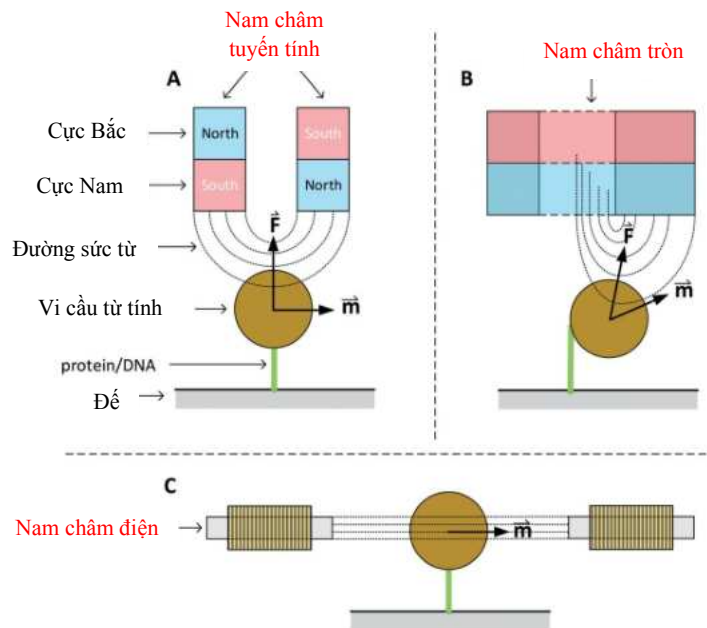


Hình 1.12. Điều trị tăng thân nhiệt cục bộ cho bệnh nhân bị u não ác tính sau khi cấy MNPs. (A) Từ trường xoay chiều được sử dụng để tăng thân nhiệt cục bộ trong vùng khối u. (B) Dao động của các MNP liên kết với các tế bào khối u gây tăng thân nhiệt cục bộ. (C) Cấy MNPs tại chỗ bên trong và liên kết với khối u não

mang lại hiệu quả điều trị nhắm mục tiêu. (D) Các tế bào khối u não thể hiện sự xâm nhập vào não bình thường có thể nhạy cảm hơn với ảnh hưởng của tăng thân nhiệt cục bộ do sự hấp thu nội bào MNP lớn hơn và nhạy cảm với sự thay đổi nhiệt độ [39].

Để đưa vào các ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ như trên, các thông số quan trọng của vật liệu như tỉ số hấp thụ riêng (SAR), phân bố kích thước vật lý và thể tích thủy động học cần được biết một cách cụ thể [40]. Thể tích thủy động không phải là một tham số được xác định rõ vì trong các chất phân tán keo, các hạt được phủ một hoặc nhiều chất phân tán có thể tạo thành nhiều lớp trên bề mặt. Ngoài ra, khi các hạt di chuyển, các phân tử bị cuốn theo của chất lỏng mang cũng sẽ đóng góp vào và làm tăng giá trị tổng thể của thể tích thủy động học. Bên cạnh đó, thì tính chất từ của các hạt nano từ, hình dạng hạt và thông số từ trường ngoài cũng đóng một vai trò rất quan trọng trong việc kiểm soát hiệu suất tăng thân nhiệt cục bộ trong thực nghiệm lâm sàng [41, 42].

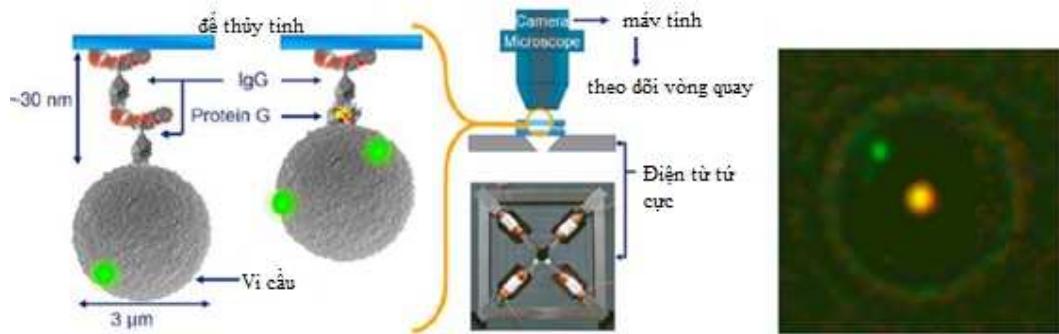
1.1.4.3. Vi lưu – Microfluidics



Hình 1.13. Ba dạng chính của hệ lab-on-chip: (a) Sử dụng 2 nam châm vĩnh cửu tuyến tính; (b) Sử dụng một nam châm vĩnh cửu tròn; (c) Sử dụng hệ nam châm điện với lõi là vật liệu từ mềm [43].

Bên cạnh ứng dụng in-vivo như phân phối thuốc hướng đích, vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ còn có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực sinh học phân tử như kênh dẫn vi lưu (Microfluidics) được ứng dụng trong các nghiên cứu và phát triển các vi hệ thống sử dụng những vi thể tích chất lỏng (phòng thí nghiệm siêu nhỏ tích hợp trên một con chip - “lab-on-chip”) [43, 44] cho phép phân tích toàn diện nhằm nhận biết và định lượng các phân tử sinh học như DNA, enzyme, protein (hình 1.13).

Nguyên lý hoạt động của các hệ thống vi lưu này là sử dụng các tác nhân bên ngoài như từ trường hoặc tán xạ quang học, dựa vào sự hồi đáp khác nhau (đường kính thủy động học – hydrodynamic radius) của hệ vi lưu (chứa các hạt nano từ) trước và sau khi bắt giữ các phân tử sinh học (nồng độ khác nhau) với tác nhân bên ngoài theo thời gian thực, thông qua một quy trình hiệu chỉnh (calibration) [45-48] cho phép định tính/định lượng các phân tử sinh học.

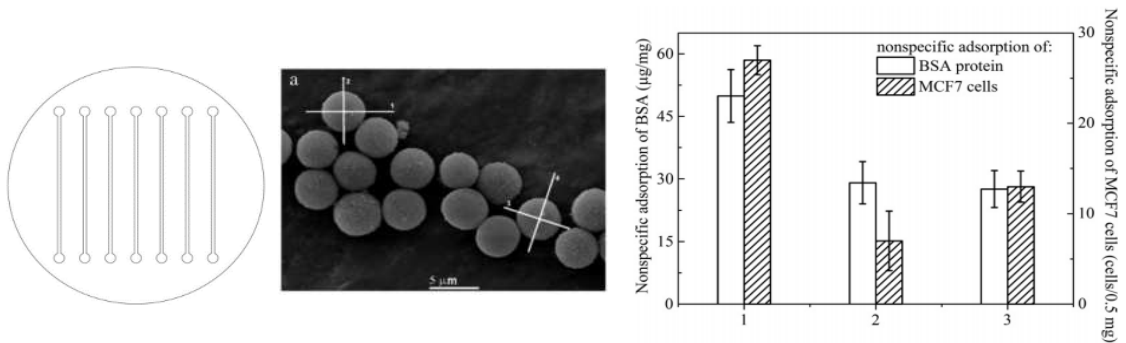


Hình 1.14. Ứng dụng lab-on-chip nhằm nhận biết phân tử sinh học [43].

Hình 1.14 biểu thị quá trình định tính/định lượng Protein G bằng cách sử dụng một dụng cụ có thể điều khiển được phương và độ lớn của từ trường (gọi là nhíp mô-men xoắn từ tính – magnetic torque tweezers) hình thành bằng nam châm điện. Dưới tác dụng của từ trường xoay chiều liên tục, các vi cầu (hệ vi lưu) chứa các hạt nano từ sẽ chuyển động xoay tròn và hình thành mô-men xoắn, từ đó làm thay đổi góc quay. Việc theo dõi sự thay đổi góc quay này cho phép khảo sát tính chất xoắn của Protein như một hàm của góc quay, thông qua quy trình hiệu chỉnh sẽ cho phép định tính/định lượng Protein G đang xét hoặc các phân tử sinh học khác. Ngoài ra, việc xác định độ biến dạng góc tối đa còn cho phép định lượng độ cứng xoắn phức tạp của phức hợp Protein G-IgG và IgG-IgG, kỹ thuật này đã được sử dụng để nghiên cứu độ

cứng xoắn của các protein dị loại phức tạp (cụ thể là protein Troponin ở tim, có chức năng điều hòa cơ co bóp của tim) [49].

Một thiết bị vi lưu đơn giản với đế là vật liệu Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) [50] gồm 7 kênh thẳng hàng với mặt cắt hình chữ nhật được tạo ra bằng phương pháp lithography mềm, sau đó phủ dung dịch huyền phù chứa vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}@ \text{PEG}$ lên các kênh của thiết bị nhằm kết dính các hạt với thành kênh (hình 1.15) [44]. Sự bám dính và không kết tụ của các hạt trong kênh dẫn là điều kiện tiên quyết để có thể phát hiện được các phân tử sinh học. Bên cạnh đó, một từ trường ngoài xoay chiều được áp vào để đảm bảo các hạt được phân tán đồng nhất trên toàn bộ bề mặt thành kênh. Các phối tử sinh học sẽ bám dính lên bề mặt các kênh, sau đó sử dụng bộ kit xét nghiệm (Thermo Scientific Pierce BCA Protein Assay) để định tính đối với Protein BSA và buồng Bürker có sử dụng kính hiển vi quang học để đếm/định lượng tế bào MCF7.

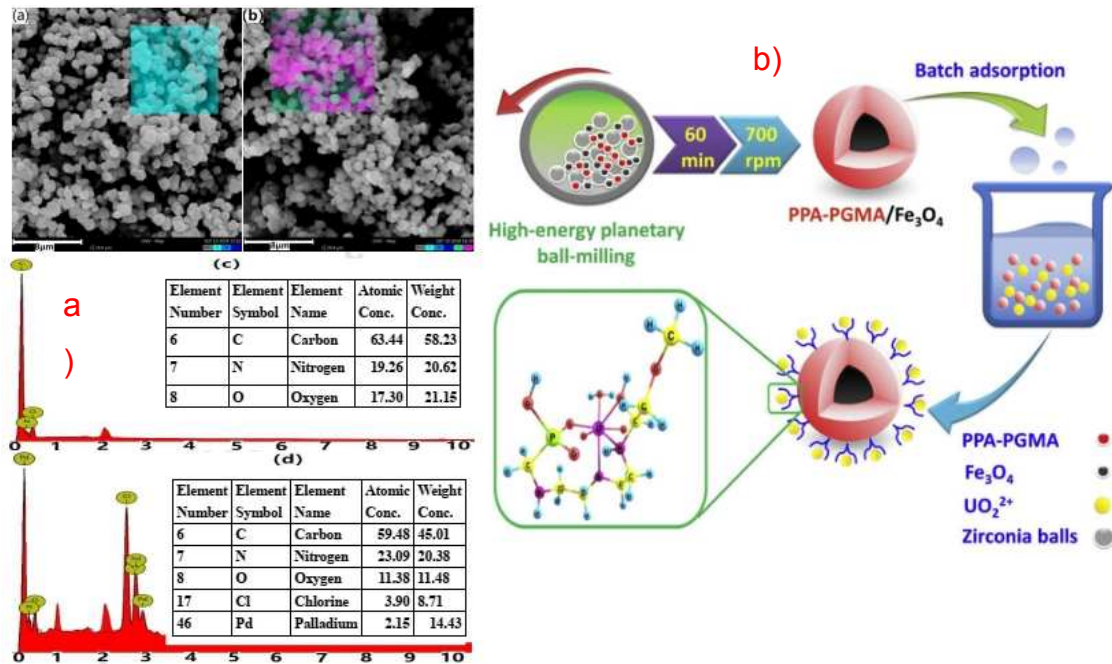


Hình 1.15. Vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}@ \text{PEG}$ phủ lên đế PDMS cho ứng dụng vi lưu nhằm phát hiện tế bào MCF7 và protein BSA trong huyết thanh bò [44].

1.1.4.4. Hấp phụ ion kim loại nặng

Ngoài ứng dụng trong lĩnh vực y sinh học, gần đây hệ vật liệu vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ được chức năng hóa với một số polymer khác cũng được ứng dụng trong các lĩnh vực khác như xử lý nước nhằm hấp phụ, tách loại và thu hồi các ion kim loại nặng. Cụ thể là hấp phụ ion Palladium (Pd^{2+}) trong nước thải sử dụng hệ vật liệu vi cầu PGMA chức năng hóa với pyromellitic acid (PMDA-PGMA) [51], và vi cầu từ tính PGMA được chức năng hóa với Poly(aminophosphonic) (PPA- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$) hấp phụ Uranium trong nước rỉ quặng của các ngành công nghiệp khai khoáng [52] (hình 1.16).

Ở đây, cơ chế hấp phụ chính là quá trình trao đổi ion, hút tĩnh điện và liên kết phối trí giữa ion Pd^{2+} và nhóm chức axit Pyromelic. Ái lực tĩnh điện giữa nhóm chức –Amino của vi cầu PMDA-PGMA với ion Pd^{2+} làm tăng hàm lượng hấp phụ Pd^{2+} [51]. Sau khi hấp phụ ion kim loại nặng, từ trường ngoài được áp vào để lắng đọng và tách loại các vi cầu này ra khỏi dung dịch nước [52]. Sau khi tách loại, vật liệu chứa các ion kim loại nặng này có thể được tái chế dễ dàng ít nhất 5 lần bằng cách sử dụng dung dịch Thiourea 10% [51].



Hình 1.16. (a) ảnh SEM và phổ EDS của PMDA-PGMA hấp phụ ion Pd^{2+} [51]; (b) Vật liệu vi cầu PPA- Fe_3O_4 /PGMA hấp phụ Uranium [52].

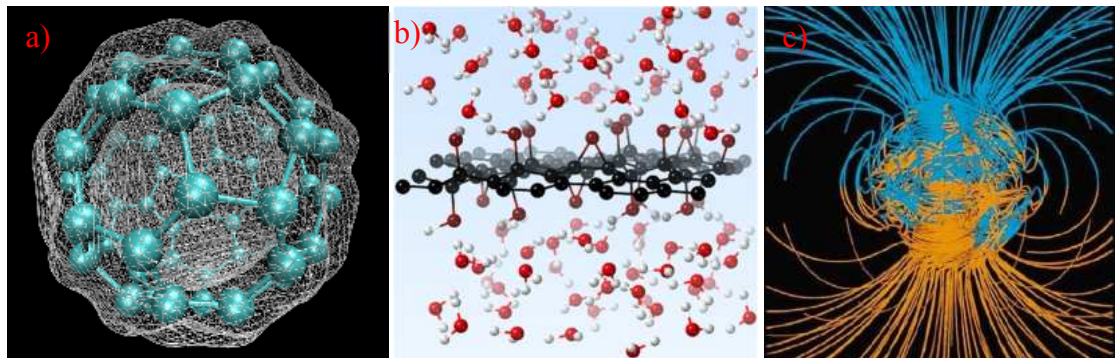
Đối với các ứng dụng có sử dụng từ trường ngoài được liệt kê ở trên, đặc biệt là các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh học, hiệu quả của ứng dụng phụ thuộc vào độ lớn của từ trường ngoài, gradient từ trường, thể tích cũng như tính chất từ của hệ dẫn vi cầu Fe_3O_4 /PGMA. Với ứng dụng phân phối thuốc hướng đích, các chất mang thuốc sẽ được tiêm thông qua tĩnh mạch hoặc động mạch nên các thông số thủy động học, được động học như thông lượng máu, nồng độ, thời gian tuần hoàn đóng vai trò quan trọng không kém bên cạnh các thông số sinh lý học trọng yếu như khoảng cách từ vị trí của thuốc đến nguồn từ trường ngoài, mức độ liên kết thuốc/hạt, và thể tích của khối u. Các hạt có kích thước lớn (khoảng một vài micro mét) sẽ hoạt động hiệu quả hơn trong hệ thống tuần hoàn đặc biệt là ở các mạch máu lớn và các động mạch. Do

đó, để có thể kiểm soát, tính toán và đánh giá hiệu quả sử dụng, bên cạnh các thông số về sinh dược học, các thông tin liên quan đến tính chất từ của hệ vi cầu cũng đóng vai trò hết sức quan trọng. Để khảo sát các thông tin này, bên cạnh các phương pháp đo đạc thực nghiệm phức tạp và tốn kém, vài năm trở lại đây các phương pháp mô phỏng máy tính như mô phỏng Monte Carlo (MC), mô phỏng nguyên tử (Atomistic simulation), mô phỏng động học phân tử (MD), mô phỏng phiếm hàm mật độ (DFT)... cũng có thể sử dụng để thu được các thông tin có giá trị nhằm tiên nghiệm và bổ sung cho quá trình thực nghiệm.

1.2. Mô phỏng máy tính trong khoa học vật liệu

1.2.1. Bản chất của quá trình mô phỏng trên máy tính

Quá trình 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 dựa trên một mô hình được xây dựng trước đó.



Hình 1.17. Mô phỏng máy tính từ hệ vi mô ở cấp độ nguyên tử đến hệ vĩ mô như trái đất – (a) Mô phỏng một phân tử với “lưới” năng lượng bằng DFT [53]
 (b) Mô phỏng màng Graphene oxide (GO) trong nước bằng DFT [54],
 (c) Mô phỏng 2 cực từ của trái đất [55].

Ở đây, quá trình xây dựng mô hình còn gọi là mô hình hóa là quá trình tìm ra mô hình đơn giản khả dĩ để có thể mô tả khái quát được một hệ thống thực. Ta có thể bỏ bớt những phức tạp không cần thiết và không bản chất, chỉ cần mô hình mô tả được những gì bản chất nhất và quan trọng nhất của hệ thống thực mà ta cần nghiên cứu. Cụ thể, đối với các nghiên cứu về khoa học vật liệu, mô hình được xây dựng bởi những mô tả bằng ngôn ngữ toán học về vật liệu cần nghiên cứu và có thể tính toán

được trên máy tính thể hiện thông qua các thuật toán và ngôn ngữ lập trình. Bên cạnh đó, mô phỏng là “bắt chước” các hệ thống thực trên máy tính thông qua một mô hình nhất định, để có thể quan sát sự vận hành của chúng. Mô hình và mô phỏng luôn song hành không thể tách rời, muốn mô phỏng một hệ thống thực thì điều kiện tiên quyết là phải xây dựng mô hình tính toán của hệ thống thực đó và thực hiện được việc tính toán của mô hình này trên máy tính. Thông qua đó, mô phỏng cho phép các nhà nghiên cứu xây dựng và thử nghiệm mô hình của các hiện tượng từ đơn giản đến phức tạp, từ vi mô đến vĩ mô trên máy tính (hình 1.17). Nói cách khác, mô phỏng là một hình thức nghiên cứu mới, cho phép làm thực nghiệm trên máy tính với hiệu quả cao, chi phí thấp và tiết kiệm nhiều thời gian.

1.2.2. Hệ thống và mô hình

1.2.2.1. Hệ thống

Hệ thống có thể xem như là tập hợp của các thực thể, như tập hợp các nguyên tử-phân tử, hệ thống mạng lưới vệ tinh của trái đất, ma trận polymer... chúng vận động và tương tác lẫn nhau hướng đến một kết thúc có logic nào đó. Trên thực tế hệ thống còn phụ thuộc đối tượng nghiên cứu. Có thể chia làm 2 loại hệ thống: Hệ thống gián đoạn và hệ thống liên tục. Hệ thống là gián đoạn nếu các biến trạng thái thay đổi tức thời tại những thời điểm rời rạc như nhau theo thời gian. Trong khi hệ thống là liên tục khi các biến trạng thái thay đổi liên tục theo thời gian.

Trong thực tế có những hệ thống không hoàn toàn là rời rạc, cũng không hoàn toàn liên tục. Tuy nhiên khi một trong hai dạng trên có ưu thế hơn thì có thể cho rằng hệ thống thuộc dạng này hay dạng kia.

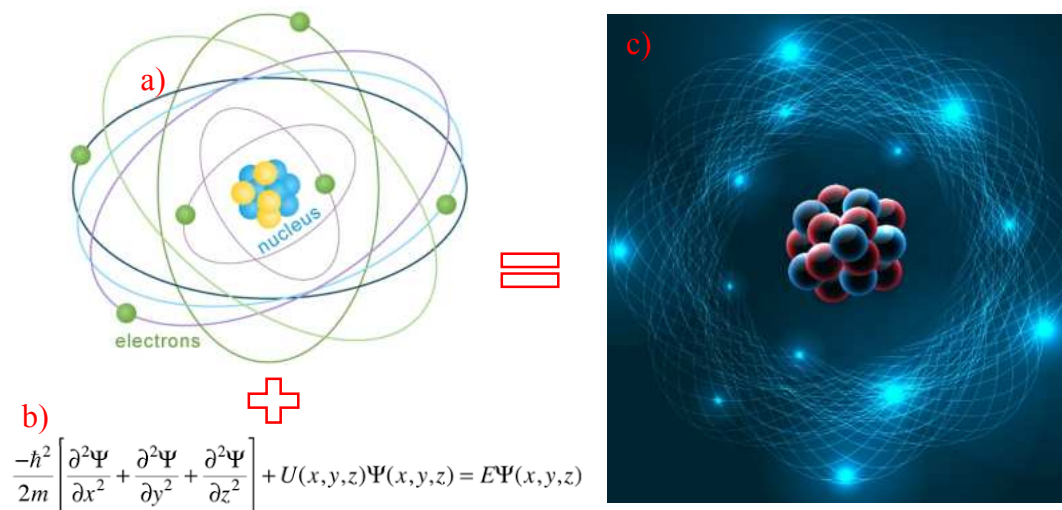
1.2.2.2. Mô hình

Trong một số trường hợp không thể làm thí nghiệm trực tiếp với hệ thống hoặc để tiết kiệm thời gian và tiền bạc, người ta thường làm thí nghiệm với mô hình để xác định các thông số tối ưu trước khi tiến hành thí nghiệm với hệ thống thực. Điều này rất thường xảy ra trong nghiên cứu về các loại vật liệu ở điều kiện nhiệt độ rất thấp hoặc rất cao như vật liệu siêu dẫn ở nhiệt độ thấp hoặc kèm theo áp suất thấp như chế tạo vật liệu graphene. Khi xây dựng mô hình, vấn đề tiên quyết ảnh hưởng đến kết

quả nhận được là mô hình phản ánh chính xác hệ thống đến mức nào (gọi là độ tin cậy của mô hình). Có 2 loại mô hình cơ bản:

-Mô hình vật lý (hình 1.18a): Là những dạng mô hình tĩnh, mang tính chất trực quan nhưng lại không đầy đủ thông tin dẫn đến kết quả không có độ chính xác cao nhất là đối với những hệ phức tạp nên chúng không thường được dùng trong nghiên cứu các hoạt động hay phân tích hệ thống. Ví dụ mô hình khối nhà chuẩn bị xây dựng, mô hình nguyên tử...là những mô hình vật lý điển hình, nó phù hợp và cần thiết dành cho các nghiên cứu về hệ thống kỹ thuật hoặc quản lý.

-Mô hình toán học (hình 1.18b): Là mô hình thể hiện hệ thống về mặt tương quan logic và tương quan về chất mà sau đó có thể điều khiển hoặc biến đổi để “thấy” mô hình thay đổi – vận hành như thế nào.



Hình 1.18. Sự kết hợp giữa mô hình vật lý và mô hình toán học để biểu diễn hệ nguyên tử: a) Mô hình vật lý; b) Mô hình toán học (Phương trình Schrodinger 3 chiều); c) Biểu diễn nguyên tử với các orbital điện tử.

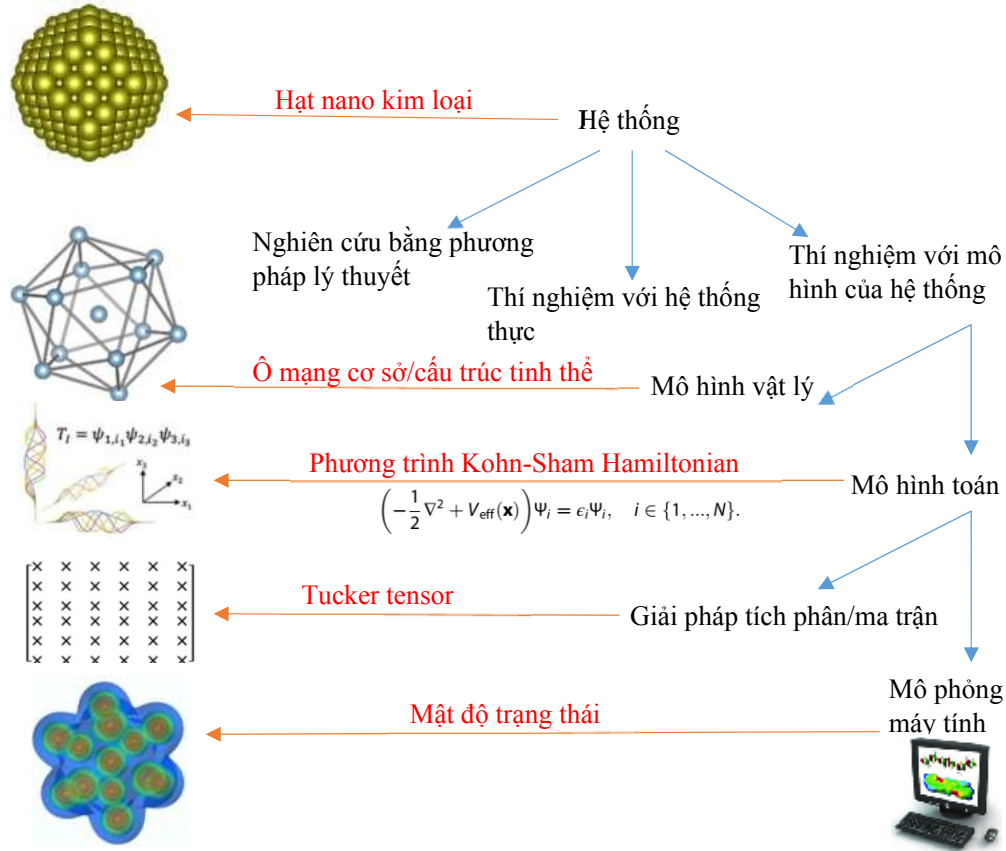
1.2.3. Giải pháp giải tích và giải pháp mô phỏng

1.2.3.1. Giải pháp giải tích

Sau khi xây dựng mô hình toán học hoàn chỉnh, cần kiểm tra tính đúng đắn của mô hình, cụ thể là có thể dùng mô hình để trả lời những câu hỏi mà ta quan tâm về hệ thống cần thể hiện hay không. Nếu mô hình đủ đơn giản thì có thể làm việc với

các hệ thức tương quan và các đại lượng đầu vào để nhận kết quả chính xác, đó là giải pháp giải tích. Tuy nhiên, đối với các hệ thống quá phức tạp như số lượng hạt lớn, nhiều thành phần thì giải pháp giải tích không thể đáp ứng được một cách hiệu quả, chúng ta phải dùng đến giải pháp mô phỏng.

1.2.3.2. Mô phỏng trên máy tính



Hình 1.19. Bên phải - Sơ đồ nghiên cứu từ hệ thống đến mô phỏng tổng quát; Bên trái - Ví dụ một mô phỏng DFT cho hạt nano kim loại [56].

Một cách tổng quát, mô phỏng là dựng lại mô hình trên máy tính phỏng theo hệ thống có trên thực tế và sau đó khảo sát sự vận động của hệ bằng cách xử lý mô hình một cách số học trên máy tính xem dữ liệu đầu vào ảnh hưởng như thế nào đến kết quả đầu ra. Đối với khoa học vật liệu, mô hình bao gồm những mô tả thuần toán học về vật liệu và có thể tính toán được trên máy tính với các giải thuật (algorithm) và ngôn ngữ lập trình (programming language). Mô phỏng có thể cung cấp những thông tin chi tiết (ở mức độ vi mô từng nguyên tử, phân tử), có thể khảo sát mô hình trong những điều kiện khó thực hiện hoặc không thể thực hiện trên thực tế (ví dụ nhiệt

độ tuyệt đối, nhiệt độ rất cao, thử nghiệm với đồng vị phóng xạ...). Đồng thời dễ dàng thay đổi các điều kiện khảo sát nhằm mục đích thu được các dữ liệu tối ưu, tiết kiệm các quá trình thử nghiệm nhiều lần trên thực tế để tiết kiệm thời gian và tiền bạc. Hình 1.19 là một ví dụ về mô phỏng DFT cho hạt nano Vàng (Au).

Một số dạng mô hình thường được sử dụng để mô phỏng trong khoa học vật liệu như sau:

- Mô hình mô phỏng động lực học và tĩnh học.
- Mô hình mô phỏng ngẫu nhiên và tất định.
- Mô hình mô phỏng rời rạc và liên tục.

1.2.4. Các chi tiết kỹ thuật của quá trình mô phỏng trong khoa học vật liệu

1.2.4.1. Trạng thái ban đầu của mô hình

Bước đầu tiên để thực hiện quá trình mô phỏng vật liệu, là thực hiện việc gán tọa độ ban đầu cho các nguyên tử trong mô hình, vì các tính chất cân bằng của hệ không phụ thuộc vào trạng thái ban đầu do đó mọi điều kiện ban đầu bất kỳ đều có thể chấp nhận. Đối với các loại vật liệu, thông tin về cấu trúc tinh thể là rất quan trọng, do đó nếu ta dự định khảo sát sự biến đổi của cấu trúc và các tính chất nhiệt động học của một tinh thể xác định, điều kiện tiên quyết là phải đặt cấu trúc tinh thể của mô hình tương ứng với hệ mà ta dự định khảo sát (thông số cấu trúc tinh thể phải phù hợp với thực nghiệm). [57]

1.2.4.2. Các điều kiện biên

Điều kiện biên (boundary conditions) quyết định dạng của vật liệu cần mô phỏng. Do đó, khi thực hiện mô phỏng vật liệu, điều kiện biên đóng vai trò rất quan trọng [58]. Có ba dạng vật liệu cơ bản ứng với ba dạng điều kiện biên:

- Áp dụng điều kiện biên tuần hoàn cho các ba hướng x, y và z đối với vật liệu khối (3D).
- Áp dụng điều kiện biên không tuần hoàn theo một hướng và biên tuần hoàn được áp dụng cho 2 hướng còn lại cho vật liệu màng mỏng (2D)

- Hạt nano (xem như hình cầu) không dùng biên tuần hoàn cho cả 3 hướng, thay vào đó là sử dụng biên tự do, biên giả tự do hay biên cứng được dùng cho mô hình dạng hình cầu. Tuy nhiên mỗi dạng điều kiện biên cũng có những chi tiết kỹ thuật riêng.

1.2.4.3. Thế tương tác

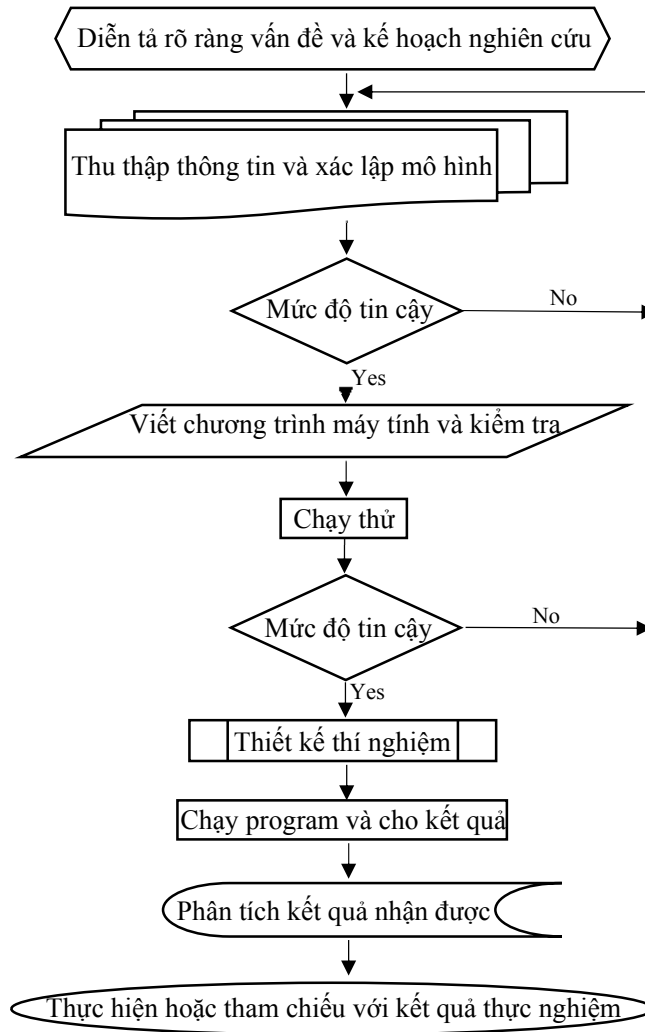
Để mô tả tương tác giữa các “hạt” (điện tử, hạt nano, hay nguyên tử), chúng ta sử dụng định nghĩa về các thế tương tác nhằm đại diện cho các tương tác đó [59]. Tìm thế tương tác phù hợp cho mô hình vật liệu chuẩn bị khảo sát là rất quan trọng. Về nguồn gốc hình thành có thể phân thành 2 loại thế tương tác: thế tương tác nhận được bằng phương pháp thử và sai trên cơ sở đạt được sự phù hợp tốt nhất từ thực nghiệm, loại thứ 2 là thế tương tác nhận được bằng cách tính từ các nguyên lý ban đầu (Ab initio calculations) [60].

Khi tìm thế tương tác, nên ưu tiên chọn thế tương tác nhận được bằng ab initio calculations vì nó cho thông tin chính xác và tin cậy hơn so với thế tương tác tạo ra bằng phương pháp thử và sai, tuy nhiên nếu thực hiện những mô phỏng dựa trên nền tảng số liệu thực nghiệm nên sử dụng thế tương tác nhận được bằng phương pháp thử và sai sẽ cho sự phù hợp với thực nghiệm 1 cách tốt nhất. Một số loại thế tương tác giữa các nguyên tử như:

- Thế tương tác cặp: Là thế tương tác từng đôi giữa các nguyên tử, có 2 loại thế tương tác cặp: thế tương tác gần và thế tương tác xa. Thế tương tác gần thường được dùng trong mô phỏng hệ khí trơ (hệ có tương tác Van der Waals), kim loại và hợp kim. Thế tương tác gần thường được dùng nhất là thế Lennard- Jones. Thế tương tác xa thường được dùng để mô phỏng các hệ vật liệu có liên kết iôn (NaCl , KCl , SiO_2), khi đó phải tính đến tương tác Coulomb là tương tác xa.

- Thế tương tác nhiều hạt: Thường dùng cho kim loại và hợp kim, thế tương tác nhiều hạt thường dùng là thế EAM (Embedded atom method)

1.2.4.4. Các bước tiến hành quá trình mô phỏng

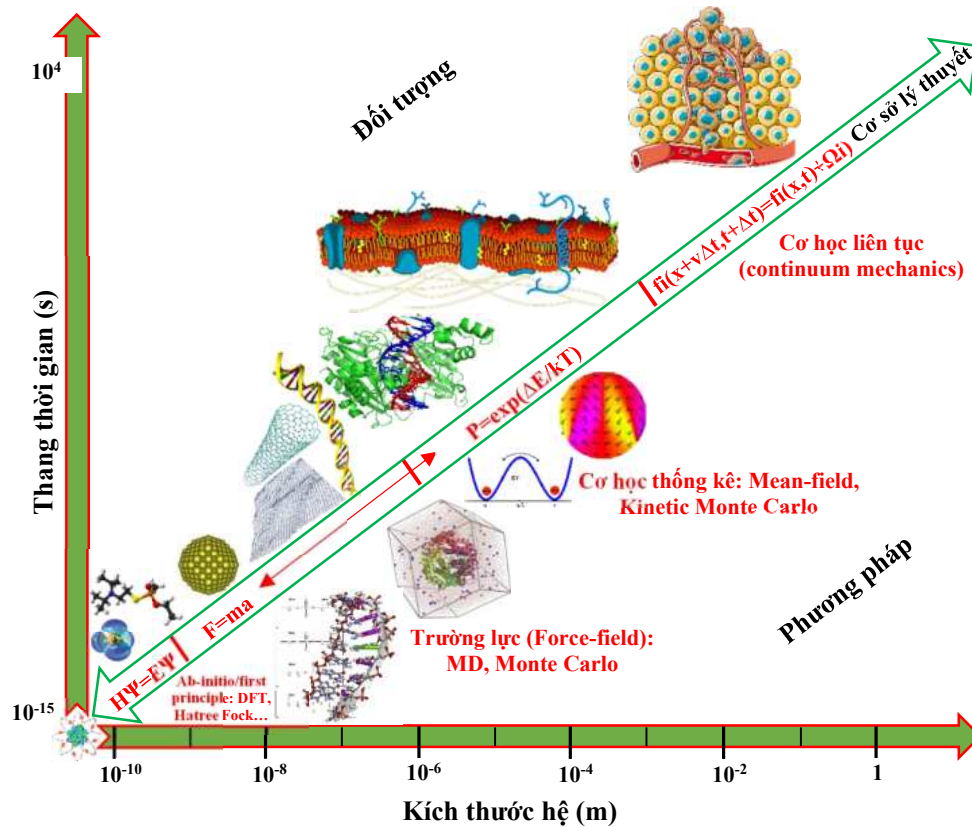


Hình 1.20. Sơ đồ các bước tiến hành mô phỏng.

1.2.4.5. Một số phần mềm để mô phỏng trong khoa học vật liệu

Các phương pháp mô phỏng cho phép nghiên cứu tính chất của vật liệu ở từng các cấp độ đơn lẻ như điện tử/nguyên tử/cấu trúc vi mô (hạt nano, kháng thể)/trung mô (DNA, protein)/vĩ mô. Để có một cái nhìn tổng quát, ở hình 1.21 tác giả trình bày khái quát hóa các phương pháp mô phỏng máy tính thông dụng cùng các cơ sở lý thuyết đặc thù cho từng đối tượng, thang đo kích thước và thời gian. Các phương pháp quen thuộc được sử dụng với các đối tượng lượng tử có kích thước dưới nanomet là DFT và Hatrie-Fock với cốt lõi là việc giải các phương trình Schrodinger. Với các đối tượng vi mô ở kích thước 10 nm đến một vài μm , chúng ta có thể sử dụng một hoặc kết hợp qua lại hai phương pháp mô phỏng cổ điển là động lực học phân tử

(MD) và Monte Carlo (MC) với việc tính toán các trường lực (Force-Field) thông qua việc giải phương trình II Newton và tính xác suất phân bố tương ứng. Cuối cùng, đối với các hệ trung mô và vĩ mô, các lý thuyết cơ học liên tục được sử dụng làm nền tảng cho các mô phỏng.



Hình 1.21. Khái quát hóa các phương pháp mô phỏng máy tính và các cơ sở lý thuyết tương ứng, đặc thù cho từng đối tượng, thang đo kích thước và thời gian.

Sau khi lựa chọn phương pháp mô phỏng máy tính phù hợp (quy mô – kích thước, thời gian và bản chất của đối tượng), 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, GULP, NAMD, quantum ESPRESSO, VASP... Cụ thể, LAMMPS và NAMD được sử dụng cho các mô phỏng động lực học phân tử (MD). Chuyên biệt hơn, GROMACS thường được sử dụng để mô phỏng các phân tử sinh học như vi khuẩn, vi-rút, DNA hay protein. Với các mô hình có các tính toán lượng tử và tính toán từ các nguyên lý ban đầu (Ab initio), Quantum ESPRESSO được sử dụng nhiều (vì là mã nguồn mở - open source) nhằm thực hiện các mô phỏng

phiên hàm mật độ. Một số các phần mềm khác rất mạnh mẽ như Materials studio và VASP (Vienna ab initio simulation package) với nhiều gói công cụ hỗ trợ và thư viện đồ sộ được cập nhật thường xuyên nhưng chi phí bản quyền rất đắt.

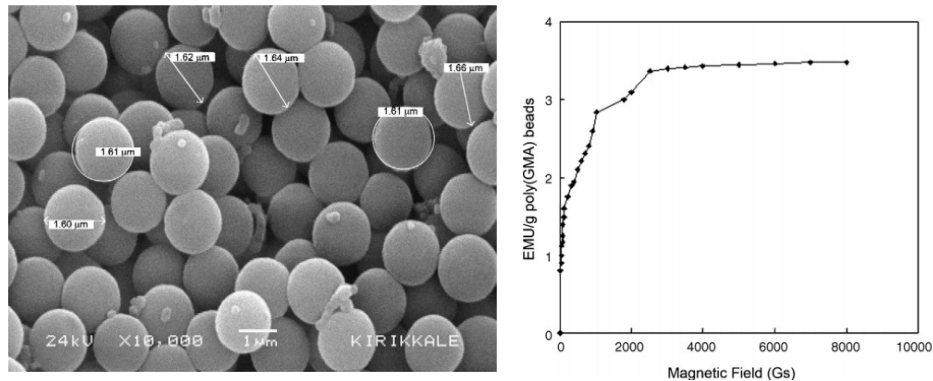
Ngoài ra, với khả năng lập trình, chúng ta có thể tự xây dựng và thiết kế một chương trình (program) để thực hiện các mô phỏng chuyên biệt hóa theo các nhu cầu công việc cá nhân riêng biệt, bằng cách sử dụng các ngôn ngữ lập trình quen thuộc như Fortran, C++, Python, Matlab. Các chương trình tự thiết kế cũng như các chương trình/thư viện có sẵn được tác giả sử dụng sẽ được đề cập chi tiết ở chương II của luận án này.

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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ từ thực nghiệm, lý thuyết cho đến mô phỏng máy tính.

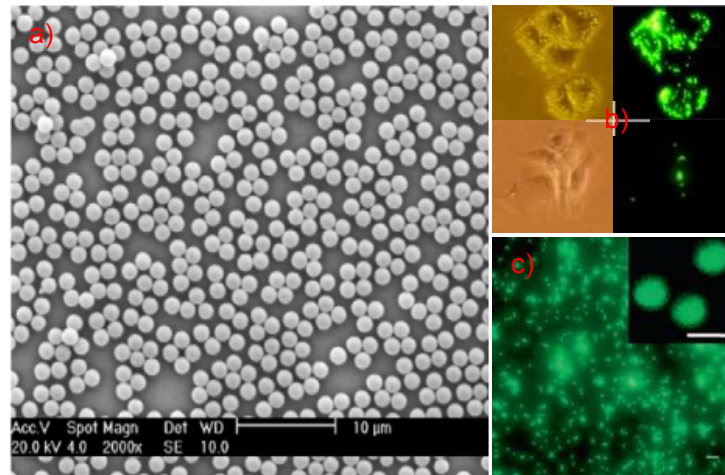
1.3.2. Trên thế giới



Hình 1.22. Ảnh TEM và đường cong từ hóa của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ [61].

Năm 2007, lần đầu tiên tác giả Evrim Banu Altıntaş và cộng sự [61] đã chế tạo vi cầu từ tính PGMA chứa hạt nano từ Fe_3O_4 lần đầu tiên bằng phương pháp trùng hợp phân tán (dispersion polymerization) từ monomer GMA (hình 1.22). Kết quả thu được, các vi cầu đơn phân tán có kích thước $\sim 1.6 \mu\text{m}$, diện tích bề mặt riêng lớn $\sim 3.2 \text{ m}^2/\text{g}$, độ từ hóa bão hòa khá thấp $\sim 3.3 \text{ emu/g}$.

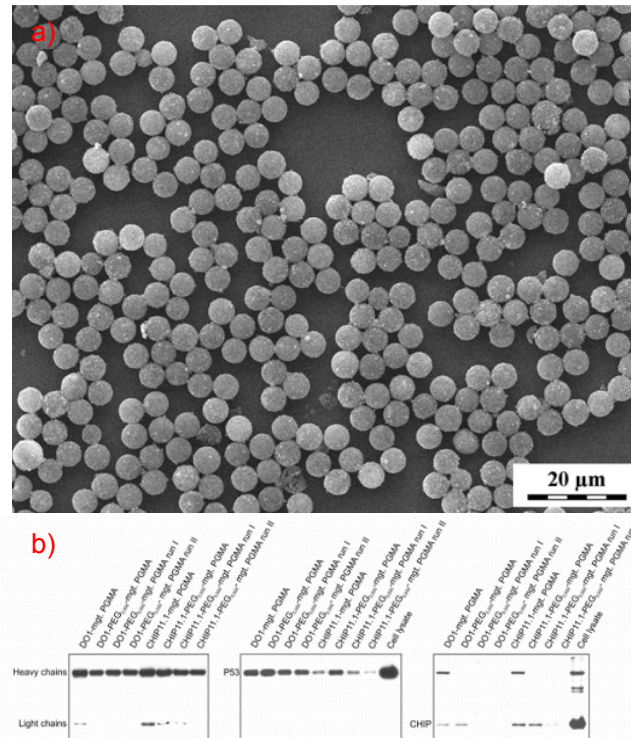
Đến năm 2010, tác giả Xiaoqing Dong và cộng sự [62] đã tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp phân tán (dispersion polymerization) từ monomer GMA và phân tích các đặc trưng của vi cầu từ tính PGMA chứa các hạt nano từ Fe_3O_4 và fluorescein isothiocyanate (FITC) có khả năng huỳnh quang, được liên hợp với axit folic trên bề mặt để tạo ra các vi cầu có khả năng kết dính đặc hiệu với các tế bào nhằm ứng dụng trong phân tách tế bào ung thư cổ tử cung ở người (HeLa).



Hình 1.23. Vi cầu từ tính PGMA chứa các hạt nano từ Fe_3O_4 và fluorescein isothiocyanate (FITC). a) Ảnh SEM, b) ảnh hiển vi quang học và huỳnh quang của tế bào HeLa (trên) và chondrocytes của thỏ (dưới) trước khi phân tách, c) Ảnh hiển vi huỳnh quang của tế bào Hela sau khi phân tách [62].

Kết quả thu được là các vi cầu đơn phân tán có kích thước $\sim 2 \mu\text{m}$, có khả năng huỳnh quang và phân tách tế bào HeLa dưới tác dụng của từ trường (hình 1.23), tuy nhiên không đề cập đến các đặc trưng từ tính của vật liệu tổng hợp được.

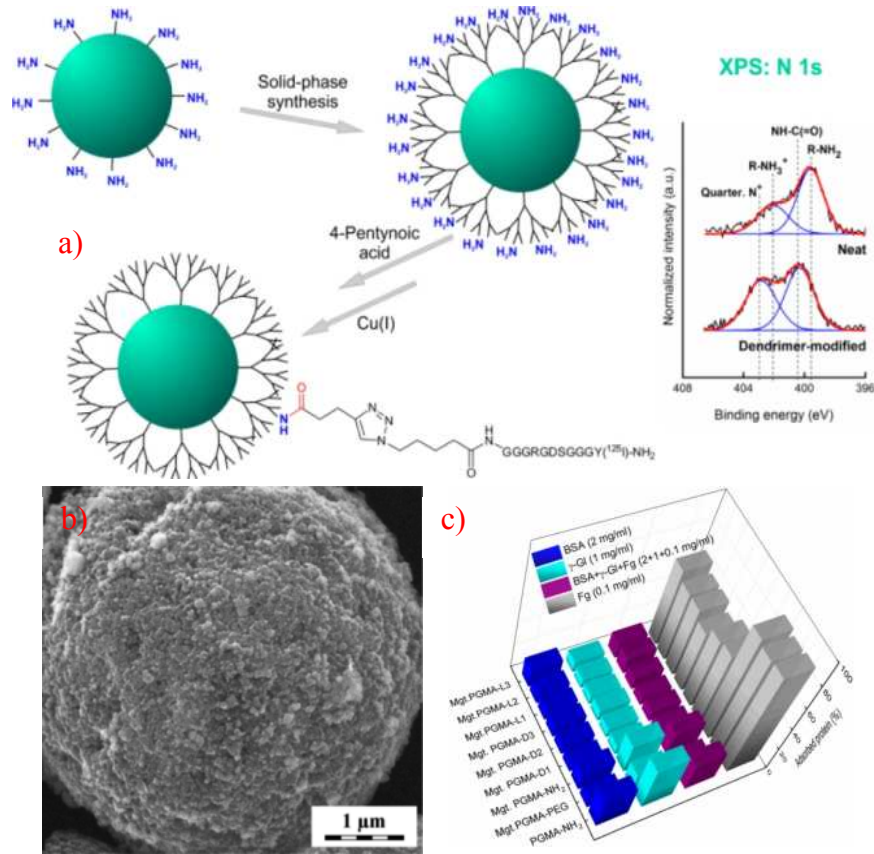
Jana Koubkova và cộng sự [63] trong năm 2014 đã báo cáo nghiên cứu chế tạo vật liệu vi cầu từ tính PGMA bằng phương pháp trùng hợp trương nở nhiều bước (multistep swelling polymerization) từ GMA cùng sự có mặt của 2-[(Methoxycarbonyl) Methoxy] Ethyl Methacrylate (MCMEMA) và Ethylene Dimethylacrylate (EDMA), cho ứng dụng bắt giữ protein, cụ thể là phân lập protein ức chế khối u p53.



Hình 1.24. a) Ảnh SEM của vi cầu PGMA, b) Kỹ thuật phân tích “Western blot” [64] của vật liệu với kháng thể DO-1 và CHIP 11.1 cho protetin p53, CHIP protein [63].

Trong nghiên cứu này, điểm đặc biệt là các tác giả đã phủ thêm 1 lớp Poly(ethylene glycol) (PEG) bên ngoài vi cầu nhằm cực tiểu hóa các tương tác không mong muốn giữa các vi cầu với các môi trường sinh học. Kết quả là kích thước vi cầu đơn phân tán chế tạo được khá lớn ~ 5 μm nhằm phù hợp với yêu cầu của ứng dụng, các vi cầu có khả năng bắt giữ các protein trong các ứng dụng phân tách tế bào (hình 1.24).

Vài năm trở lại đây, tác giả Helena Hlídkova và cộng sự [65] tiếp tục phát triển các nghiên cứu trên hệ vật liệu vi cầu từ tính PGMA, tạo ra một cầu bao Dendrimer peptide bên ngoài bề mặt vi cầu từ tính PGMA nhằm chống lại các tương tác với các môi trường sinh học, giúp vi cầu từ tính ổn định và không bị kết tụ (hình 1.25).

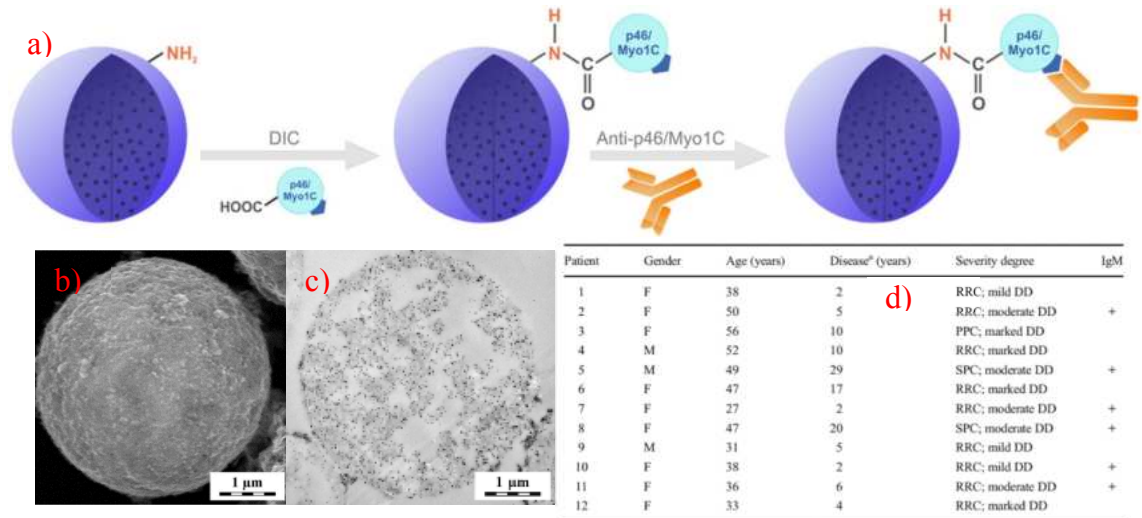


Hình 1.25. Vi cầu từ tính PGMA với cầu bao Dendrimer peptide ngoài bề mặt: (a) Sơ đồ tổng hợp và phổ XPS, (b) Ảnh SEM của 1 hạt vi cầu từ tính PGMA, (c) Ứng dụng với protein albumin huyết thanh bò (bovine serum albumin - BSA) [66], γ -globulin (γ -GI), fibrinogen (Fg), và hỗn hợp của chúng [65].

Bên cạnh đó, vi cầu từ tính PGMA với cầu bao Dendrimer peptide ngoài bề mặt không chỉ cung cấp các vùng/vị trí liên kết giúp làm tăng khả năng phản ứng và cho phép xảy ra các phản ứng song song với nhiều thụ thể của tế bào cùng lúc mà còn có thể “bắt chước” các hợp chất trong cơ thể sống từ đó làm tăng khả năng tương hợp sinh học của vi cầu trong các ứng dụng y sinh như phân tách phân tử sinh học, tổng hợp vắc-xin...

Nổi tiếp các thành quả đã đạt được từ các nghiên cứu trước đó [63,65], nhóm tác giả tại viện Hóa học đại phân tử - Viện hàn lâm khoa học Cộng Hòa Czech [67] lại tiếp tục phát triển hệ vi cầu PGMA cho ứng dụng cô lập các “tự kháng thể” (auto anti-bodies) đặc hiệu – nguyên nhân gây ra các bệnh tự miễn nguy hiểm (hệ miễn

dịch tự tấn công chính nó), để có thể phát hiện và định lượng các kháng thể này trong máu các bệnh nhân mắc bệnh tự miễn đa xơ cứng.

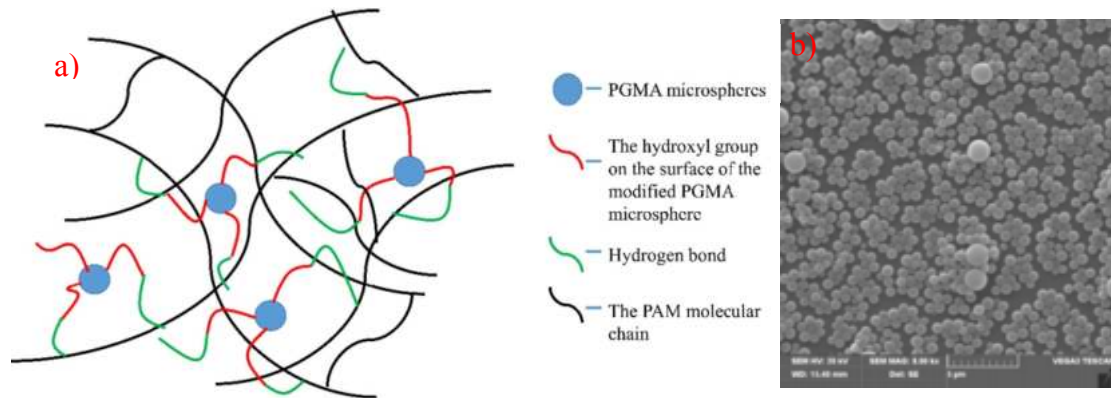


Hình 1.26. Vi cầu từ tính PGMA: (a) tải protein p46/Myo1C (protein tiềm năng của các bệnh tự miễn), (b) Ảnh SEM, (c) Ảnh TEM, (d) ứng dụng với huyết thanh máu của các bệnh nhân mắc bệnh tự miễn đa xơ cứng [67].

Kết quả đạt được là các vi cầu với diện tích bề mặt riêng lớn $\sim 71 \text{ m}^2/\text{g}$, chứa 19-20% khối lượng hạt nano từ Fe_3O_4 , kích thước hạt $\sim 5 \mu\text{m}$, các hạt nano từ được định hình bên trong và trên bề mặt vi cầu. Về hiệu quả khi đưa vào ứng dụng, huyết thanh máu của cả bốn bệnh nhân mắc bệnh tự miễn đa xơ cứng với mức độ đánh dấu của các kháng thể IgM khuyết tật đều có ái lực với Myo1C, trong khi sáu trong tám bệnh nhân đa xơ cứng có mức độ nhẹ hoặc trung bình của khuyết tật có IgM dương tính. Ở đây không có mối tương quan với giới tính, tuổi tác và thời gian mắc bệnh tự miễn đa xơ cứng (hình 1.26).

Ngoài ra gần đây, tác giả Chengrui Yuan và cộng sự [68] đã có những nghiên cứu mới về việc chế tạo ra các vật liệu hydrogel tổ hợp (nanocomposite) dựa trên vật liệu vi cầu PGMA được sửa đổi bằng N-Methyl-D-glucamine để tạo ra các liên kết chéo (crosslinked) với nhau thông qua các liên kết hydro (hydrogen bonds) từ các nhóm chức $-\text{OH}$ (hydroxyl groups), nhằm cải thiện khả năng trương nở của vật liệu vi cầu PGMA cho các ứng dụng chuyển tải và phân phối thuốc (hình 1.27). Các liên kết hydro giữa các nhóm chức $-\text{OH}$ và chuỗi phân tử polyacrylamide đóng vai trò

quan trọng trong tính chất trương nở của vật liệu Hydrogel tổ hợp. Mở ra các hướng nghiên cứu phát triển các hệ vật liệu mới dựa trên vi cầu từ tính PGMA với khả năng trương nở tốt hơn trong các ứng dụng y sinh, đặc biệt là phân phối thuốc hướng đích.



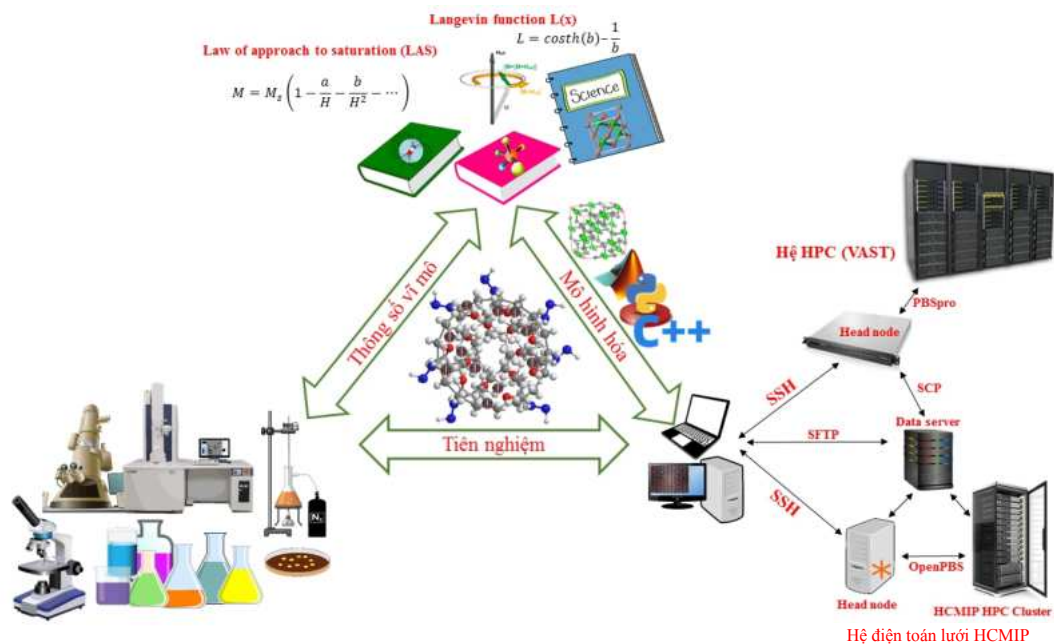
Hình 1.27. (a) Mô hình Hydrogel tổ hợp Poly(glycidyl methacrylate)/polyacrylamide(PGMA/PAM) với các “rối/vướng vúi” (entanglement) vật lý và liên kết hydro, (b) Ảnh SEM của vật liệu PGMA/PAM [68].

Tóm lại, các nghiên cứu của các học giả trên thế giới đã cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ trong y sinh học nói chung và phân phối thuốc hướng đích nói riêng. 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 khi tính chất từ của vật liệu cũng là một tham số quan trọng cho việc đánh giá hiệu suất trong các ứng dụng y sinh học. Cụ thể là, việc khảo sát về hằng số dị hướng từ vẫn chưa được đề cập trước đây, ảnh hưởng của ma trận polymer PGMA lên các hạt nano từ Fe_3O_4 được tải bên trong cũng chưa từng được báo cáo. Bên cạnh đó, việc xác định chính xác sự phân bố kích thước hạt Fe_3O_4 – một tham số quan trọng quyết định tính chất từ của hệ vật liệu vẫn còn nhiều thách thức bởi kỹ thuật hiển vi điện tử hiện tại như SEM/TEM không thể quan sát được rõ ràng các hạt nano từ định hình bên trong và trên bề mặt vi cầu (ở đây không phải do hạn chế về mặt kỹ thuật của phép đo, mà là do đặc tính của vật liệu, sự che phủ của lớp ma trận polymer PGMA bên cạnh sự kết tụ của các hạt nano từ do các tương tác liên hạt (Van der Waal, lưỡng cực-lưỡng cực...). Theo nhận định của tác giả, ma trận polymer PGMA sẽ cố định các hạt Fe_3O_4 và có thể tương tác với các nguyên tử bề

mặt của các hạt nano từ được phân tán bên trong và tạo thành một lớp nhiễu loạn từ tính hoặc lớp phi từ. Kết quả là, nó góp phần ảnh hưởng đến sự phân bố kích thước hạt và tính dị hướng từ, là những thông số quan trọng trong nhiều ứng dụng [69]. Ngoài ra, vai trò và ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực lên tính chất từ cũng chưa được thảo luận và nghiên cứu. Cuối cùng, với các ứng dụng bên ngoài cơ thể như phát triển đầu dò sinh học (biosensor) hoặc các linh kiện vi lưu lab-on-chip như đã trình bày trước đó nhằm phát hiện và bắt giữ các phân tử sinh học (protein/tế bào/DNA/kháng nguyên/kháng thể...), thông tin về thông số mô-men xoắn (torque) của các vật liệu chế tạo đầu dò là đặc biệt quan trọng nhằm tính được đường kính thủy động học, từ đó có thể thực hiện việc hiệu chỉnh để định lượng/định tính được các phân tử sinh học mà nó bắt giữ/phát hiện [70,71,72]. Thời điểm hiện tại, polymer PGMA bắt đầu được nghiên cứu sử dụng làm lớp phủ cho các ứng dụng làm đầu dò sinh học [73,74].

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), 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-

lượng 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 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.

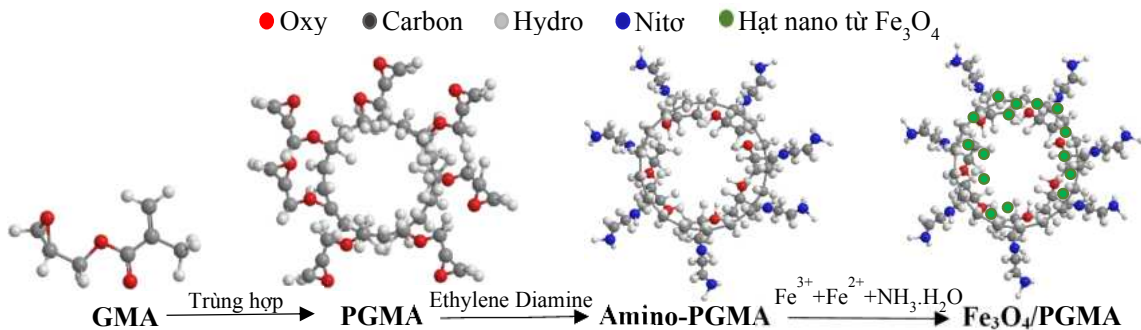
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

Để chế tạo vật liệu vi cầu polymer từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như trùng hợp huyền phù, trùng hợp vi nhũ tương và trùng hợp nhũ tương tự do với sự có mặt của các hạt nano từ tính... Tuy nhiên, một nhược điểm của các phương pháp này là các vi cầu từ tính thu được không có kích thước và hình dạng đồng nhất.

Dựa trên những nghiên cứu trước đây của tác giả và các cộng sự, phương pháp tổng hợp được sử dụng trong luận án này là đơn giản, dễ dàng lặp lại và thích hợp để điều chế vi cầu từ tính đa chức năng đơn phân tán với kích thước mong muốn. Cụ thể trong luận án này, trước tiên vi cầu PGMA sẽ được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp phân tán, sau đó các hạt nano từ Fe_3O_4 sẽ được hình thành bên trong và trên bề mặt vi cầu PGMA bằng phương pháp kết tủa tại chỗ (in situ), kết quả là vi cầu từ tính PGMA sẽ được tổng hợp (hình 2.1).

2.1.1. Quy trình tổng hợp



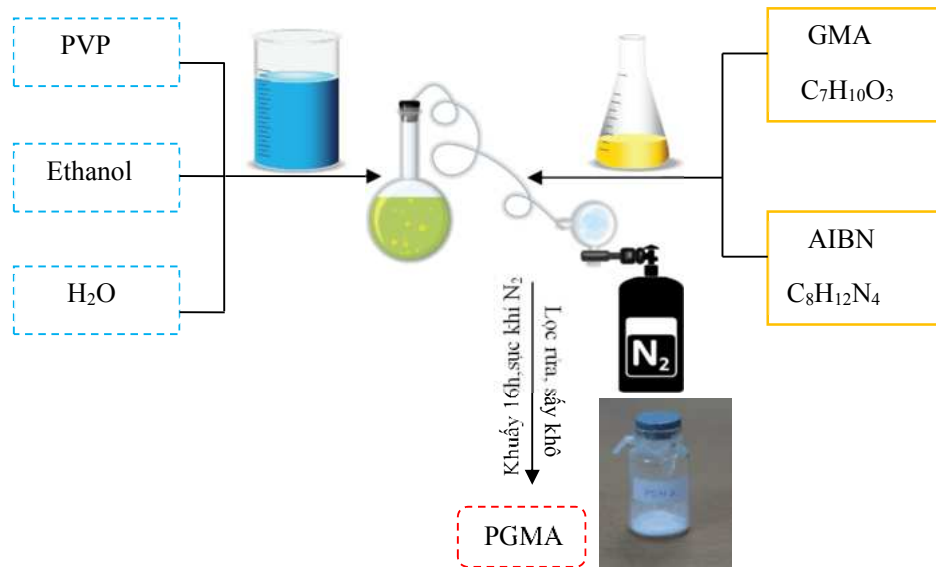
Hình 2.1. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp vật liệu vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

Bảng 2.1. Danh sách các hóa chất cần thiết trong thực nghiệm

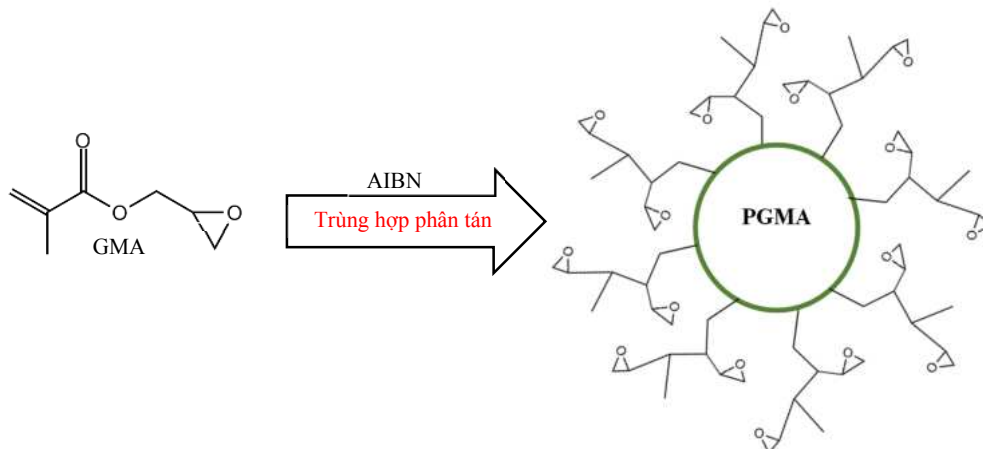
STT	TÊN HÓA CHẤT	CÔNG THỨC HÓA HỌC	XUẤT XỨ
1	2,3 Epoxypropyl (glycidyl methacrylate) (GMA) (> 97%)	$C_7H_{10}O_3$	Merck
2	Azobis-isobutyronitrile (AIBN)	$C_8H_{12}N_4$	Sigma-Aldrich
3	Poly-vinylpyrrolidone (PVP)	$(C_6H_9NO)_n$	Merck
4	Ferric chloride hexahydrate	$FeCl_3.6H_2O$	Merck
5	Ferrous chloride tetrahydrate	$FeCl_2.4H_2O$	Merck
6	Amonium hydroxide (25%)	$NH_3.H_2O$	China
7	Ethylene diamine	$C_2H_4(NH_2)_2$	Merck
8	Sodium hydroxide	NaOH	China
9	Khí Nitơ tinh khiết	N_2	Việt Nam
10	Nước khử iôn (D.I)	H_2O (D.I)	Chung cất bằng máy tại phòng thí nghiệm

2.1.1.1. Trùng hợp vật liệu nền Poly(glycidyl methacrylate) (PGMA)

Cho 3 g Poly-vinylpyrrolidone (PVP), 152.7 ml Ethanol và 13.5 ml H_2O vào bình 3 cổ và khuấy đều, tiếp tục cho 11.2ml monomer glycidyl methacrylate (GMA) vào 0.24 g 2,2 Azobis-isobutyronitrile sau đó cho vào bình 3 cổ. Duy trì sục khí N_2 trong suốt quá trình khuấy, giữ nhiệt độ $\sim 80^\circ C$ và khuấy liên tục trong 20 giờ. Bắt đầu khuấy hỗn hợp trên, quan sát thấy dung dịch không màu, sau 1 giờ dung dịch chuyển sang màu trắng đục. Tiếp tục khuấy trong 19 giờ, sau phản ứng ta thu được dung dịch có màu trắng đục. Lọc rửa, xử lý mẫu nhiều lần bằng nước khử iôn, quay li tâm và sấy khô sản phẩm. Ta thu được mẫu bột Poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) (hình 2.2).



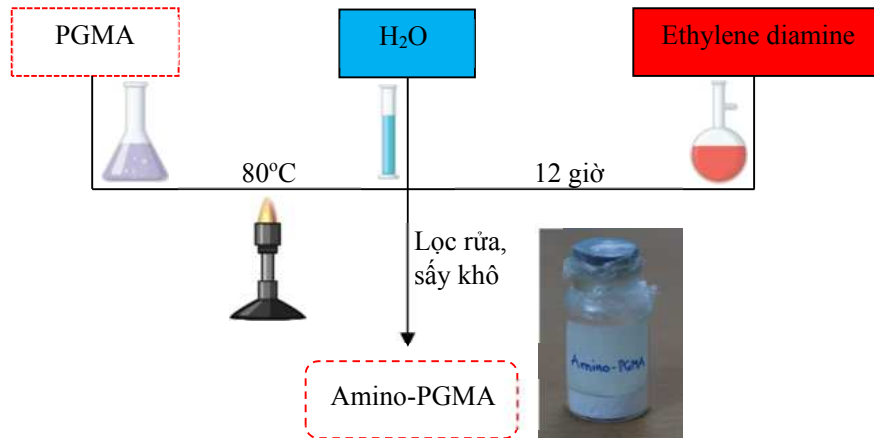
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp Poly(glycidyl methacrylate).



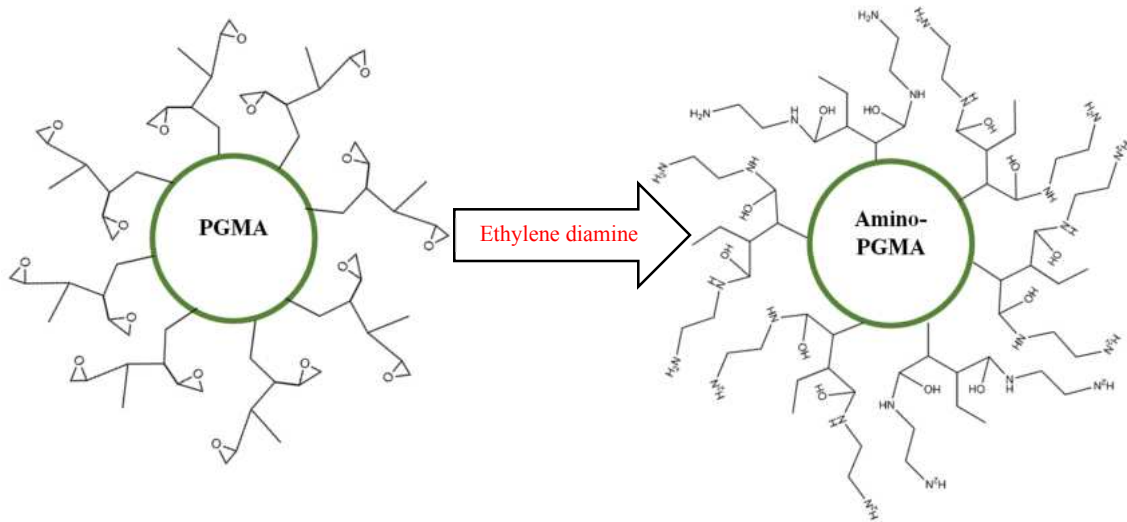
Hình 2.3. Phản ứng trùng hợp polymer PGMA từ GMA với sự có mặt của AIBN.

2.1.1.2. Tổng hợp vi cầu Fe₃O₄/Poly(glycidyl methacrylate)

Cho 5 g PGMA tổng hợp được vào 50 ml nước khử iôn, và 50 ml Ethylene diamine được đun nóng ở 80 °C và khuấy trong 12 giờ liên tục. Ethylene diamine được sử dụng để sửa đổi liên kết hóa học của các vi cầu PGMA, phản ứng với các nhóm epoxy để tạo thành các nhóm amin (NH₂) chức năng (hình 2.5). Sau phản ứng thu được dung dịch có màu trắng đục. Sau đó rửa nhiều lần với nước khử iôn, quay li tâm và sấy khô sản phẩm, thu được mẫu Amino-PGMA dạng bột (hình 2.4).



Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp Amino-PGMA.



Hình 2.5. Quá trình "amine hóa" bề mặt PGMA bằng Ethylene diamine.

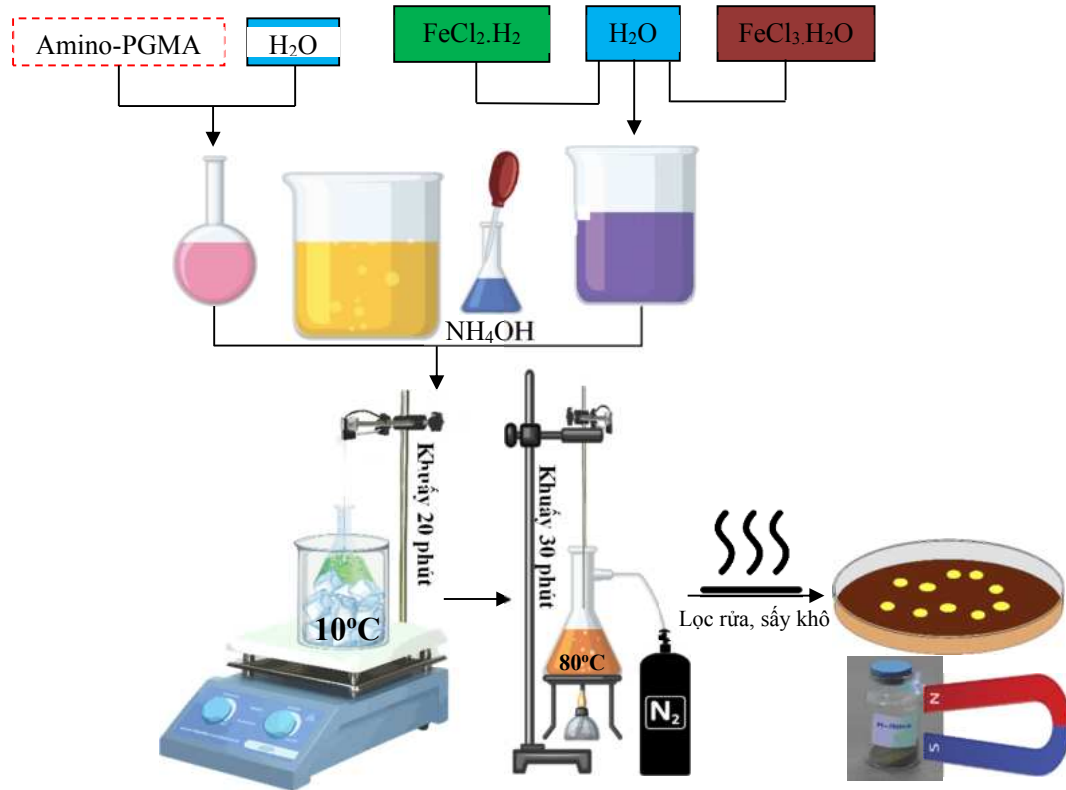
Trộn 5 g amino-PGMA với 50 ml nước, sau đó khuấy 20 phút và làm lạnh xuống 10°C ta thu được hỗn hợp 1.

Pha 0.8115 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với 20 ml nước và 0.2985 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ với 20 ml nước, sau đó hạ nhiệt độ xuống 10°C và rung siêu âm 20 phút, thu được hỗn hợp 2.

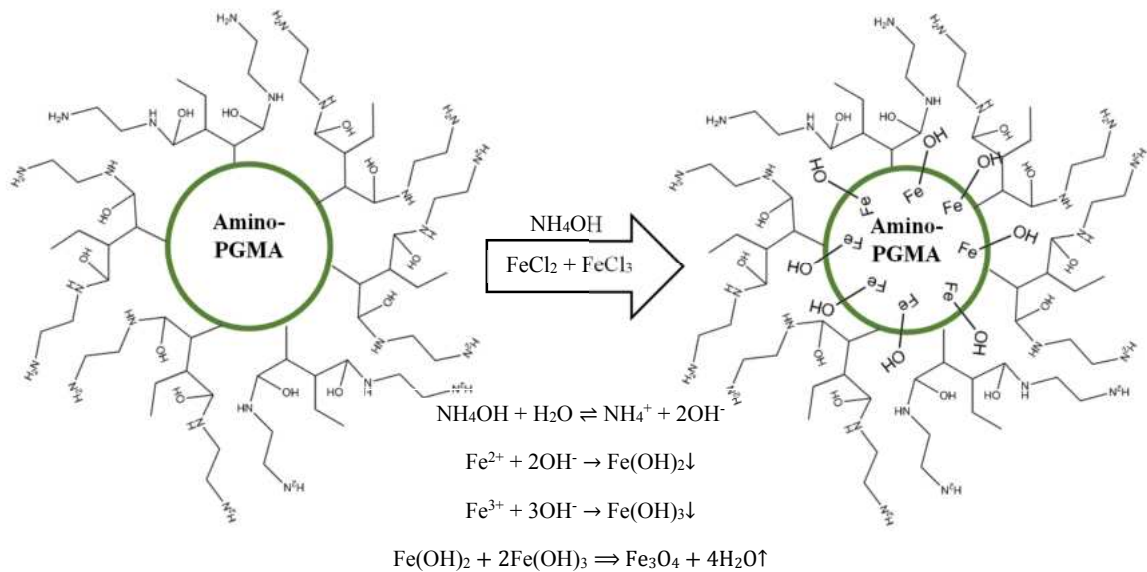
Trộn hỗn hợp 1 và hỗn hợp 2 tạo được với nhau, thu được dung dịch có màu cam. Tiếp tục nhỏ từ từ 10 ml dung dịch NH_4OH vào hai hỗn hợp trên, khuấy 20 phút ta thu được hỗn hợp 3 có màu nâu đen.

Tiếp tục nâng nhiệt độ hỗn hợp 3 lên 80°C , đồng thời khuấy trong 30 phút ta thu được hỗn hợp 4 màu nâu đen. Cuối cùng rửa nhiều lần với nước, quay li tâm và

sấy khô sản phẩm. Ta thu được mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, thử với nam châm vĩnh cửu, ta thấy mẫu thu được có từ tính (hình 2.6). Hình 2.7 biểu thị quá trình kết tủa tại chỗ các ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong môi trường kiềm tạo thành các hạt nano từ Fe_3O_4 phân tán bên trong và trên bề mặt vi cầu PGMA.



Hình 2.6. Quy trình tổng hợp vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.



Hình 2.7. Kết tủa tại chỗ các hạt nano Fe_3O_4 trong và trên bề mặt Amino-PGMA để tạo thành vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

2.1.1.3. Tổng hợp các hạt nano từ Fe₃O₄ trần

Tổng hợp hạt nano từ Fe₃O₄ được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa muối sắt (Fe²⁺/Fe³⁺) trong môi trường kiềm và có mặt khí Ni-tơ (N₂). Hòa tan 16.25 g FeCl₃ và 6.35 g FeCl₂ vào 200 ml nước cất đã khử oxy (D.I). Sau khi khuấy trong 60 phút, kết tủa hóa học đạt được ở 30 °C khi khuấy mạnh bằng cách thêm dung dịch NH₄OH 2M có mặt khí N₂. Nhiệt độ phản ứng được giữ ở 70 °C trong 5 giờ và pH dung dịch được duy trì ở ± 12. Hệ được làm mát đến nhiệt độ phòng, các chất kết tủa được tách ra bằng nam châm vĩnh cửu và rửa bằng nước D.I cho đến khi đạt pH trung tính. Cuối cùng, Fe₃O₄ được rửa sạch bằng Acetol và sấy khô trong tủ sấy chân không ở ~ 70 °C trong 8 giờ cho đến khi bay hết hơi nước, thu được mẫu hạt nano từ màu đen. Phản ứng hóa học có liên quan được biểu diễn như sau: $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$.

2.1.1.4. Tiến hành đo độ hấp phụ kim loại nặng

Hoà tan muối Pb(NO₃)₂ trong nước D.I để tạo ra một dung dịch chứa ion kim loại Chì (Pb²⁺). Sau đó sử dụng cốc thủy tinh pha 50 ml dung dịch chứa ion kim loại với nồng độ 0.1 mol/l vào 0.1g vật liệu Fe₃O₄/PGMA tổng hợp được rồi khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ không đổi tại nhiệt độ phòng (300 K). Sau khi kết thúc quá trình hấp phụ, sử dụng giấy lọc để lọc các chất rắn trong dung dịch và xác định nồng độ ion kim loại bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

2.1.2. Các phương pháp phân tích

2.1.2.1. Phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả phân tích thành phần pha của mẫu được thực hiện bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Các mẫu vật liệu chế tạo trong luận án này được đo nhiễu xạ tia X tại trung tâm phân tích thuộc viện Khoa học Vật liệu ứng dụng - Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam bằng máy nhiễu xạ tia X (D8 Advance Bruker - Germany) bằng phương pháp mẫu quay, sử dụng nguồn phóng xạ CuK_α với bước sóng λ = 0.15406 nm, góc nhiễu xạ 2θ từ 20-70° tại nhiệt độ phòng (300 K).

2.1.2.2. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Cấu trúc hóa học của các mẫu tổng hợp được phân tích bằng phổ hồng ngoại chuyển Fourier (Fourier-transform infrared - FTIR), một trong những kỹ thuật thông dụng nhất để xác định sự liên kết của polymer vào bề mặt của các hạt nano trong vật liệu nanocomposite. Các phổ FTIR trong luận án được thực hiện tại trung tâm phân tích, Viện Công nghệ Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam ở chế độ truyền qua (Transmission mode), được đo tại nhiệt độ phòng (300 K) và số sóng trong khoảng từ 400-4000 cm^{-1} .

2.1.2.3. Từ kế mẫu rung (VSM)

Từ kế mẫu rung (VSM) (MicroSense USA-Model 029349-A01 6MM) được đặt tại Viện Vật lý TP.HCM – Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam, hoạt động theo nguyên tắc cảm ứng điện từ, đo mô-men từ của mẫu vật liệu cần đo dưới tác dụng của từ trường ngoài biến thiên, được sử dụng để phân tích các tính chất từ tính của vật liệu vi cầu tổng hợp được. Với các đường cong từ trễ, từ trường được áp vào với độ lớn 15 kOe (1.19×10^6 A/m) và được thực hiện tại nhiệt độ phòng (300 K).

Đo Field-cool/zero-field-cool

Để đo các đường cong từ hóa Zero-field-cooled (ZFC), trước hết mẫu được hạ nhiệt độ từ nhiệt độ phòng (300 K) đến 2 K (không có từ trường tác dụng bên ngoài). Sau đó, một từ trường yếu (50 Oe) được áp vào, mô-men từ được ghi lại khi nhiệt độ tăng lên để thu được đường cong ZFC. Trong cùng một trường ngoài áp vào có độ lớn 50 Oe nhưng có một chút khác biệt, đường cong Field-cooled (FC) được đo trong quá trình làm lạnh mẫu từ nhiệt độ phòng (300 K) và mô-men từ được ghi lại khi nhiệt độ giảm dần.

2.1.2.4. Hiển vi điện tử quét (SEM)

Các kết quả ảnh hiển vi điện tử quét được thực hiện tại phòng Hiển vi điện tử quét, Viện công nghệ Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam. Mẫu bột (các vi cầu Fe_3O_4 /PGMA) được trải đều trên đế thủy tinh với 1 lớp băng keo carbon, sau đó phún xạ (sputtering) 1 lớp mỏng bạch kim (Pt) lên bề mặt để tạo độ dẫn điện. Tất cả mẫu được đo sử dụng điện thế 15 kV tại nhiệt độ phòng (300 K).

2.1.2.5. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Các kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua được thực hiện tại phòng thí nghiệm công nghệ vật liệu, Khoa công nghệ vật liệu - Trường Đại học Bách khoa TP.HCM. Mẫu bột được phân tán trong dung môi Acetol, sử dụng điện thế 100 kV và đo tại nhiệt độ phòng (300 K).

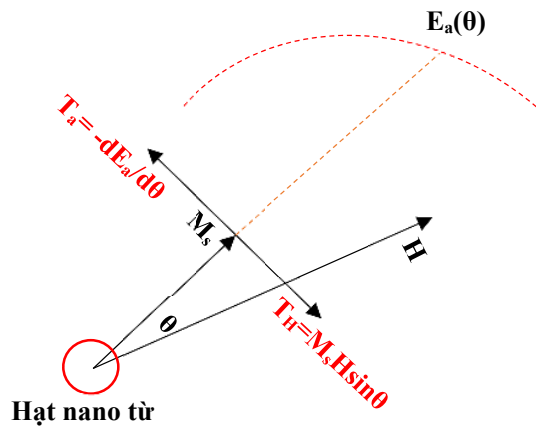
2.1.2.6. Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

Nhằm định lượng các ion Chì (Pb^{2+}) hấp phụ trong vật liệu tổng hợp được để ứng dụng trong xử lý nước, quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) thực hiện trên máy Perkin Elmer 3300 (Trung tâm công nghệ môi trường – Viện công nghệ môi trường – VAST) với điều kiện đo là pH ~ 5.5 tại nhiệt độ phòng (300 K).

2.2. Tính toán lý thuyết số

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

Định luật tiếp cận bão hòa (LAS) là một mô hình toán học nổi tiếng nhằm mô tả hoạt động của vật liệu sắt từ tại từ trường mạnh vừa phải (khi từ trường rất lớn hơn lực kháng từ - $H \gg H_c$). Lúc này, dưới tác dụng của trường ngoài, vật liệu sắt từ bị từ hóa đến trạng thái bão hòa, tất cả các sự dịch chuyển vách đô-men khả dĩ đều sẽ xảy ra dẫn đến hầu hết các spin từ sẽ song song với từ trường ngoài.



Hình 2.8. Sự tranh đấu giữa trường ngoài và dị hướng khi hạt được đặt trong từ trường.

Cho góc hợp bởi trường ngoài \vec{H} và vectơ từ hóa \vec{M} là θ (hình 2.8) đồng thời sử dụng khai triển Taylor cho hàm $\cos(\theta)$, độ từ hóa M lên phương của trường ngoài được cho bởi:

$$M = M_s \cos \theta = M_s \left(1 - \frac{\theta^2}{2} + \dots \right) \quad (2.1)$$

Do ảnh hưởng của năng lượng dị hướng E_a đã được nhắc đến ở chương trước, xuất hiện sự tranh đấu giữa dị hướng và trường ngoài. Lúc này mô-men xoắn (torque) sinh ra bởi trường ngoài (T_H) sẽ cân bằng với mô-men xoắn sinh ra do dị hướng (T_a):

$$M_s H \sin \theta = - \frac{\partial E_a}{\partial \theta} \quad (2.2)$$

Với E_a là năng lượng dị hướng, M_s là độ từ hóa bão hòa. Khi góc θ rất nhỏ, phương trình trên trở thành:

$$\theta = - \frac{(\partial E_a / \partial \theta)_{\theta \approx 0}}{M_s H} = \frac{C}{M_s} \frac{1}{H} \quad (2.3)$$

$$\text{Ở đó } C = - \left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \right)_{\theta \approx 0}$$

Thay (2.3) vào (2.1) ta thu được phương trình LAS từ lý thuyết:

$$M = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} - \dots \right) \quad (2.4)$$

$$\text{Với } b = \frac{1}{2} \frac{C^2}{M_s^2}$$

Mặt khác, phương trình LAS thu được từ thực nghiệm bởi tác giả Czerlinsky và cộng sự [75] trên vật liệu sắt từ như sau:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \dots \right) + \chi_0 H \quad (2.5)$$

Sự khác biệt với LAS thu được bằng lý thuyết ở số hạng cuối $\chi_0 H$ được gây ra bởi sự tăng độ từ hóa tự phát của chính bản thân vật liệu được đo. Hai tác giả Becker và Doring [76] đã khảo sát và đưa ra kết luận rằng độ lớn của độ nhạy hay độ cảm từ

ban đầu χ_0 (susceptibility) là do độ tinh khiết của mẫu quyết định. Khi mẫu có nhiều tạp chất, các spin từ trong tạp chất dễ chuyển động nhiệt qua đó làm tăng độ cảm từ ban đầu của mẫu cần đo, ngược lại khi mẫu tinh khiết thì χ_0 là rất nhỏ và không đáng kể nên có thể bỏ qua. Số hạng đầu a/H đã được thảo luận bởi nhiều sự khảo sát, điển hình như tác giả Brown và Neel [77] đã giải thích số hạng a/H được hiểu là kết quả của trường ứng suất và các tạp chất không từ tính, do đó chúng ta có thể bỏ qua số hạng a/H và các số hạng bậc cao hơn H^n với $n > 2$ trong phương trình (5) [78].

Tóm lại, trong khuôn khổ luận án này, với vật liệu hạt nano Fe_3O_4 tinh khiết (thể hiện qua kết quả XRD ở chương sau) được hình bên trong ma trận polymer PGMA, thông qua diễn giải lý thuyết số và thảo luận từ các nghiên cứu thực nghiệm ở trên, phương trình của định luật LAS được sử dụng là phương trình (2.4):

$$M = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} - \dots \right)$$

Với $b = \frac{1}{2} \frac{C^2}{M_s^2}$ là tham số chứa hằng số dị hướng từ.

Để thu được b , chúng ta phải giải dạng thực tế của $C = -\left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta}\right)_{\theta \approx 0}$ đối với dị hướng lập phương [79]. Vì từ hóa quay dọc theo gradient cực đại của năng lượng dị hướng trong vùng lân cận của từ trường ngoài H nên:

$$C^2 = |\text{grad}E_a|^2 = \left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial E_a}{\partial \varphi}\right)^2 \quad (2.6)$$

Ở đó (θ, φ) là tọa độ cực của vectơ từ hóa \vec{M}

Thêm vào đó, theo tác giả Z. Nematı và cộng sự [80], hằng số dị hướng hiệu dụng (dị hướng bậc nhất) của vật liệu Fe_3O_4 có thể được ước tính dựa trên mối quan hệ giữa tham số b và K_{eff} như sau:

$$K_{\text{eff}} = \mu_0 M_s \sqrt{\frac{15b}{4}} \quad (2.7)$$

Trong đó K_{eff} là hằng số dị hướng hiệu dụng của vật liệu, μ_0 là độ từ thẩm chân không.

Tóm lại, bằng việc sử dụng định luật LAS, ta có thể ước tính được hằng số dị hướng từ hiệu dụng K_{eff} (hay mật độ năng lượng dị hướng) của vật liệu vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ dựa trên các đường cong từ hóa/từ trễ thu được từ thực nghiệm. Kết quả thu được này về mặt vật lý có thể đại diện cho bản chất vi từ nội tại của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, giá trị này sau khi thông qua một số biến đổi toán học sẽ trở thành tham số đầu vào nhằm cung cấp cho các mô phỏng máy tính được thực hiện sau đó để đảm bảo mô tả chính xác và khách quan nhất hệ vật liệu thực đang xét. Thuận lợi của việc sử dụng định luật LAS để ước tính K_{eff} là có thể tiên nghiệm K_{eff} trước khi đo đạc thực nghiệm thông qua việc đo các đường cong từ hóa FC/ZFC tại nhiệt độ thấp. Ngoài ra, ưu điểm lớn là có thể ước tính được K_{eff} ở nhiệt độ phòng (300 K).

2.2.2. Làm khớp với hàm Langevin

Như chúng ta đã biết, các đường cong từ hóa của các hạt nano siêu thuận từ (giả sử rằng tất cả đều có cùng kích thước) ở nhiệt độ phòng (300 K) có thể được biểu thị bằng hàm Langevin [81]:

$$L = \coth(b) - \frac{1}{b} \quad (2.8)$$

Trong đó L là hàm Langevin, $b = \frac{\mu H}{k_B T}$, $\mu = M_{\text{sb}} \cdot V$ là mô-men từ của hạt, V

là thể tích hạt và M_{sb} là từ hóa bão hòa của vật liệu dạng khối. Từ hóa bão hòa của các hạt nano siêu thuận từ là $M_s = \epsilon \cdot M_{\text{sb}}$ với ϵ là hệ số nén của thể tích hạt.

Trong thực tế, một hệ hạt nano từ không bao giờ có cùng một kích thước, mà thường tuân theo một hàm phân bố kích thước hạt. Phân phối logarit chuẩn là một trong những hàm phân phối phổ biến nhất được sử dụng để khảo sát sự phân bố của kích thước hạt [82]. Nhiều công trình đã chứng minh rằng phân bố kích thước logarit chuẩn được biết là phân bố tự nhiên của các kích thước hạt nano [79,83], được viết như sau:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[\frac{-\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (2.9)$$

Tác giả R.W. Chantrell và cộng sự [84] đã phát triển một phương pháp tính toán số để xác định độ lệch chuẩn (σ) và đường kính trung bình của hạt (D), được trích xuất dựa trên đường cong từ hóa ở nhiệt độ phòng. Theo đó, độ từ hóa của một hệ hạt nano siêu thuận từ với kích thước hạt tuân theo phân bố logarit chuẩn được đặt trong một từ trường ngoài nhất định và có tính dị hướng từ yếu ($KV \ll k_B T$), được cho bởi:

$$\begin{aligned} M(H) &= M_s \int_0^{\infty} L.f(y) dy \\ &= M_s \int_0^{\infty} L. \left[\frac{M_{sb} V_{mv} H}{k_B T} y^3 \right] F_V . dy \end{aligned} \quad (2.10)$$

Như đã đề cập ở phần trước của luận án, việc khảo sát phân bố kích thước cũng như hàm phân bố kích thước hạt của các hạt nano từ Fe_3O_4 được tải trong vi cầu từ tính PGMA có nhiều thách thức đối với các kỹ thuật thực nghiệm. Kỹ thuật XRD, thông qua việc sử dụng phương trình nhiễu xạ Sherrer cũng chỉ tính được kích thước tinh thể trung bình, và chỉ khi các hạt là đơn đô-men/đơn tinh thể thì kích thước tinh thể mới được xem là kích thước hạt. Giả sử với các hạt đa tinh thể hoặc đa đô-men, thì kỹ thuật XRD không thể ước tính được kích thước hạt một cách chính xác. Ngoài ra, với các kỹ thuật hiển vi điện tử đã được trình bày ở trên như SEM/TEM, kỹ thuật SEM không thể quan sát được các hạt định hình bên trong vi cầu, còn với TEM thì quan sát được các hạt bên trong, tuy nhiên các hạt nano từ Fe_3O_4 dưới tác dụng của các tương tác liên hạt nên dễ bị kết tụ, dẫn đến sự che phủ khó quan sát. Thêm vào đó TEM còn là phương pháp hủy mẫu nên không thể dùng cho các vật liệu được chức năng hóa hoặc phủ bởi polymer. Giả sử có quan sát được thì các số liệu thu được chỉ mang tính “cục bộ”, hoàn toàn đơn điệu về mặt toán học, không có ý nghĩa trong khoa học thống kê nên không thể đại diện cho toàn bộ mẫu. Mặt khác, với việc sử dụng phương pháp làm khớp (fitting) đường cong từ hóa thu được từ thực nghiệm với hàm Langevin như đã trình bày ở trên, ta có thể thu được kích thước trung bình, độ lệch chuẩn cũng như hàm phân bố kích thước tương ứng một cách chính xác.

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

Để hỗ trợ các phương pháp tính toán lý thuyết như làm khớp với hàm Langevin đã trình bày ở phần trước của luận án, tác giả xây dựng một chương trình (program) được viết bằng ngôn ngữ Matlab (mã lập trình được trình bày tại phụ lục IV). Ngoài ra, các chương trình được viết bằng Matlab khác cũng được tác giả viết để hỗ trợ việc biểu diễn và hiển thị một cách trực quan một số kết quả thu được trong luận án này. (Phụ lục VI-VII).

2.3. Mô phỏng máy tính

2.3.1. Mô phỏng Monte Carlo (MC)

Monte Carlo (MC) là một loại thuật toán tính toán rộng rãi dựa trên việc lấy mẫu ngẫu nhiên lặp lại để thu được kết quả số [85]. Khái niệm cơ bản là sử dụng tính ngẫu nhiên để giải quyết các vấn đề có thể xác định về nguyên tắc. Thường được sử dụng trong các bài toán vật lý và toán học và hữu ích nhất khi khó hoặc không thể sử dụng các cách tiếp cận khác. Trong các bài toán vật lý, phương pháp Monte Carlo rất hữu ích để mô phỏng các hệ thống có nhiều bậc tự do ghép lại, chẳng hạn như chất lỏng, vật liệu rối loạn, chất rắn liên kết mạnh và cấu trúc tế bào. Phương pháp Monte Carlo (MC) bao gồm:

- Phương pháp trực tiếp để “bắt chước” những trường hợp ngẫu nhiên bằng cách phân tách chúng thành những quá trình cô lập.
- Phương pháp thống kê để tính những tích phân số đa chiều.

Thông thường MC có thể được chia thành 3 bước:

- +Bài toán vật lý thực tế được chuyển thành một mô hình xác suất (thống kê) tương tự.
- +Mô hình xác suất được giải bằng một phương pháp lấy mẫu thống kê bao gồm một chuỗi những phép toán số học và logic.
- +Những dữ liệu thu được được phân tích bằng những phương pháp thống kê.

Do sự rộng lớn của những mẫu thống kê, sự phát triển của phương pháp MC ngày càng gắn liền với sự tiến bộ của kỹ thuật máy tính. Đặc trưng ngẫu nhiên của

phương pháp này yêu cầu một chuỗi lớn của những số ngẫu nhiên không liên hợp. Sự hợp lệ của cách tiếp cận này là do định lý giới hạn trung tâm trong lý thuyết xác suất.

Phụ thuộc vào phân bố của những số ngẫu nhiên, có thể chia phương pháp MC thành phương pháp lấy mẫu đơn giản (simple sampling) và lấy mẫu quan trọng (importance sampling). Trong đó, phương pháp đầu tiên sử dụng một phân bố số ngẫu nhiên cân bằng và phương pháp thứ hai sử dụng một phân bố phù hợp với bài toán được nghiên cứu. Ngoài ra, phương pháp MC còn được phân loại tùy vào trường hợp ứng dụng trong khoa học vật liệu: theo đặc trưng mạng (cubic, hexagonal, voronoi, Bethe,...), theo mô hình spin (mô hình Ising, mô hình Heisenberg) hoặc theo toán tử năng lượng (năng lượng trao đổi, năng lượng đàn hồi, thế hóa học...)

Ưu điểm của phương pháp MC là có thể mô phỏng một cách “tự nhiên” nhất các hệ thực dựa trên việc sử dụng các số ngẫu nhiên (thực ra là các số giả ngẫu nhiên được sinh ra bằng cách sử dụng hàm “rand” trong các ngôn ngữ lập trình hoặc chuyên sâu hơn là sử dụng các giải thuật thông dụng như Von-Neumann, phương pháp đồng dư tuyến tính, “số mầm” – seed number...) và lý thuyết cơ học thống kê để tính xác suất chấp nhận (là xác suất tìm thấy 1 trạng thái với năng lượng E) $P = \exp(-\Delta E/k_B T)$. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng phương pháp MC chỉ có thể áp dụng cho các hệ/đối tượng tĩnh (cân bằng nhiệt động), với những hệ không cân bằng hoặc thay đổi theo thời gian, ta phải sử dụng phương pháp MC động (Kinetic Monte Carlo).

Đối tượng nghiên cứu của luận án là vật liệu vi cầu từ tính Fe_3O_4 /PGMA tải các hạt nano từ Fe_3O_4 , sự hình thành và kết tụ của các hạt nano Fe_3O_4 bên trong và trên bề mặt vi cầu cũng như ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt Fe_3O_4 lên cấu trúc trung mô (mesoscopic) của vi cầu vẫn chưa được khảo sát. Với việc khảo sát cấu trúc trung mô của vật liệu vi cầu, bằng cách sử dụng các phương pháp đo đạc thực nghiệm, ta có thể sử dụng phương pháp tán xạ Neutron góc hẹp (Polarized Small Angle Neutron Scattering – PSANS), tuy nhiên phương pháp này phức tạp và chưa phổ biến ở Việt Nam và mới chỉ được thử nghiệm sơ bộ gần đây tại viện Hạt nhân (Đà Lạt) [86], đồng thời cũng không khảo sát được ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt nano từ. Nếu suy nghĩ một cách đơn giản, ta có thể tạo một mẫu hạt nano từ Fe_3O_4 được huyền phù trong dung dịch polymer PGMA phủ trên đế silic/thủy tinh và sấy khô sau đó chụp ảnh TEM, tuy nhiên phương

pháp này chỉ cho ta biết được hình dạng và kích thước vật lý cục bộ của hạt nano từ Fe_3O_4 đồng thời bằng việc sấy khô mẫu ta đã phá vỡ cấu trúc trung mô của vật liệu, do đó kết quả không thể phản ánh đúng bản chất của hệ thực. Ta thấy rằng, việc hình thành và phân bố các hạt Fe_3O_4 là ngẫu nhiên, khi không có tác dụng của từ trường ngoài hệ là một hệ tĩnh, do đó ta có thể áp dụng phương pháp mô phỏng MC cho hệ vi cầu từ tính PGMA. Ưu điểm của việc sử dụng phương pháp mô phỏng MC là đơn giản, ít tốn kém, không tác động lên mẫu (hủy mẫu hoặc phá vỡ cấu trúc trung mô của vật liệu) đồng thời có thể đưa vào liên hệ toán học với tương tác lưỡng cực-lưỡng cực từ đó có thể khảo sát được ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. Ngoài ra, các kết quả thu được từ đo đạc thực nghiệm cũng được sử dụng trong mô phỏng MC để tăng sự chính xác đồng thời mô tả một cách tốt nhất có thể hệ vật liệu thực.

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]. Ái lực Van der Waals giữa 2 hạt nano từ i và j được cho bởi:

$$U_w = \sum_{j \neq i} \frac{A_H r_i r_j}{6d_{ij}(r_i + r_j)} \quad (2.11)$$

Trong đó d_{ij} là khoảng cách giữa 2 hạt, r_i và r_j lần lượt là bán kính của 2 hạt i và j . A_H là hằng số Hamaker. Ở đây, hằng số Hamaker cho hạt nano từ Fe_3O_4 là 10^{-21} (J) [91]. Nguyên lý loại trừ Pauli được mô hình hóa bằng cách áp giá trị $d_{ij} = 2 \times 10^{-10}$ m để đảm bảo 2 hạt không bị chồng lên nhau.

Tương tác tĩnh điện giữa 2 hạt được cho bởi:

$$U_e = \sum_{j \neq i} \frac{r_i r_j}{(r_i + r_j)} Z e^{-\kappa d_{ij}} \quad (2.12)$$

Trong đó κ là chiều dài Debye nghịch đảo : $\kappa = \sqrt{\frac{2I_c N_a e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}$ với I_c là nồng độ ion

(mol/m³). Hệ số tương tác tĩnh điện Z : $Z = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(k_B T)^2}{e^2} \tanh\left(\frac{\zeta e\psi}{4k_B T}\right)^2$ với Ψ là điện

thế bề mặt của hạt nano từ. ϵ là hằng số điện môi.

Bên cạnh đó, tương tác bất đẳng hướng (Anisotropic) lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt nano từ cũng được xét đến:

$$U_{dip} = -\frac{\mu_0 \mu_r M^2 V_i}{4\pi} \sum_{j \neq i} \frac{3V_j (\hat{S}_j \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{S}_i \cdot \hat{r}_{ij}) - V_j (\hat{S}_j \cdot \hat{r}_i)}{|\vec{r}_{ij}|^3} \quad (2.13)$$

Với μ_0 là độ từ thẩm chân không, μ_r là độ từ thẩm tương đối của vật liệu, M là độ từ hóa của vật liệu khối, $\hat{S}_{j/i}$ là vectơ đơn vị mô-men từ của hạt j/i , \hat{r}_{ij} là vectơ pointing từ hạt i đến hạt j .

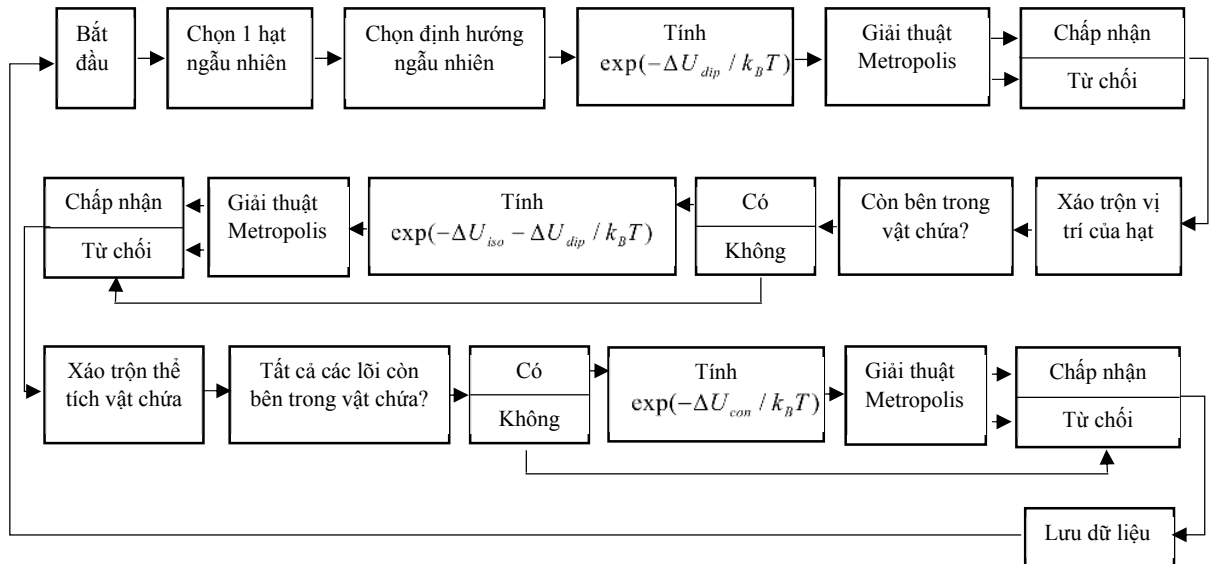
Các đại lượng và giá trị cụ thể của các tham số ở trên được trình bày chi tiết tại bảng (2.2).

Sử dụng thuật toán Metropolis, định hướng và vị trí không gian của các lõi cũng như thể tích vật chứa (container) được lấy mẫu. Trong mỗi bước Monte Carlo, định hướng của lõi từ và thể tích vật chứa bị xáo trộn ngẫu nhiên bằng cách tính toán sự chênh lệch năng lượng giữa hai trạng thái. Các bước nhiễu loạn bị từ chối nếu các lõi chồng chéo lên nhau hoặc nếu một lõi nằm ngoài vật chứa, nếu không xác suất chấp nhận được cho bởi:

$$P_{acc} = \min \left[1, \exp\left(-\frac{U^{new} - U^{old}}{k_B T}\right) \times \exp\left(-\frac{P(V_{con}^{new} - V_{con}^{old})}{k_B T}\right) \left(\frac{r_{con}^{new}}{r_{con}^{old}}\right)^2 \right] \quad (2.14)$$

Với $\Delta E = U^{new} - U^{old}$ là sự chênh lệch năng lượng trước và sau khi xáo trộn. $V_{con}^{new} - V_{con}^{old}$ là sự khác biệt trong thể tích vật chứa trước và sau khi xáo trộn và r_{con} là bán kính vật chứa, thể tương tác đẳng hướng $U_{iso} = U_w + U_e$. Sơ đồ giải thuật mô phỏng được mô tả tóm lược ở hình 2.9. Mô phỏng áp suất thẩm thấu bằng cách quét $P = 2.5 - 25000$ N/m², trong quá trình đó giải thuật Metropolis được sử dụng: triển khai một

giá trị ngẫu nhiên w trong khoảng $[0, 1]$. Nếu $P > w$ thì giá trị mới được chấp nhận, nếu $P < w$ thì giá trị cũ được giữ nguyên.



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.

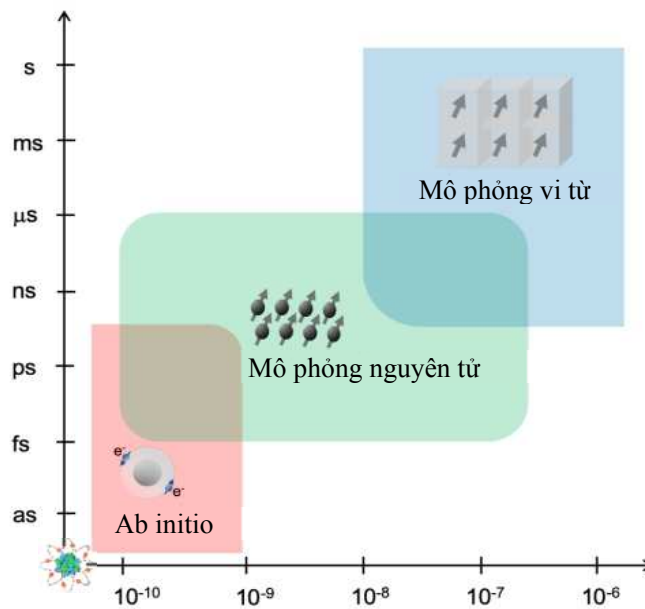
Bảng 2.2. Các đại lượng và giá trị cụ thể của các tham số trong mô phỏng MC.

Ký hiệu	Mô tả	Giá trị	Đại lượng (SI)
ϵ	Hằng số điện môi	3.42	Không thứ nguyên
μ_0	Từ thẩm chân không	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m
μ_r	Từ thẩm tương đối của vật liệu	1.13	Không thứ nguyên
$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$	Độ từ thẩm của vật liệu	1.42×10^{-6}	H/m
M	Độ từ hóa	500	kA/m [92]
d_{ij}	Khoảng cách giữa 2 hạt	$2 \cdot 10^{-10}$	m
A_H	Hằng số Hamaker	10^{-21}	J
k_B	Hằng số Boltzmann	1.38×10^{-24}	J/K
T	Nhiệt độ Kelvin	300	K

V	Thể tích hạt	2.78×10^{-26}	m^3
r_i	Bán kính hạt Fe_3O_4	1.88×10^{-9}	m
Ψ	Điện thế bề mặt của Fe_3O_4	-30	(mV) tại pH=5-9 [93]
I_c	Nồng độ iôn	$I_c = \exp(-pH)$	mol/m^3

2.3.2. Mô phỏng mô hình spin nguyên tử

Mô phỏng mô hình spin nguyên tử coi nguyên tử như sở hữu một mô-men 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, mô-men xoắn của spin từ [95]. Khuyết điểm của mô phỏng nguyên tử là khi áp dụng tính toán cho vật liệu, số lượng nguyên tử lớn dẫn đến khối lượng tính toán đồ sộ do đó yêu cầu cấu hình phân cứng tương đối cao và thời gian tính toán tương đối lớn.



Hình 2.10. Các mắt xích trong mô phỏng đa quy mô (multiscale).

Ngoài những ưu điểm kể trên, khi mô phỏng tính toán cho vật liệu từ, mô phỏng spin nguyên tử có thể tạo ra các tham số đầu vào cho các mô phỏng vi từ, do đó trở thành một mắt xích liên kết (hình 2.10) trong kỹ thuật mô phỏng đa quy mô (multiscale) [96] và có thể kết hợp với kỹ thuật học máy (machine learning) đang trở thành xu hướng nghiên cứu mới trong khoa học vật liệu [97].

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 mã nguồn mở sẵn có. Trong số đó, VAMPIRE là một gói phần mềm mô phỏng nguyên tử mã nguồn mở được phát triển bởi đại học York (Vương quốc Anh). Các mã (code) được xây dựng bằng ngôn ngữ C++ với các giải thuật song song (Parallel algorithms) và khả năng sử dụng thư viện MPI (Message Passing Interface) cho các tính toán trên Card màn hình (Graphical Processing Unit - GPU) cho phép rút ngắn thời gian tính toán và số lượng nguyên tử lên đến hàng tỷ nguyên tử. Tuy nhiên các chức năng vẫn chưa hoàn thiện và còn trong quá trình phát triển [98]. Ngoài ra, để có thể xây dựng tệp dữ liệu đầu vào (input file) cho VAMPIRE đòi hỏi phải sử dụng một số các mô phỏng từ các nguyên lý ban đầu (ab initio) như DFT để tính toán các thông số cần thiết.

Lõi 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 lý vật lý cơ bản 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, chi tiết được trình bày ở bên dưới. Ngoài ra, VAMPIRE cũng cung cấp gói mô phỏng MC với giải thuật Metropolis cho phép mô phỏng vật liệu từ tại cân bằng nhiệt động.

2.3.2.1. Spin Hamiltonian

Năng lượng của hệ các mô-men từ tương tác được diễn tả bởi spin Hamiltonian, ở đây các tương tác phi từ như tương tác Coulomb bị bỏ qua. Spin Hamiltonian tổng quát H_{r} có dạng:

$$H_{\text{r}} = H_{\text{ex}} + H_{\text{ani}} + H_{\text{app}} + H_{\text{dip}} \quad (2.15)$$

Trong đó H_{ex} là năng lượng trao đổi Heisenberg – số hạng thống trị trong spin Hamiltonian, phát sinh do sự đối xứng của hàm sóng điện tử và nguyên lý loại trừ

Pauli, nó chi phối sự định hướng của các spin điện tử trong các obitan điện tử chồng chập.

$$H_{\text{ex}} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (2.16)$$

Với J_{ij} là tương tác trao đổi giữa nguyên tử i và j , S_i là vectơ đơn vị biểu thị phương mô-men từ spin cục bộ và S_j là phương mô-men spin của các nguyên tử kế cận.

H_{ani} là năng lượng dị hướng, dạng đơn giản nhất là dị hướng đơn trục được cho bởi:

$$H_{\text{ani}} = -k_2 \sum_i (S_i \cdot e)^2 \quad (2.17)$$

Với k_2 là năng lượng dị hướng đơn trục trên một nguyên tử.

H_{app} là năng lượng từ trường ngoài (năng lượng Zeeman), được cho bởi

$$H_{\text{app}} = -\sum_i \mu_s S_i \cdot H_{\text{app}} \quad (2.18)$$

Trong đó μ_s là mô-men từ nguyên tử, H_{app} là từ trường ngoài áp vào.

H_{dip} là năng lượng tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, được cho bởi

$$H_{\text{dip}} = \frac{\mu_0 \mu_s}{4\pi r_{ij}^3} [S_i \cdot S_j - \frac{3}{r_{ij}^3} (S_i \cdot r_{ij})(S_j \cdot r_{ij})] \quad (2.36)$$

Ở đây r_{ij} là khoảng cách giữa spin i và spin j , μ_0 là độ từ thẩm chân không.

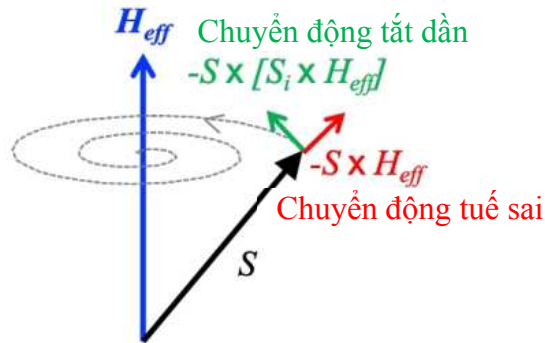
2.3.2.2. Phương trình Landau-Lifshitz-Gilbert

Spin Hamiltonian đề cập ở trên chỉ mô tả năng lượng của hệ mà không bao hàm các hành vi động học của spin từ. VAMPIRE thoát khỏi giới hạn của mô hình Ising (mô hình nổi tiếng nhằm mô phỏng vật liệu từ trước đây, đến nay vẫn còn được sử dụng) bằng việc sử dụng phương trình Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) nhằm mô tả hành vi động học của spin nguyên tử - chuyển động hồi chuyển trong trường ngoài. Phương trình LLG phát sinh từ hai hiệu ứng vật lý: chuyển động tuế sai của spin từ

xung quanh trục của trường hiệu dụng không đổi (H_{eff} – bao gồm trường ngoài và trường khử từ) và sự phục hồi (relaxation) do sự chuyển động lượng góc (mô-men động lượng) giữa spin từ và nguồn nhiệt – điều này làm cho spin từ định hướng dọc theo phương từ trường ngoài (Hình 2.11). Phương trình LLG được biểu diễn như sau:

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = \frac{-\gamma}{(1+\alpha^2)} \left[S_i \times H_{eff} + \alpha S_i \times (S_i \times H_{eff}) \right] \quad (2.19)$$

Với S_i là vectơ đơn vị của mô-men spin từ, γ là tỉ số từ cơ, α là hằng số tắt dần Gilbert – thông số đặc trưng của vật liệu từ, phụ thuộc vào nhiệt độ và tần số (chi tiết về hằng số tắt dần Gilbert được báo cáo bởi 2 tác giả M. Hickey và J. Moodena [100]). Giá trị tới hạn là $\alpha=1$, thông thường với các vật liệu từ thì $\alpha < 1$.



Hình 2.11. Mô hình mô tả phương trình LLG – chuyển động của spin nguyên tử trong trường ngoài.

2.3.2.3. Tập đầu vào

Tập đầu vào bao gồm 2 tệp text cơ bản gồm *material* và *unitcell* (phụ lục VIII) chứa thông tin đầu vào về vật liệu Fe_3O_4 cần mô phỏng như: năng lượng trao đổi, hằng số tắt dần Gilbert, mô-men từ nguyên tử, hằng số dị hướng/mật độ năng lượng dị hướng, kích thước ô cơ sở, tọa độ không gian của các nguyên tử trong ô cơ sở... và một tệp điều khiển *input* (phụ lục VIII). Như đã nói trước đó, một số thông số cần phải sử dụng mô phỏng DFT để tính toán trước như tương tác trao đổi giữa các nguyên tử trong ô cơ sở (sử dụng Quantum Espresso - đây chỉ là một bước nhỏ cơ bản nên sẽ không được trình bày chi tiết trong luận án), sau đó cung cấp cho tệp đầu vào. Bên cạnh đó, các thông số quan trọng khác được cung cấp từ kết quả thực nghiệm và tính toán lý thuyết số như mật độ năng lượng dị hướng, phân bố kích thước hạt...

2.3.2.4. Các đại lượng từ tính

Để thống nhất trong quá trình tính toán và mô phỏng, các đại lượng từ tính nói chung sẽ được quy đổi về hệ SI (bảng 2.3). Ngoại trừ đối với VAMPIRE, do mặc định của package này nên các đại lượng từ tính phải được quy đổi theo mặc định, đại lượng của các kết quả thu được từ mô phỏng nguyên tử sử dụng VAMPIRE package và một số các hằng số được cho ở bảng 2.4.

Bảng 2.3. Các đại lượng từ tính quy đổi về hệ SI

Đại lượng	Ký hiệu	Hệ Gaussian	Hệ số	Hệ SI
Từ trường	H	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
Độ từ hóa	M	emu/g	10^3	A/m
Từ thẩm	μ	Không thứ nguyên	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m
Độ nhạy từ	χ	emu/g	4π	Không thứ nguyên

Bảng 2.4. Đại lượng và đơn vị đo trong VAMPIRE package

Đại lượng	Ký tự	Đơn vị
mô-men từ nguyên tử	μ_s	J/T
Kích thước ô đơn vị	a	Å
Năng lượng trao đổi	J_{ij}	J/liên kết
Năng lượng dị hướng	K_u	J/nguyên tử
Từ trường	H	T
Nhiệt độ	T	K
Thời gian	t	s
Magneton Bohr	μ_B	9.274×10^{-24} (J/T)
Tỉ số từ cơ	γ	1.76×10^{11} ($T^{-1} \cdot s^{-1}$)
Hằng số Boltzmann	k_B	1.3807×10^{-23} (J/K)

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 2.14) 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 2-4 node (mỗi node 20 core) để tăng tốc độ tính toán. Hoặc chạy trên card GPU Tesla P100 để giảm thời gian tính toán. Hình 2.12 trình bày hệ thống quản trị công việc tính toán của hệ HPC – VAST sử dụng gói phần mềm PBSpro (a) và các tệp tin kịch bản (scripts) để điều khiển việc thực hiện các mô phỏng máy tính trên hệ (b, c).

a) nhtoang@head01:~
File Edit View Search Terminal Help

```

143351.head01 Ps1_radical_039 nmcuong 0 Q openmp
143352.head01 U2Net3_S123F2_S nddung 23:13:53 R long_gpu
143353.head01 a4 nvtrang 0 Q openmp
143354.head01 a5 nvtrang 0 Q openmp
143355.head01 a6 nvtrang 0 Q openmp
143356.head01 a7 nvtrang 0 Q openmp
143357.head01 a2 pmquan 0 Q openmp
143358.head01 a3 pmquan 0 Q openmp
143359.head01 MoS2-3 nthong 0 Q para_cpu
143362.head01 FePC nthyen 265:59:4 R para_cpu
143381.head01 FePC nthyen 107:52:5 R para_cpu
143382.head01 FePC nthyen 0 Q para_cpu
143383.head01 FePC nthyen 0 Q para_cpu
143384.head01 MoAlB nthong 0 Q para_cpu
143386.head01 CoPC nthyen 0 Q para_cpu
143387.head01 CoPC nthyen 0 Q para_cpu
143388.head01 CoPC nthyen 37:04:16 R para_cpu
143433.head01 U2Net3_HeadKs_S nddung 09:29:39 R long_gpu
143450.head01 MoS2-1 nthong 0 Q para_cpu
143451.head01 MoS2-2 nthong 0 Q para_cpu
143452.head01 FePC nthyen 0 Q para_cpu
143453.head01 ZFC-DIP-2nm nhtoang 0 Q para_cpu
143454.head01 ZFC-DIP-5nm nhtoang 0 Q para_cpu
nhtoang@head01 ~$

```

b) nhtoang@head01:~
File Edit View Search Terminal Help

```

GNU nano 2.3.1 File: Dipole_2_node.sh
#!/bin/bash
#PBS -N Dipole
#PBS -j oe
#PBS -m abe
#PBS -M nhtoang@hcmip.vast.vn
#PBS -l select=3:ncpus=20:mpiprocs=20:mem=4G
#PBS -q para_cpu
cd vampire1
mpirun -np 60 ./vampire-parallel

```

c) nhtoang@head01:~
File Edit View Search Terminal Help

```

GNU nano 2.3.1 File: long_gpu.sh
#!/bin/bash
#PBS -N Anisotropy
#PBS -j oe
#PBS -m abe
#PBS -M nhtoang@hcmip.vast.vn
#PBS -l select=1:ncpus=1:ngpus=1:mem=16G
#PBS -q long_gpu
cd vampire1
./vampire-serial

```

Hình 2.12. Hệ HPC – VAST

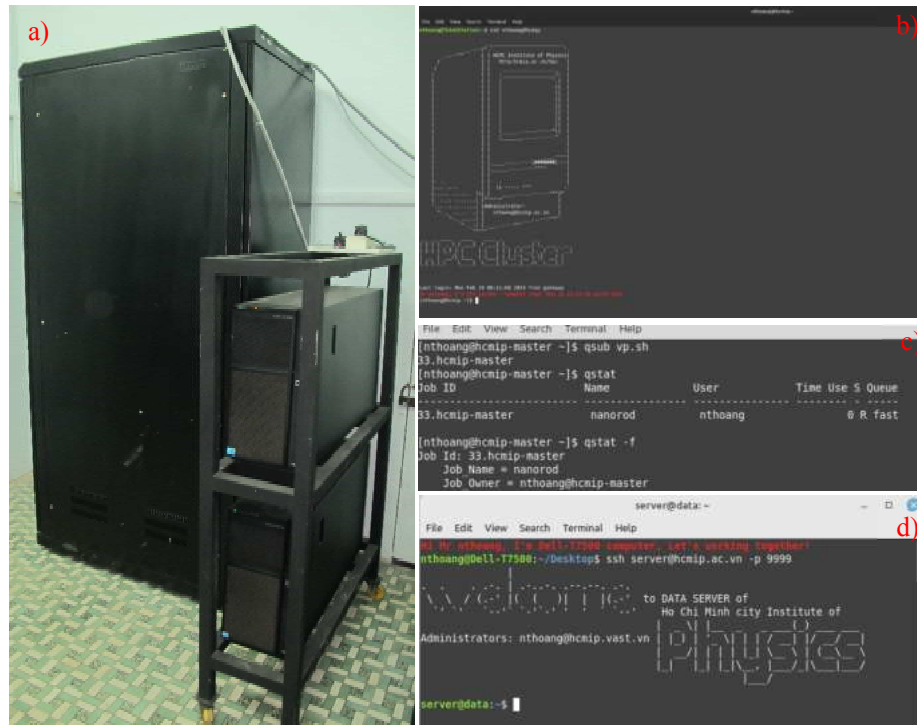
(a) Workload manager & Jobs scheduler của hệ HPC – VAST

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

2.3.3.2. 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 (Được trang bị công nghệ RAID (Redundant Arrays of Independent Disks) thông qua card RAID controller và ổ đĩa cứng chuẩn giao tiếp tốc độ cao SAS (Serial Attached SCSI) nhằm tăng tốc độ đọc/ghi và an toàn dữ liệu) và dựa trên kiến trúc điện toán lưới (Grid computing) [101,102].



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.

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.

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.

```

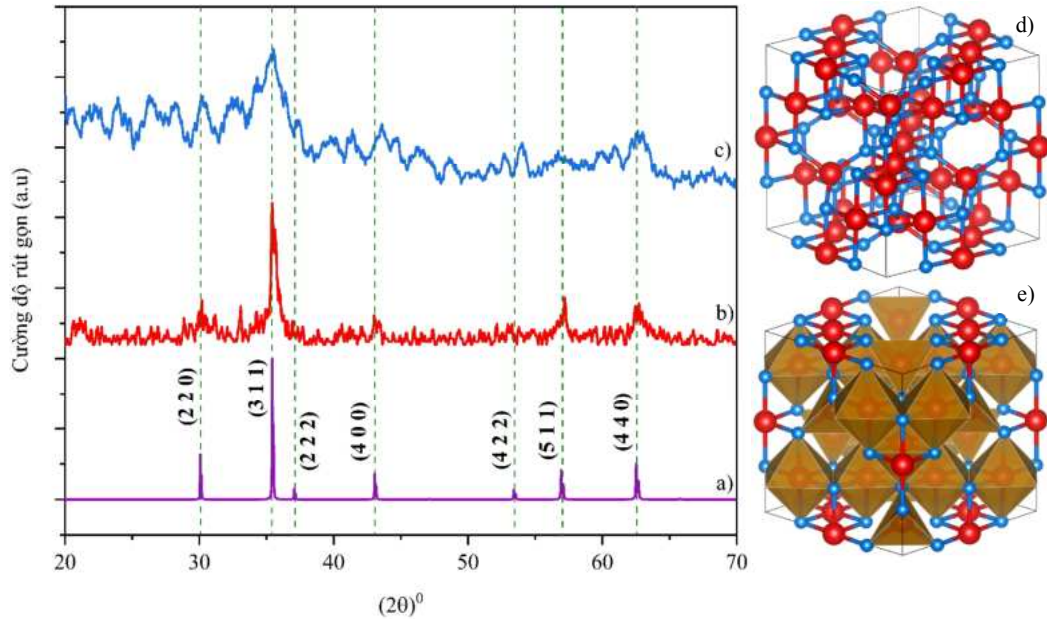
File Edit View Search Terminal Help
root@comphys:~# ssh root@comphys.dns.net -p 1122
root@comphys:~#
HPC cluster
=====
      Quantum  ms
      #####
      ##      #####      ##      Computing "## ##      root@comphys
      ##      ## ## ##      ##      ##      ##      ##      ##      ##
      ##      ## ## ## ##      ##      ##      "love"      ##      ##
      #####      "#####"      ## ## ##      ##      ##      ##
      #####      ##      ##      ##      ##      ##      ##
      #####      ##      ##      ##      ##      ##      ##
      ##
From Computational Physics Group - http://comphys.dns.net
root@comphys.dns.net's password:
Last login: Sun Mar 10 23:31:59 2024 from 222.253.41.49
root@comphys:~# cat /etc/passwd | grep comphys
Các jobs đang được thực thi:
Job ID      Name      User      Time Use 5 Queue
-----
484.comphys VQE-Ising nvlinh    53:25:17 R quad
485.comphys VQE-Ising nvlinh    52:36:25 R quad
486.comphys VQE-Ising nvlinh    48:57:57 R quad
487.comphys VQE-Ising nvlinh    34:48:28 R serial
488.comphys VQE-Ising nvlinh    13:29:32 R serial
489.comphys VQE-Ising nvlinh    01:03:23 R serial
490.comphys VQE-Ising nvlinh    18:00:23 R serial
491.comphys VQE-Ising nvlinh    15:23:41 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.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả thực nghiệm và tính toán số

3.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của: (a) Phổ chuẩn của Fe₃O₄
 (b) Hạt nano từ Fe₃O₄ trần; (c) Vật liệu vi cầu Fe₃O₄/PGMA
 (d, e) Ô cơ sở và ô cơ sở đa diện của Fe₃O₄.

Hình 3.1 biểu thị giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu: (b) hạt nano từ Fe₃O₄ trần (không được bọc phủ PGMA) và (c) vật liệu Fe₃O₄/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 Fe₃O₄ (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 Fe₃O₄ 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 Fe₃O₄ định hình bên trong vi cầu Fe₃O₄/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 dàn 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]. Tất cả những nhận định này sẽ được chứng minh và thảo luận cụ thể ở những kết quả bên dưới.

Ở đây, có thể 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:

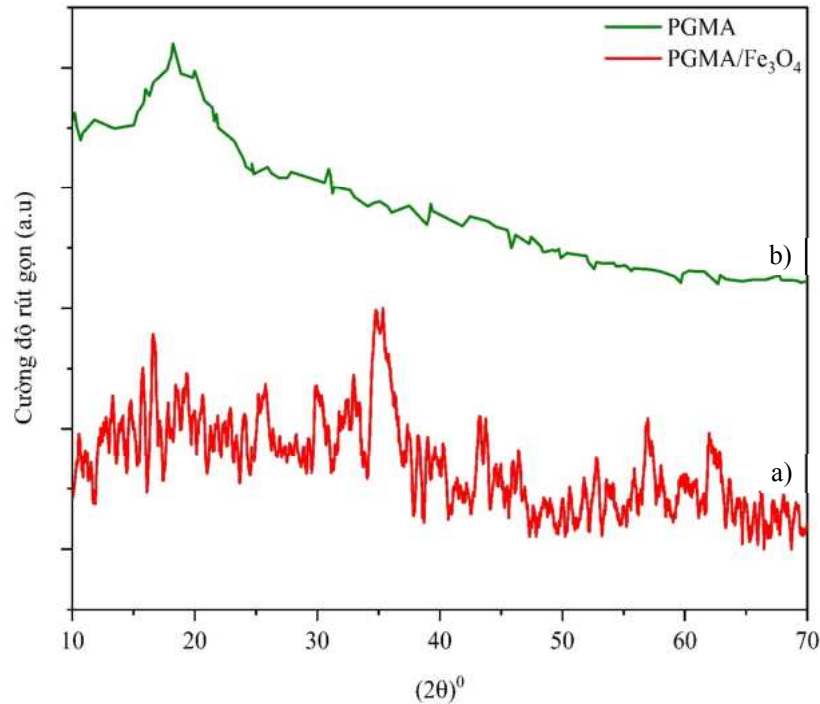
$$d_{\text{XRD}} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

Ở đó $K \approx 0.9$ là hằng số Scherrer, β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ, λ là bước sóng của tia phóng xạ, và θ là góc tại đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất. Kết quả thu được kích thước tinh thể trung bình của hạt nano từ Fe_3O_4 trần là $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 15.8$ (nm).

Hình 3.2 tham chiếu giản đồ 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 tác giả sẽ sử dụng một phương pháp

khác dựa trên lý thuyết từ tính để thu được thông số về kích thước lõi từ, chi tiết được trình bày ở bên dưới.



Hình 3.2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của:

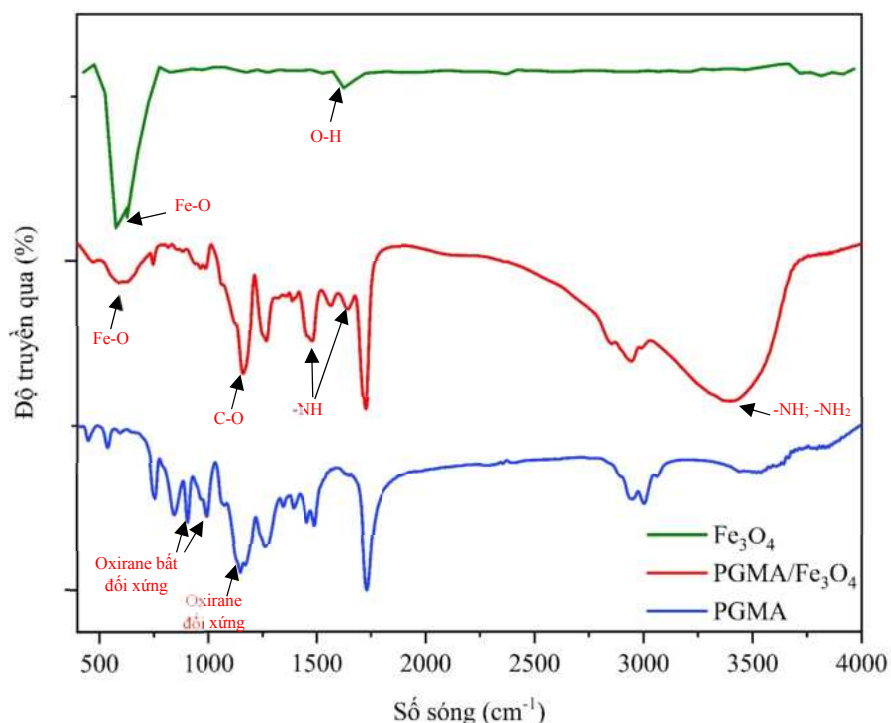
(a) Vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$; (b) Polymer PGMA [106].

3.1.2. Phổ hồng ngoại chuyển Fourier (FTIR)

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 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) đối xứng và vòng oxirane ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-$) bất đối xứng (các epoxide) (hình 3.4a). Ngoài ra, xuất hiện dao động kéo căng (stretch) của nhóm chức cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$) trong PGMA xuất hiện ở số sóng 1730 cm^{-1} .

Tuy nhiên, phổ FTIR của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ trong 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 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-$). 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 $\text{N}-\text{H}_2$, chứng tỏ sự hiện diện của các nhóm

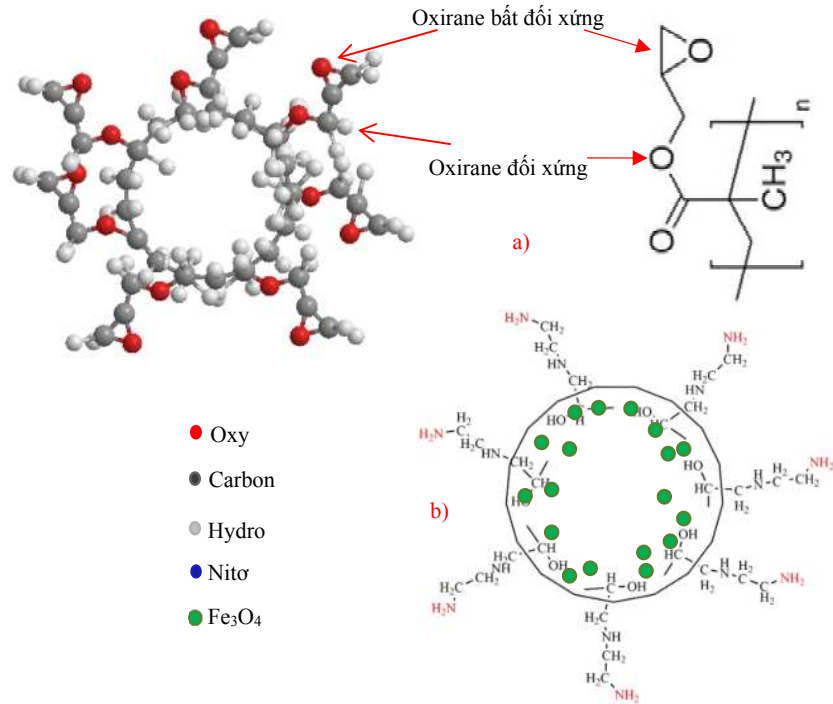
chức -NH và -NH₂, là kết quả của việc sửa đổi PGMA bởi Ethylenediamine, làm cho các epoxide (các vòng oxirane) mở vòng (hình 3.4b). Mặt khác, sự hiện diện của dải hấp thụ mới được quan sát ở 592 cm⁻¹ ở hình 3.3b tương ứng với sự dao động của liên kết Fe-O (quan sát phổ FTIR của Fe₃O₄ tinh khiết ở hình 3.3c [107], chứng tỏ sự tồn tại của các hạt nano từ Fe₃O₄ 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 Fe₃O₄ và cố định chúng (tương tác hấp phụ bởi lực liên phân tử từ đó hình thành liên kết phối trí), kết quả tương tự đã được báo cáo bởi tác giả Jana Koubkova và cộng sự [108].



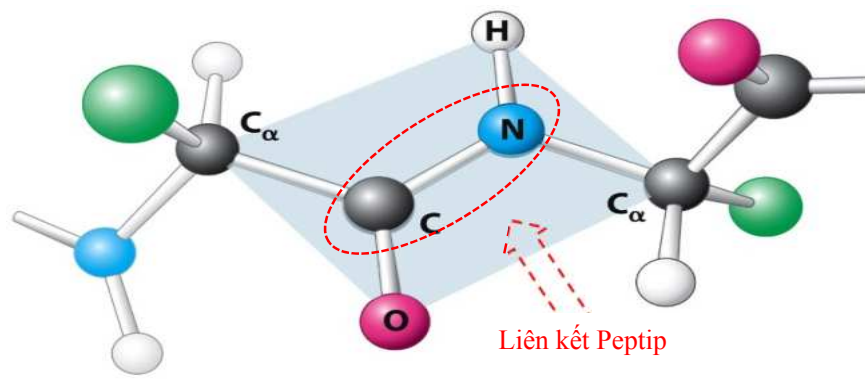
Hình 3.3. Phổ FTIR của các mẫu ở chế độ truyền qua
(a) PGMA; (b) Fe₃O₄/PGMA; (c) Fe₃O₄ [107].

Mục đích của việc “amine hóa” bề mặt của vi cầu Fe₃O₄/PGMA nhằm mục đích tăng khả năng hấp phụ ion kim loại (Chì - Pb²⁺) được thực hiện bên dưới dựa vào ái lực tĩnh điện giữa các nhóm amine -NH₂ với các ion Pb²⁺, điều này cũng đã

được báo cáo [51,52,109]. Ngoài ra, việc tồn tại các nhóm chức $-NH_2$ trên bề mặt cho phép vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ có khả năng liên kết với các phân tử sinh học như DNA, protein... dựa trên việc hình thành liên kết peptit [110] (hình 3.5).

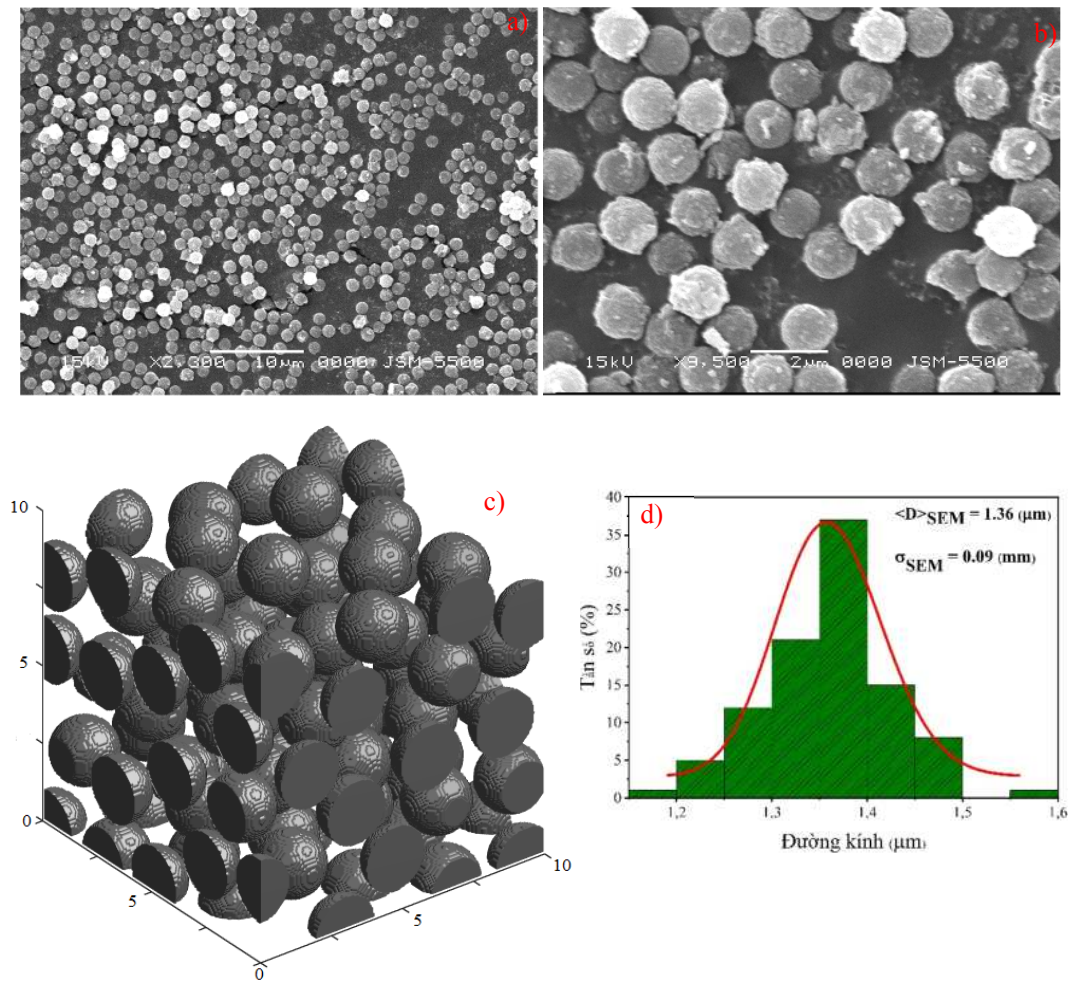


Hình 3.4. Mô hình cấu trúc phân tử của PGMA và vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$



Hình 3.5. Liên kết Peptit

3.1.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 3.6. Ảnh SEM của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại 2 thang đo: (a) 10 μm và (b) 2 μm .
 (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)

Hình 3.6 là ảnh SEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được tại 2 thang đo khác nhau: (a) 10 μm và (b) 2 μm . 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 được đề cập ở phần trước của luận án (phương trình 2.9):

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[\frac{-\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right]$$

Với D_0 là đường kính hạt có tần số xuất hiện nhiều nhất và σ là độ sâu phân bố. Đường kính trung bình $\langle D \rangle_{SEM} = D_0 \cdot \exp(\sigma^2/2)$ và độ lệch chuẩn tương ứng là $\sigma_{SEM} = \langle D \rangle_{SEM} \cdot [\exp(\sigma^2) - 1]^{1/2}$.

Ảnh SEM của vi cầu từ tính $Fe_3O_4/PGMA$ ở hình 3.6a, b cho thấy vật liệu $Fe_3O_4/PGMA$ 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 $Fe_3O_4/PGMA$ 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 $Fe_3O_4/PGMA$ tổng hợp được là $\langle D \rangle_{SEM} = 1.36 \mu m$ và độ lệch chuẩn tương ứng là $\sigma_{SEM} = 0.09 \mu m$. Kết quả này nhỏ hơn so với báo cáo của các nhóm tác giả khác [62,63,65,67,68].

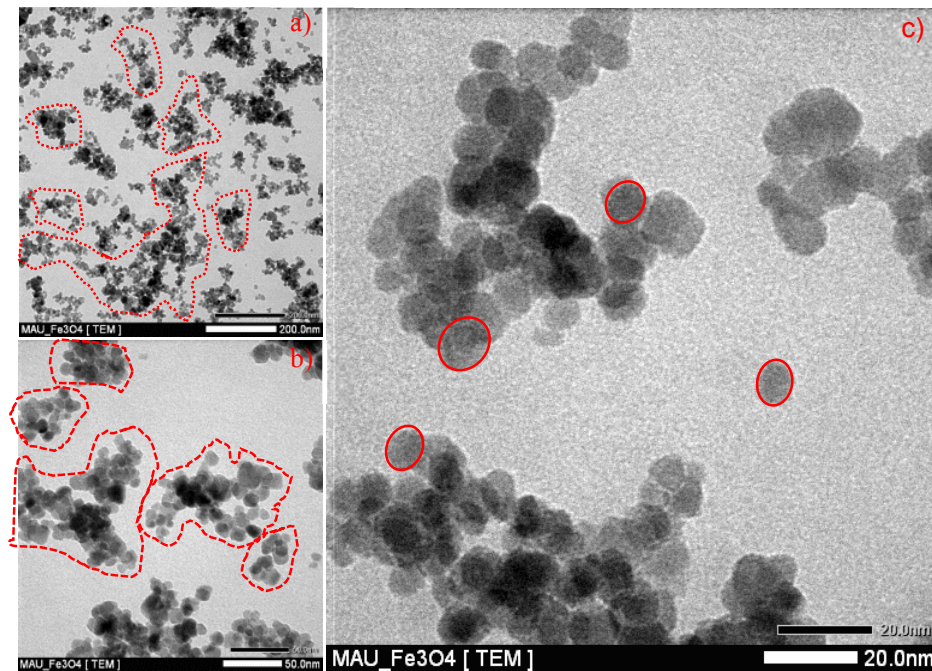
Để thể hiện rõ hơn cũng như quan sát một cách trực quan, một chương trình đơn giản được tác giả viết bằng Matlab với đầu vào là các thông số thu được từ ảnh SEM ở trên nhằm biểu thị các vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ trong không gian 3 chiều, giới hạn trong một hình hộp kích thước $10 \times 10 \times 10 \mu m$ (hình 3.6c).

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 $Fe_3O_4/PGMA$ 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.

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 đế 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.



Hình 3.7. Ảnh TEM của các hạt nano từ Fe_3O_4 trần ở các thang đo:

(a) 200 nm; (b) 50 nm; (c) 20 nm.

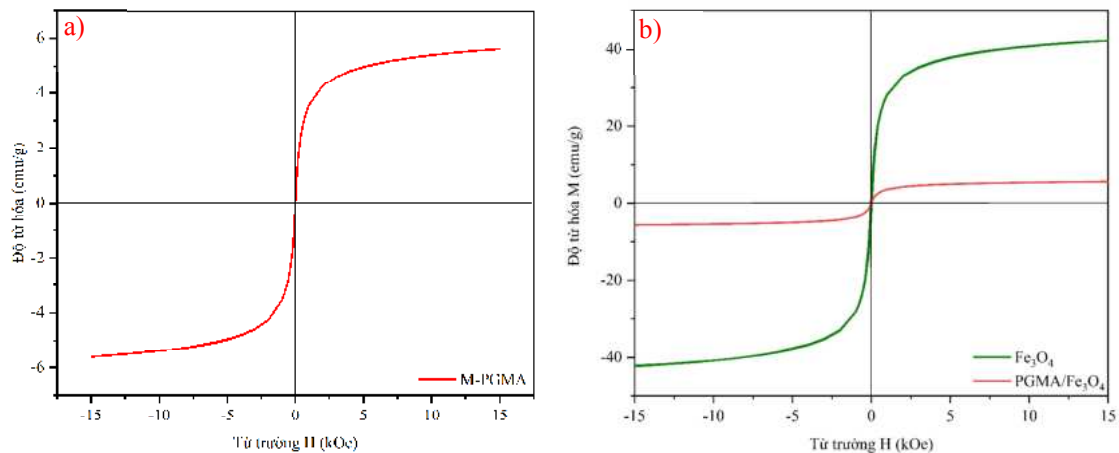
Quan sát ảnh TEM tại thang đo 200 nm và 50 nm (hình 3.7a, b), có thể thấy rõ ràng các hạt nano từ Fe_3O_4 không phân bố đồng đều mà kết tụ thành các cụm hạt (cluster) với kích thước và hình dạng khác nhau (đường khoanh vùng nét đứt). Rõ ràng là giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 có tồn tại tương tác lưỡng 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

Kết quả đường cong từ hóa $M(H)$ của mẫu thu được (hình 3.8) cho thấy vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ có hành vi siêu thuận từ. 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. Đầu tiên, ta tham chiếu với báo cáo có đề cập đến tính chất từ của vi cầu như nhóm tác giả Evrim Banu Altintas và cộng sự [61], tính chất từ của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được trong luận án này tốt hơn (cụ thể là $M_s = 5.61$ emu/g lớn hơn so với 3.3 emu/g).



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

(a) vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$

(b) vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ và các hạt nano Fe_3O_4 trần.

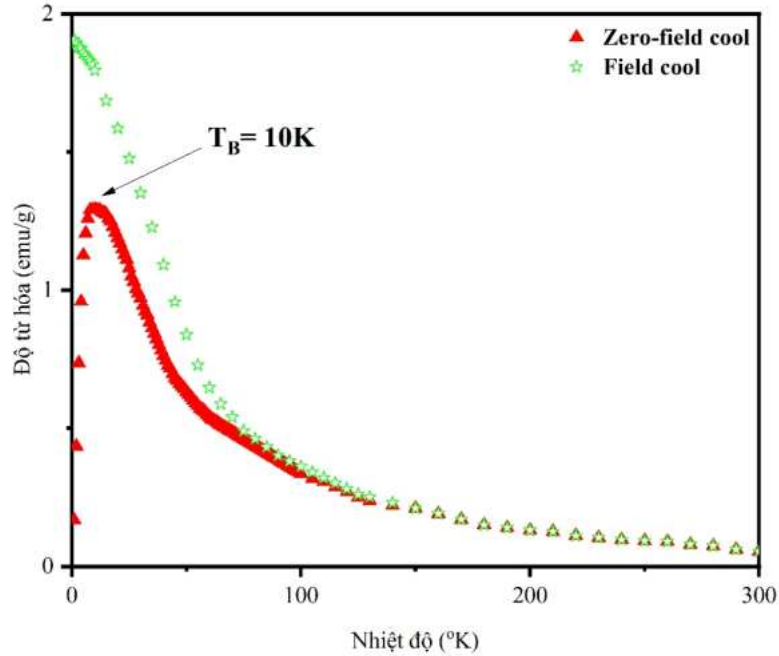
Hình 3.8b trình bày đường cong từ hóa của các hạt nano từ Fe_3O_4 trần và vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được, ta nhận thấy có sự giảm mạnh độ từ hóa bão hòa của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ khi so với các hạt nano Fe_3O_4 trần. Bên cạnh đó, thực hiện tham chiếu với các hạt nano Fe_3O_4 trần và vật liệu Fe_3O_4 dạng khối (độ từ hóa bão

hòa $M_s \sim 90-100$ emu/g) được thảo luận bởi tác giả K. Nishio và cộng sự [115], tác giả B.D. Cullity và cộng sự [116], sự giảm mạnh độ từ hóa bão hòa của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ cũng được ghi nhận.

Theo tác giả Qing Li và cộng sự [117] đã chỉ ra rằng không chỉ độ từ hóa bão hòa (M_s) mà cả độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) của hệ hạt nano từ Fe_3O_4 đều bị ảnh hưởng mạnh bởi kích thước hạt và cấu trúc đô-men. Ở đây PGMA là vật liệu phi từ tính, do đó tính chất từ của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ sẽ được quyết định bởi tính chất từ của hạt nano từ Fe_3O_4 . Từ các dữ kiện thực nghiệm và tham chiếu với các công bố của các học giả khác, ta có thể kết luận rằng sự giảm các thông số từ tính của vật liệu vi cầu tương ứng với sự giảm kích thước hạt của hạt nano từ Fe_3O_4 , bất kể cấu trúc và hình dạng của hạt nano từ. Theo kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X đã được trình bày ở trên, kích thước tinh thể của các hạt nano từ Fe_3O_4 trong vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ là nhỏ, điều này đã dẫn đến sự giảm độ lớn của các thông số từ tính của vật liệu vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$. Bên cạnh đó, 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). Điều này dẫn đến làm giảm tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (dipole-dipole) giữa các hạt nano từ, chúng góp phần làm giảm độ từ hóa bão hòa của các hạt nano Fe_3O_4 . Kết quả tương tự cho các hạt nano từ FeCo cũng đã được thảo luận bởi tác giả Davide Peddis và cộng sự [118].

Nhằm xác định nhiệt độ khóa (blocking temperature – T_B) và thông qua đó xác định được hằng số dị hướng từ hiệu dụng K_{eff} của vật liệu vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$, phép đo đường cong từ hóa Zero-field-cooled (ZFC) và Field-cooled (FC) được thực hiện. Để thu được đường cong ZFC, đầu tiên mẫu được làm lạnh từ nhiệt độ phòng (300 K) xuống 2 K (không có mặt từ trường ngoài). Sau đó, một từ trường yếu (độ lớn ~ 50 Oe) được áp vào, mô-men từ sẽ được ghi lại theo sự tăng của nhiệt độ, ta thu được đường cong từ hóa ZFC. Dưới cùng độ lớn của từ trường ngoài áp vào là 50 Oe nhưng có một chút khác biệt, đường cong từ hóa FC được đo trong quá trình làm lạnh mẫu từ nhiệt độ phòng (300 K) và mô-men từ được ghi lại theo sự tăng của nhiệt độ.

Hình 3.9 biểu thị đường cong từ hóa ZFC/FC của mẫu được đo tại từ trường $H = 50$ (Oe). Nhiệt độ khóa (T_B) thu được trực tiếp từ đường cong từ hóa ZFC (T_B là đỉnh của đường cong ZFC), từ đó thu được $T_B = 10$ K.



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

Để giải thích cho việc T_B thu được tại nhiệt độ rất thấp so với kết quả được báo cáo bởi các nhóm tác giả khác (khoảng 70-100 K cho hạt Fe_3O_4 trần) [119,120] và 209 K cho Fe_3O_4 phủ SiO_2 [119] và 50 K cho Fe_3O_4 phủ SiO_2 [121] (ở đây tác giả chưa ghi nhận được các nghiên cứu về T_B của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ nên đưa ra 2 công trình khác nhau nghiên cứu về nhiệt độ khóa T_B của vật liệu Fe_3O_4 phủ SiO_2 để tham chiếu), nguyên nhân chính là do hành vi động học khóa/ mở khóa (blocking/unblocking) của các hạt nano từ có cấu trúc đơn đô-men phụ thuộc kích thước của chúng. Các hạt có kích thước càng nhỏ càng dễ mở khóa ở nhiệt độ thấp, hay diễn giải theo một cách khác là các hạt có kích thước càng nhỏ thì càng cần ít năng lượng nhiệt tác động để vượt qua rào thế dị hướng hoặc phục hồi nhiệt (thermal relaxation). Trong luận án này, kích thước các hạt Fe_3O_4 hình thành trong ma trận PGMA nhỏ hơn khá nhiều so với các học giả khác được tham chiếu ở trên, do đó chúng có thể mở khóa tại nhiệt độ rất thấp (cụ thể ở đây là 10 K). Chúng ta thu được $K(T)$ từ mối liên hệ với T_B như bên dưới [122]:

$$K_{eff} = \frac{25k_B T_B}{V} \quad (3.2)$$

Ở đó $K_{eff}(T)$ là hằng số dị hướng từ tại nhiệt độ khóa (T_B), k_B là hằng số Boltzmann và V là thể tích trung bình của hạt nano từ Fe_3O_4 . Từ đó ta có thể tính được $K_{eff} = 1.9 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, 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).

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

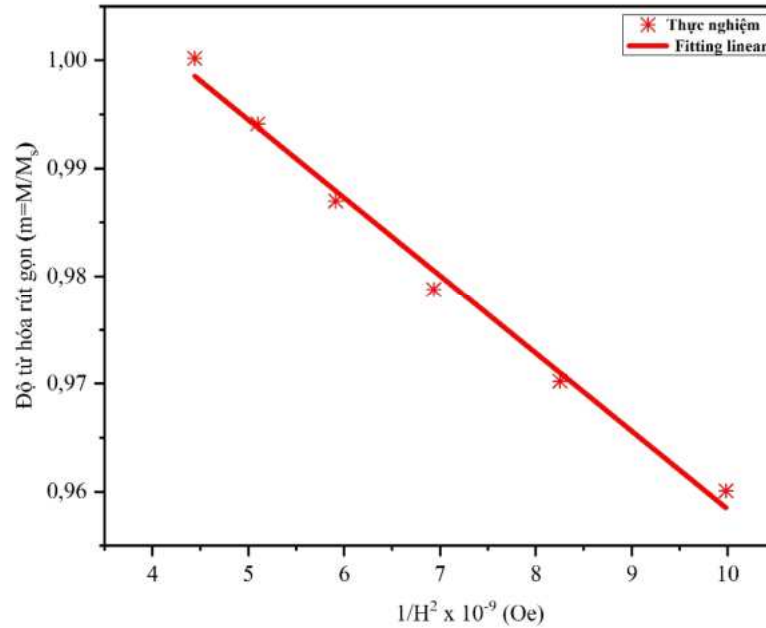
$M_s(\text{emu/g})$	$H_c (\text{Oe})$	$M_r (\text{emu/g})$	$K_{eff} (\text{LAS}) (\times 10^3 \text{ J.m}^{-3})$	$K_{eff}(T_B) (\times 10^4 \text{ J.m}^{-3})$
5.61	1.42	0.015	2.9 ± 0.6	1.9 ± 0.15

3.1.6. Tính toán lý thuyết số

3.1.6.1. Định luật tiếp cận bão hòa

Như đã đề cập ở phần trước của luận án, định luật tiếp cận bão hòa (LAS) cũng được sử dụng để ước lượng hằng số dị hướng từ hiệu dụng (K_{eff}) của vật liệu vi cầu tổng hợp được. 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 Fe_3O_4 /PGMA tại nhiệt độ phòng (300 K) là $K_{eff} (\text{LAS}) = 2.9 \pm 0.6 \times 10^3 \text{ J/m}^3$. So sánh với $K_{eff} (T_B)$ 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.

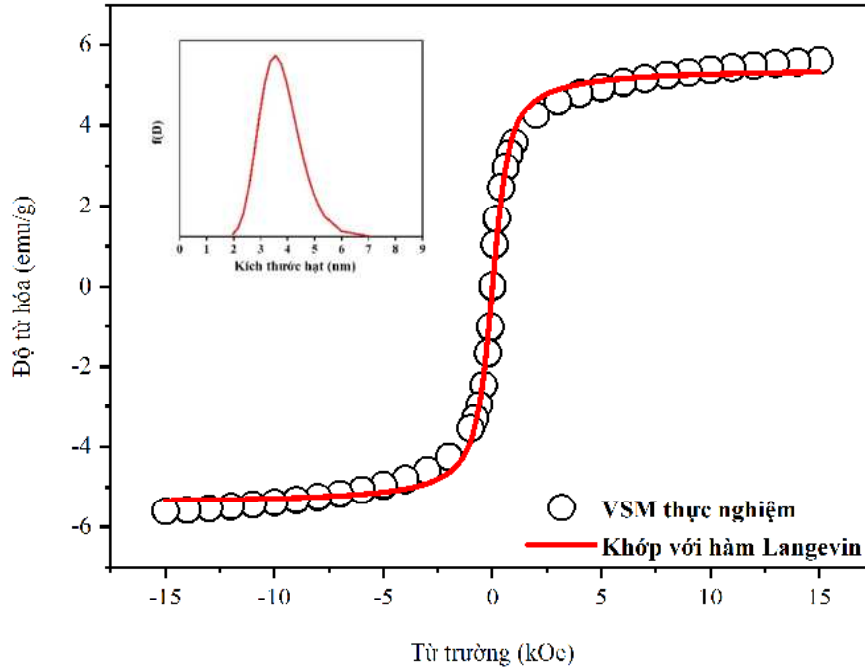


Hình 3.10. Mối liên hệ giữa $M/M_s-1/H^2$ của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại từ trường lớn. Đường nét đậm thể hiện “fitting” tuyến tính với dữ liệu thực nghiệm.

3.1.6.2. Làm khớp với hàm Langevin

Khi được hình thành bên trong các vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, các hạt nano từ Fe_3O_4 được cố định bởi ma trận polymer PGMA. Để đơn giản về mặt mô hình tính toán, ta giả sử hệ hạt MNPs Fe_3O_4 trở thành một hệ hạt nano từ tính không tương tác. Theo tác giả Chantrell và cộng sự, đường cong từ hóa của một hệ hạt siêu thuận từ không tương tác với một phân bố kích thước hạt nhất định (giả sử tất cả các hạt đều có hình cầu và dạng phân bố kích thước là phân bố logarit-chuẩn (phương trình 2.9) ở nhiệt độ phòng có thể được sử dụng để trích xuất hàm phân bố kích thước hạt. Sử dụng dữ liệu đường cong từ hóa đo được bằng thực nghiệm như đã thảo luận ở trên, “fitting” với hàm Langevin cho cả dữ liệu tại trường thấp (độ nhạy ban đầu)

và dữ liệu tại trường cao (tiếp cận bão hòa) để xác định hàm phân bố kích thước hạt (hình 3.11).



Hình 3.11. Đường cong từ hóa của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại nhiệt độ phòng. Đường nét đậm biểu thị “fitting” đường cong $M(H)$ với hàm Langevin.

Từ phương pháp của tác giả Chantrell và cộng sự [84], sau các biến đổi vi phân chúng ta thu được kích thước hạt trung bình của các hạt nano từ Fe_3O_4 (các lõi từ của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$) (D) và độ lệch chuẩn tương ứng (σ_D) như sau:

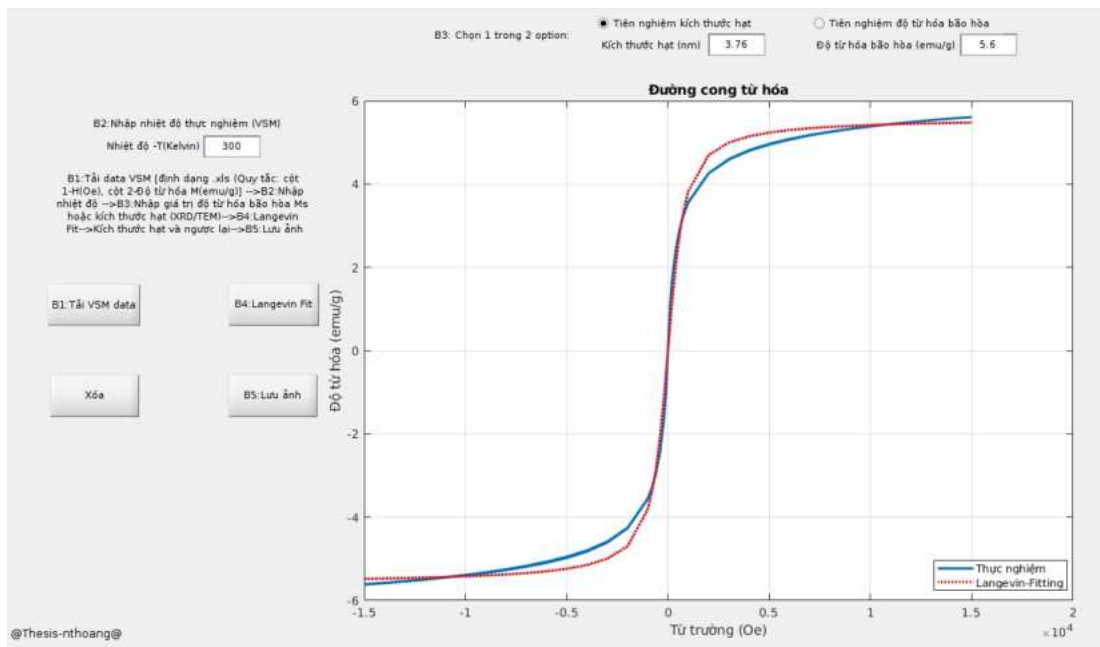
$$D = \left[\frac{18k_B T}{\pi M_{sb}} \sqrt{\frac{\chi_i}{3M_s H_0}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{3} \sqrt{\ln \left(\frac{3\chi_i H_0}{M_s} \right)} \quad (3.4)$$

Ở đó D là kích thước hạt trung bình của các MNPs Fe_3O_4 bên trong vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, χ_i là độ nhạy ban đầu, M_s là độ từ hóa bão hòa của hạt, M_{sb} là độ

từ hóa bão hòa của vật liệu khối, T là nhiệt độ Kelvin (300 K), H_0 là một giá trị trường nhất định tại vùng trường cao tương ứng với độ từ hóa rút gọn bằng 0, k_B là hằng số Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

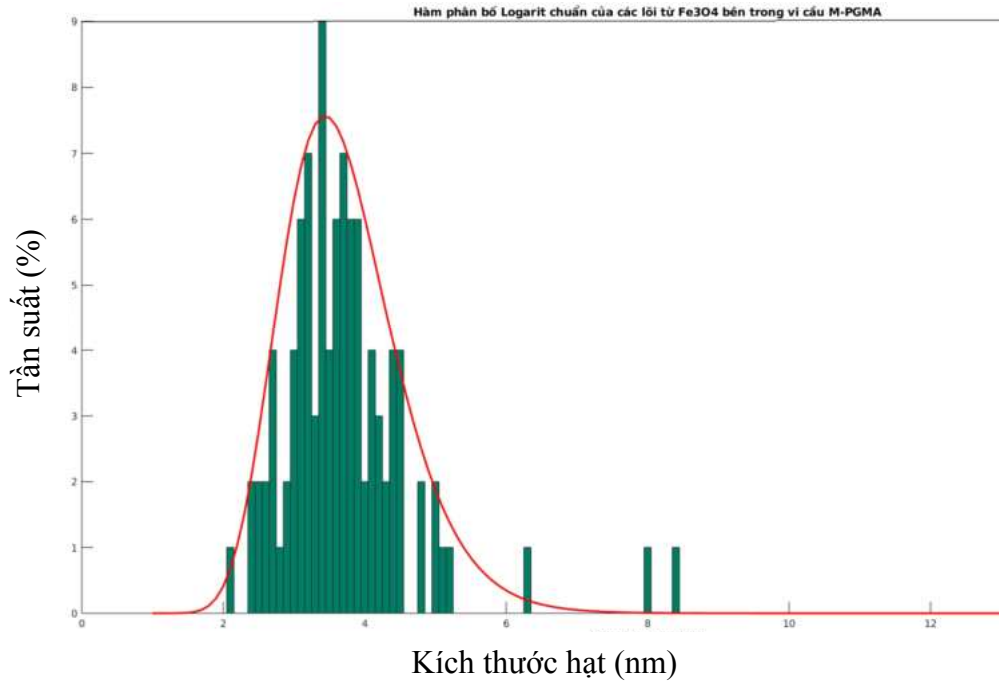
Nhằm tận dụng khả năng mạnh mẽ về các thư viện đồ họa có sẵn và tạo được giao diện người dùng (user interface), tác giả tạo một chương trình bằng ngôn ngữ Matlab (phụ lục IV) nhằm làm khớp – Fitting đường cong từ hóa $M(H)$ của hệ vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ thu được từ thực nghiệm 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 3.12. Chương trình nhằm “fitting” đường cong $M(H)$ với hàm Langevin được xây dựng bằng ngôn ngữ Matlab.

Từ đó, chúng ta thu được $D = 3.76 \text{ nm}$, $\sigma_D = 0.77 \text{ nm}$ và hàm phân bố kích thước hạt tương ứng – hàm phân bố logarit-chuẩn (hình nhỏ 3.11). 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 khác được tác giả viết bằng ngôn ngữ Matlab (phụ lục VI) 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). Mỗi khi chạy chương trình này sẽ sinh ra một bộ dữ liệu kích thước hạt khác nhau nhưng hàm phân bố logarit-chuẩn, kích thước hạt trung bình D và độ lệch chuẩn

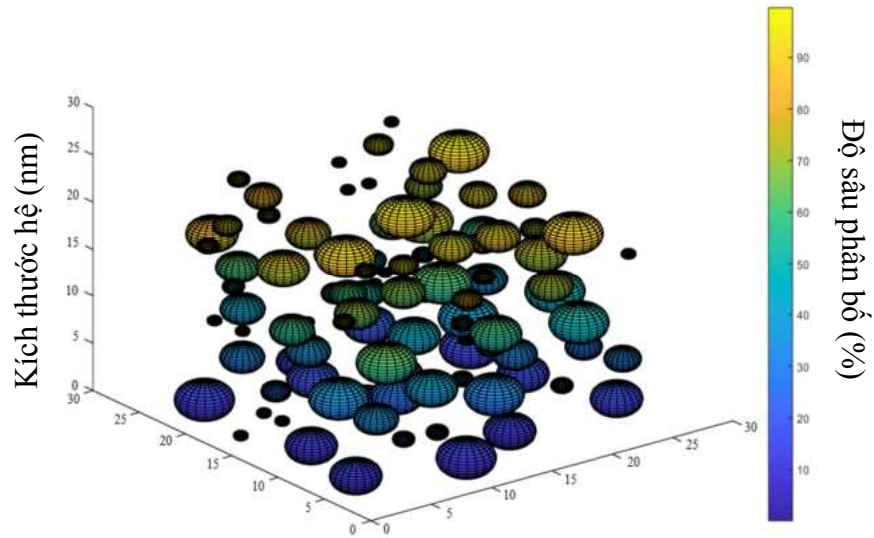
tương ứng đều không thay đổi, điều này phản ánh chính xác bản chất khi lấy mẫu thống kê của việc làm thí nghiệm thực nghiệm – tồn tại tính ngẫu nhiên nhưng đảm bảo độ lặp lại.



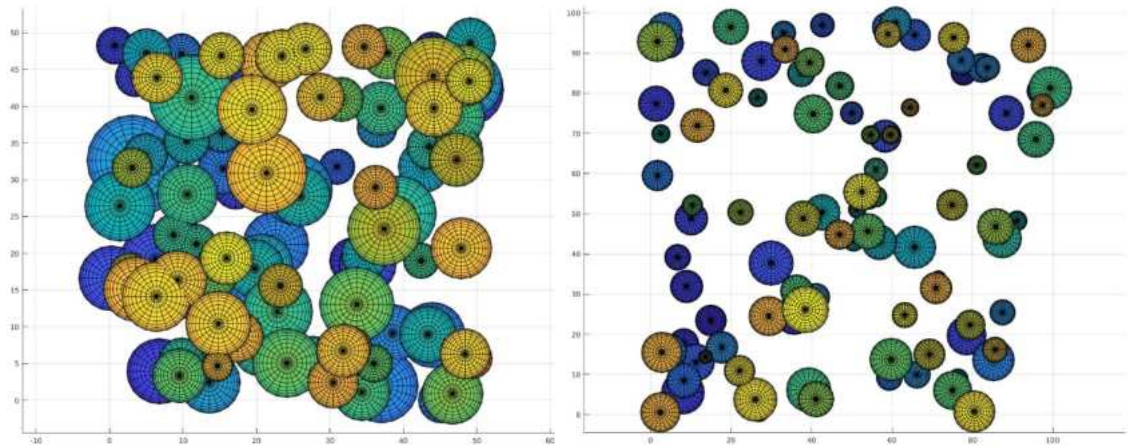
Hình 3.13. Đồ thị kích thước hạt tuân theo hàm phân bố kích thước hạt logarit-chuẩn cho trước.

Hình 3.13 thể hiện rõ sự phân bố kích thước hẹp, giá trị tập trung trong khoảng từ 3.5-4.2 nm, các hạt nano từ Fe₃O₄ định hình bên trong vi cầu Fe₃O₄/PGMA có độ đồng đều cao trong kích thước. Bên cạnh đó, hình dạng hàm phân bố kích thước hạt có sự phù hợp tốt với sự phân bố rào thế năng lượng biểu thị ở đường cong từ hóa ZFC ở trên (phần bên dưới của đường cong ZFC).

Chi tiết hơn, nhằm biểu thị trực quan một cụm hạt (cluster) Fe₃O₄ gồm 100 hạt được hình thành và phân bố bên trong vi cầu Fe₃O₄/PGMA trong không gian 3 chiều với hàm phân bố kích thước tương ứng vừa thu được ở trên (hình 3.14), và trong không gian 2 chiều với tỉ số nén khác nhau (hình 3.15), tác giả thực hiện viết một chương trình bằng ngôn ngữ Matlab để thực hiện điều đó (Phụ lục VII).

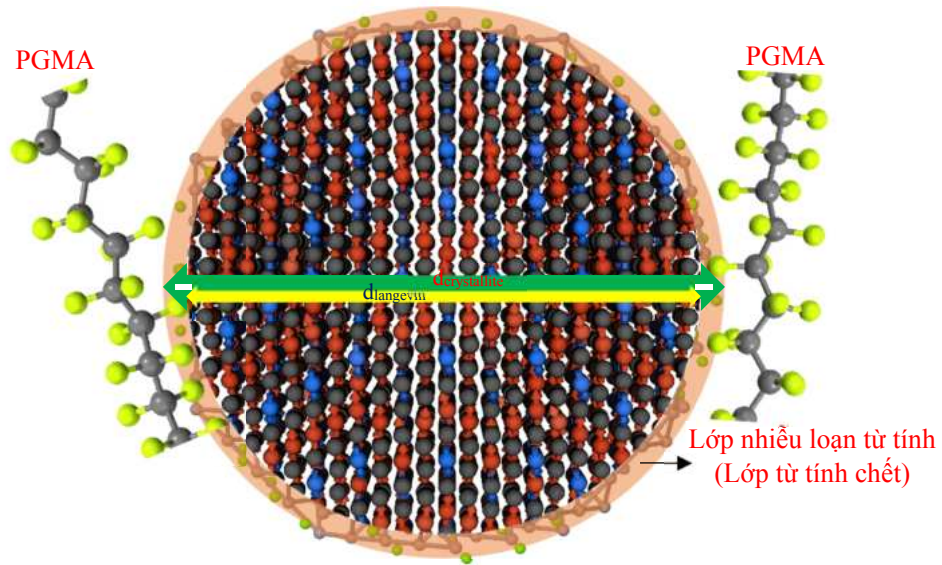


Hình 3.14. Mô hình 3D một cluster các hạt Fe_3O_4 thực tế định hình bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tuân theo hàm phân bố kích thước tương ứng.



Hình 3.15. Mô hình 2D các hạt Fe_3O_4 thực tế định hình bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tuân theo hàm phân bố kích thước tương ứng với các tỉ số nén (mật độ không gian) khác nhau.

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).



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

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 $Fe_3O_4/PGMA$ 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 $Fe_3O_4/PGMA$, 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:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b} \quad (3.5)$$

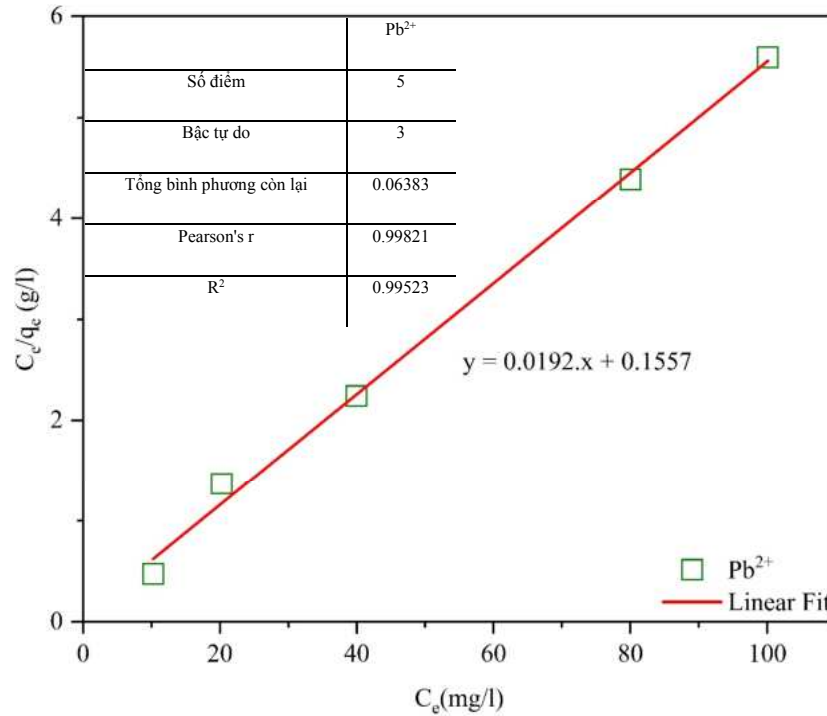
Với q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g), C_e là nồng độ cân bằng của ion Pb^{2+} trong dung dịch (mg/l). q_{\max} (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp Langmuir cực đại, b là hằng số cân bằng Langmuir.

Phương trình hấp phụ ion Chì (Pb^{2+}) của vật liệu vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ như sau: $PGMA-OH + Pb^{2+} \rightleftharpoons \text{phức chất} \rightarrow PGMA-O \cdot + Pb^{2+} + H^+$

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 $Fe_3O_4/PGMA$ ($R^2 = 0.99523$). Từ độ dốc và điểm cắt trục tung, ta tính được khả năng hấp phụ cực đại q_{\max} của $Fe_3O_4/PGMA$ 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 $Fe_3O_4/PGMA$ về cơ bản có khả năng loại bỏ các ion Chì (Pb^{2+}) trong các ứng dụng xử lý nước.

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 $Fe_3O_4/PGMA$ 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.



Hình 3.17. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ đối với ion Chì (Pb^{2+}).

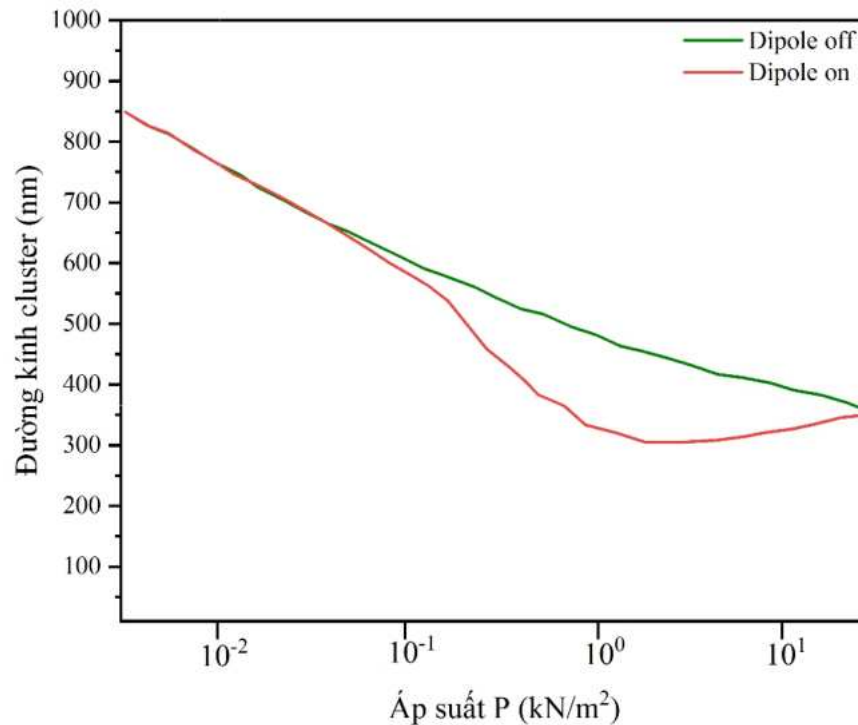
Tóm lại: Bằng nghiên cứu thực nghiệm, đã tổng hợp thành công vật liệu vi cầu từ tính $Fe_3O_4/PGMA$ có dạng hình cầu đơn phân tán với phân bố kích thước là $1.36 \pm 0.09 \mu m$, với các hạt nano Fe_3O_4 được định hình và phân bố cố định bên trong/trên bề mặt ma trận polymer, chúng kết tụ thành các cụm hạt (cluster) với kích thước và hình dạng khác nhau. Vi cầu có tính siêu thuận từ độ từ bão hòa 5.61 emu/g so sánh với kết quả báo cáo của các nhóm tác giả khác thì vi cầu tổng hợp được có kích thước nhỏ hơn nhưng độ từ hóa bão hòa cao hơn. Mật độ năng lượng dị hướng/hằng số dị hướng hiệu dụng (K_{eff}) xác định được là $K_{eff}(T_B) = 19 \pm 0.15 \text{ kJ.m}^{-3}$. Sử dụng tính toán lý thuyết số, ta thu được $K_{eff}(LAS)$ tại nhiệt độ phòng là $2.9 \pm 0.6 \text{ kJ.m}^{-3}$. Ngoài ra, các hạt Fe_3O_4 phân tán bên trong vi cầu chịu sự tương tác của ma trận polymer PGMA nên hình thành lớp nhiễu loạn từ tính/lớp từ tính chết trên bề mặt hạt, các lõi từ với phân bố kích thước hẹp ($D=3.76 \text{ nm}$, $\sigma_D=0.77 \text{ nm}$). Cuối cùng, kết quả đo hấp

phụ iôn kim loại nặng cho thấy vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được có khả năng hấp phụ iôn Chì (Pb^{2+}) với độ hấp phụ cực đại là 78.2 mg/g. Các thông số quan trọng của vật liệu như phân bố kích thước lõi từ, hình dạng hạt, hằng số dị hướng từ thu được từ thực nghiệm sẽ được sử dụng làm các tham số đầu vào cho các mô phỏng máy tính được thực hiện bên dưới.

3.2. Kết quả mô phỏng máy tính

3.2.1. Mô phỏng Monte Carlo

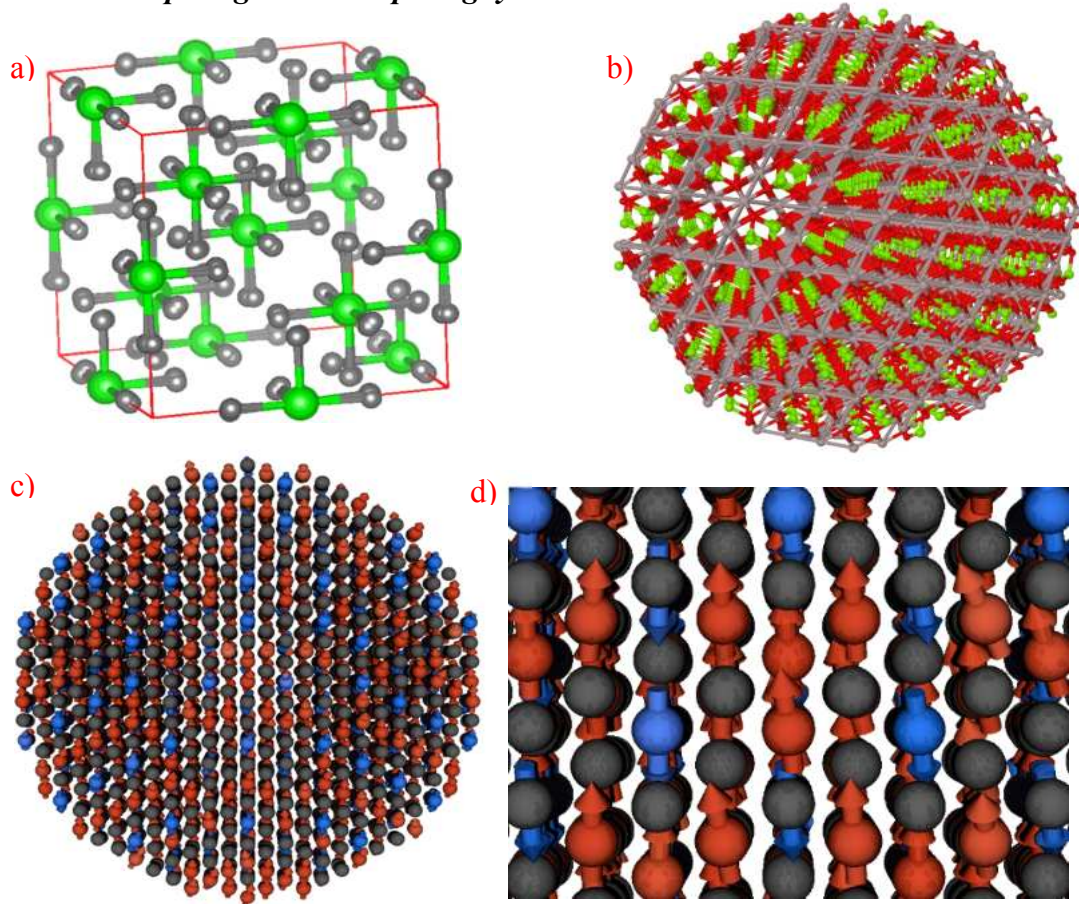
Hình 3.18 biểu thị kết quả mô phỏng Monte Carlo hằng số áp suất cho quá trình định hình các hạt nano từ Fe_3O_4 bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$. Mô phỏng đạt cân bằng sau 200.000 bước Monte Carlo. Kết quả cho thấy khi ở áp suất thấp (tương ứng với khi vi cầu PGMA trương nở), các 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.



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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

Trong nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết, khi bị cố định bên trong ma trận polymer PGMA, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 thường được các học giả khác bỏ qua không tính đến. Nguyên nhân đầu tiên là do nó quá phức tạp, nguyên nhân thứ hai là do mức độ thống trị của nó so với các tương tác khác là không đáng kể. Hình 3.18 biểu thị rất rõ ràng, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt có ảnh hưởng nhất định đến sự định hình các hạt nano từ Fe_3O_4 bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, làm giảm kích thước cụm hạt nhanh hơn. Như đã đề cập trước đó, mô phỏng Monte Carlo thuần túy không thể mô tả các hành vi động học của các hạt nano từ, các kết quả mô phỏng mô hình spin nguyên tử được trình bày bên dưới sẽ khảo sát một cách chi tiết các hành vi động học của các hạt nano từ Fe_3O_4 cũng như đánh giá ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực lên tính chất từ của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

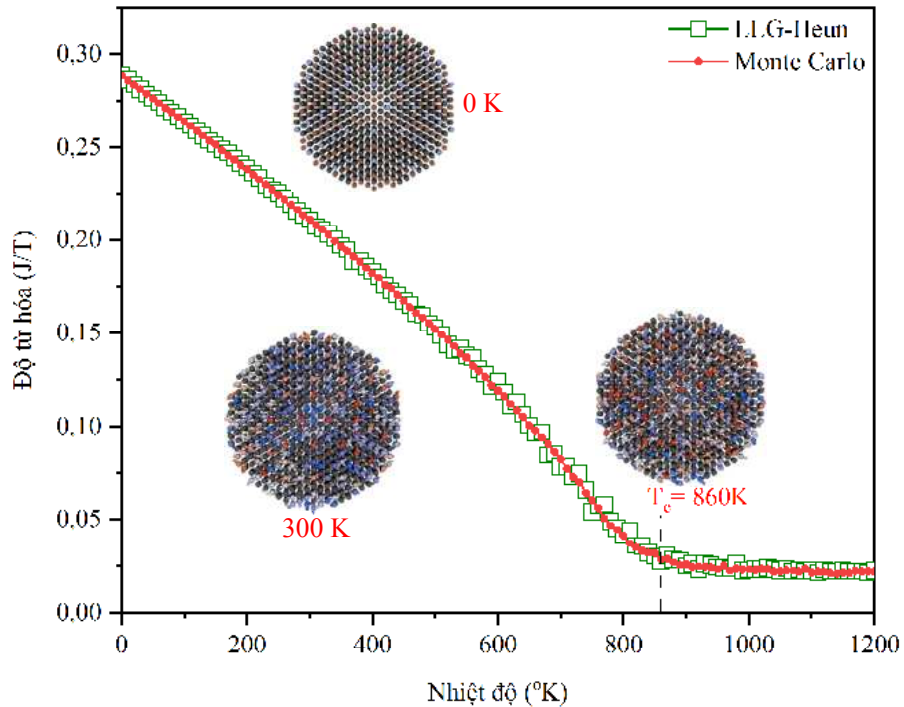
3.2.2. Mô phỏng mô hình spin nguyên tử



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

Trước tiên, để 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*, ta thực hiện mô phỏng đường cong từ nhiệt $M(T)$ nhằm tham chiếu nhiệt độ Curie (T_c) (thông số bất biến với mỗi loại vật liệu từ) với các kết quả thu được từ thực nghiệm (hình 3.20).

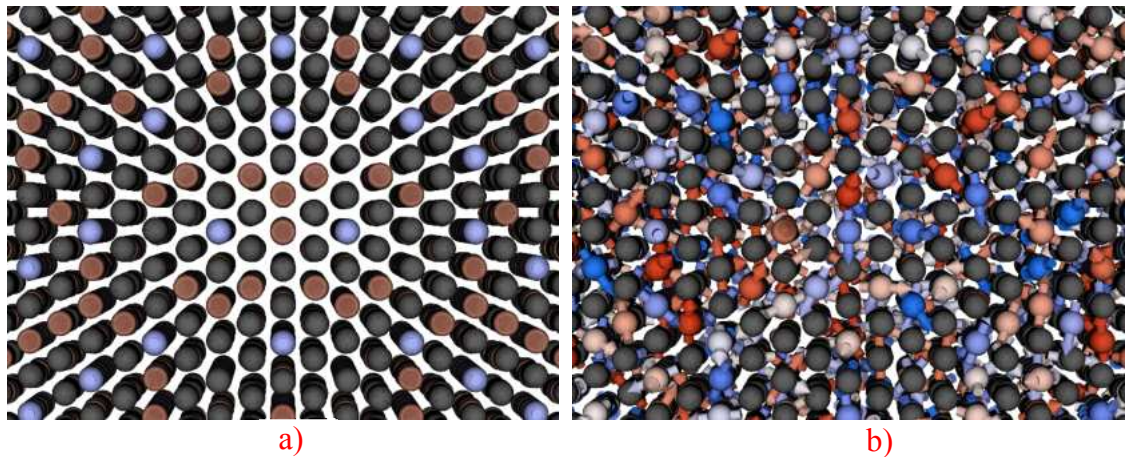


Hình 3.20. Mô phỏng đường cong từ nhiệt $M(T)$ bằng 2 phương pháp LLG-Heun và Monte Carlo.

Hình 3.20 biểu thị kết quả mô phỏng đường cong từ nhiệt $M(T)$ bằng hai phương pháp LLG-Heun [140] và Monte Carlo với các cấu hình spin tương ứng, cả hai phương pháp đều cho thấy độ từ hóa hội tụ tại điểm $T = 860$ K (T_c). Hình 3.21 là ảnh chụp nhanh (snapshot) cận cảnh cấu hình động học spin của các hạt Fe_3O_4 bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$. Quan sát hình 3.21a, ta thấy khi nhiệt độ hạ xuống 0 K, không còn sự ảnh hưởng của các kích thích nhiệt, các spin từ hoàn toàn thẳng hàng và song song với nhau dẫn đến mô-men từ tổng đạt cực đại do đó từ độ bão hòa đạt cực đại. Sau khi nhiệt độ tăng lên, các spin từ nhận được năng lượng kích thích nhiệt nên chuyển động hỗn loạn, dẫn đến giảm dần từ độ bão hòa. Tiếp tục tăng nhiệt độ đến điểm Curie (860 K), lúc này năng lượng kích thích nhiệt quá lớn dẫn đến các spin

từ trở nên “thăng giáng” tự do (hình 3.21b), kết quả là độ từ hóa bão hòa giảm mạnh gần bằng 0.

Tất cả quá trình này đều hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm, tham chiếu với các kết quả thu được từ thực nghiệm T_C (TN) = 858 K [141-143], ta thấy rằng kết quả 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. Vì vậy chúng ta có thể tiếp tục thực hiện các mô phỏng khác để khảo sát chi tiết hơn các tính chất vi từ nội tại của vật liệu vi cầu Fe_3O_4 /PGMA đã tổng hợp được.



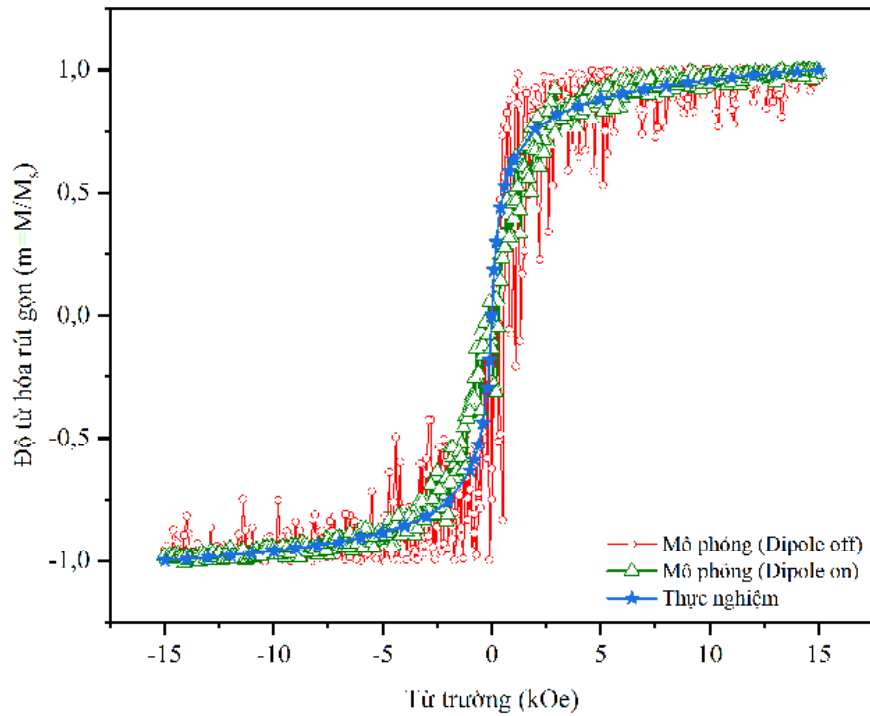
Hình 3.21. Cấu hình spin của các hạt Fe_3O_4 tại
(a) Nhiệt độ tuyệt đối (0 K); (b) Nhiệt độ Curie (860 K).

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

Nhằm đảm bảo hơn nữa các mô phỏng có thể đại diện cho hệ vật liệu thực mà chúng ta đang xét (cụ thể là các hạt nano từ Fe_3O_4 tải bên trong vi cầu Fe_3O_4 /PGMA), chúng ta tham chiếu kết quả đường cong từ hóa thu được từ mô phỏng và thực nghiệm tại nhiệt độ phòng (300 K) (hình 3.22).

Kết quả 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. Điều đó chứng tỏ các mô phỏng đang được thực hiện có thể đại diện tốt cho hệ vật liệu thực. Ngoài ra, ta nhận thấy

đường cong từ hóa thực nghiệm phù hợp tốt hơn với đường cong từ hóa mô phỏng (có tính đến các tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt Fe_3O_4 – đường xanh lá), điều này chứng tỏ các hạt nano từ Fe_3O_4 được hình thành và bị cố định bên trong ma trận polymer PGMA (trên lý thuyết sẽ trở thành một hệ hạt nano từ không tương tác) nhưng trong thực tế các hạt Fe_3O_4 vẫn tồn tại các tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, tuy có giảm so với các hạt Fe_3O_4 trần.

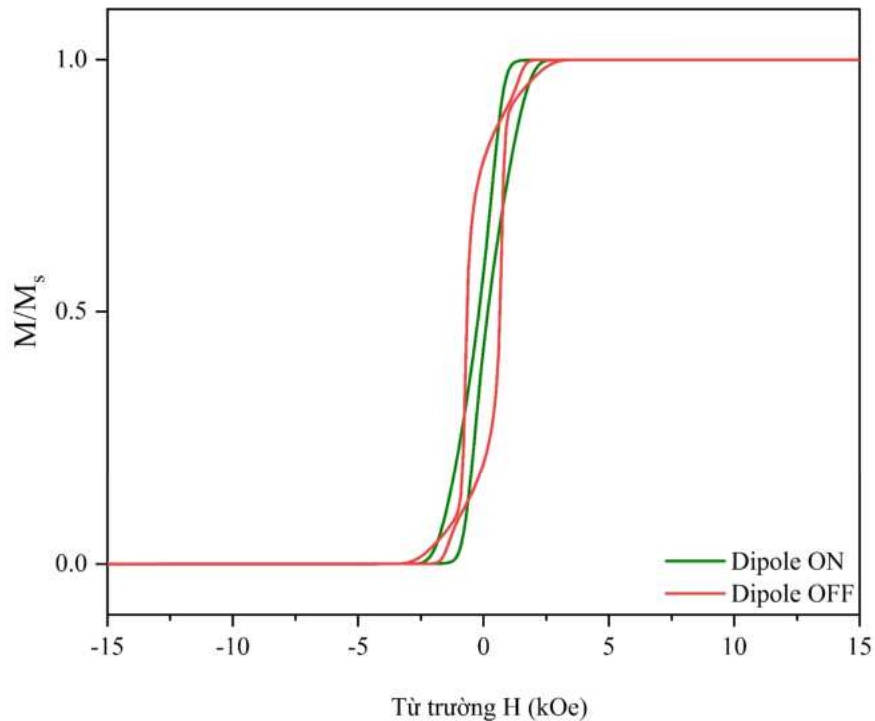


Hình 3.22. Đường cong từ hóa mô phỏng và thực nghiệm tại nhiệt độ phòng của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$.

Khi không có tương tác lưỡng cực (Dipole OFF), độ từ hóa có sự dao động mạnh so với đường cong từ hóa có tồn tại tương tác lưỡng cực (Dipole ON), nguyên nhân là do khi không có mặt tương tác lưỡng cực các hạt nano từ chịu ảnh hưởng mạnh bởi các kích thích nhiệt ($k_B T$) và từ trường ngoài. Khi từ trường ngoài tăng, cộng thêm sự thiếu đi trường khử từ (dipole off - hình 3.22) làm cho các mô-men từ của các hạt nano từ dễ dàng thăng giáng giữa 2 trạng thái lân cận nhau, các mô-men từ mất đi tính nhất quán (coherent) trong quá trình thăng giáng điều này dẫn đến sự dao động mạnh của độ từ hóa (chi tiết hơn sẽ được trình bày tại mục 3.2.2.5). Qua đó, ta có thể nhận định rằng tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt Fe_3O_4 ảnh hưởng đến độ từ hóa của mẫu ở nhiệt độ phòng (300 K), nó làm giảm nhẹ độ từ hóa

bão hòa, tăng nhẹ lực kháng từ nhưng đồng thời cũng làm cho mẫu trở nên ổn định hơn trước các kích thích nhiệt ($k_B T$).

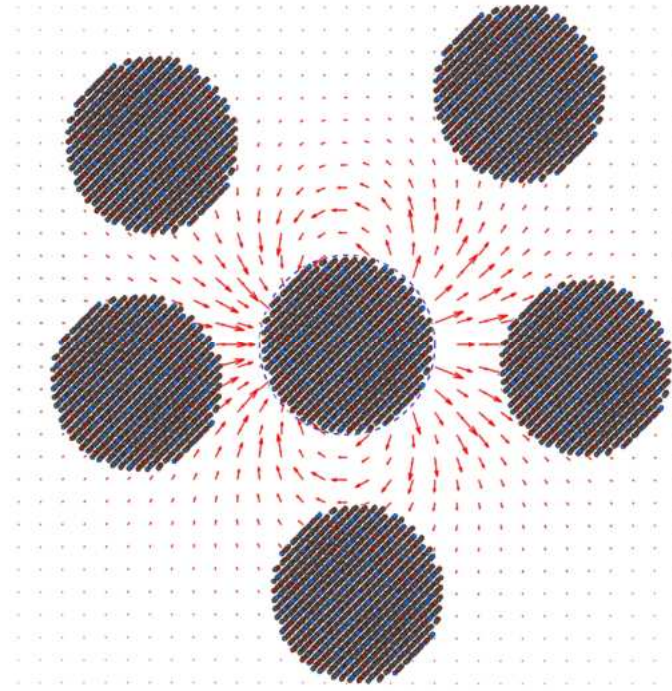
Để khảo sát rõ hơn ảnh hưởng của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực lên các hạt nano từ Fe_3O_4 , để tránh ảnh hưởng của nhiệt độ ta loại bỏ các tác động nhiệt lên hệ hạt nano từ Fe_3O_4 bằng cách mô phỏng đường cong từ hóa của mẫu tại nhiệt độ tuyệt đối đối (0 K) (hình 3.23). Kết quả thu được hoàn toàn trái 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).



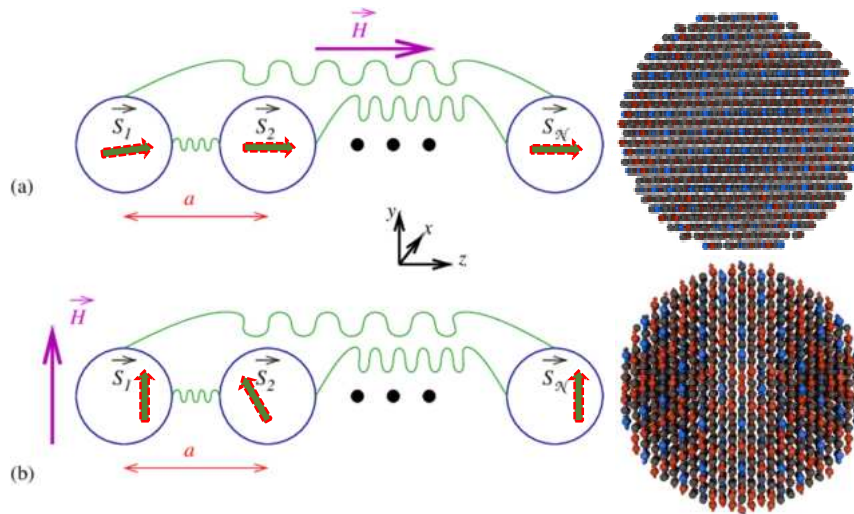
Hình 3.23. Đường cong từ hóa của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ mô phỏng tại 0 K.

Nguyên nhân là do khi không có sự hiện diện của các tác động nhiệt, năng lượng chủ yếu để các hạt nano từ vượt qua rào thế dị hướng là năng lượng Zeeman (có được do tác động của từ trường ngoài), khi có mặt các tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt Fe_3O_4 (hình 3.24), trường lưỡng cực H_{dipole} hợp với trường ngoài hình thành trường hiệu dụng H_{eff} , điều này góp phần làm cho các spin từ của hạt có

xu hướng định hướng song song với nhau dễ dàng hơn, tức là có sự tác động dây chuyền giữa spin từ của các hạt, kết quả là M_s của hệ tăng (hình 3.25).



Hình 3.24. Mô hình trường lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt Fe_3O_4 tác động lên hạt ở trung tâm.



Hình 3.25. Trường lưỡng cực tác động lên các hạt Fe_3O_4 khi có mặt từ trường ngoài, trục dễ của các hạt (easy axis) trùng với phương Oz

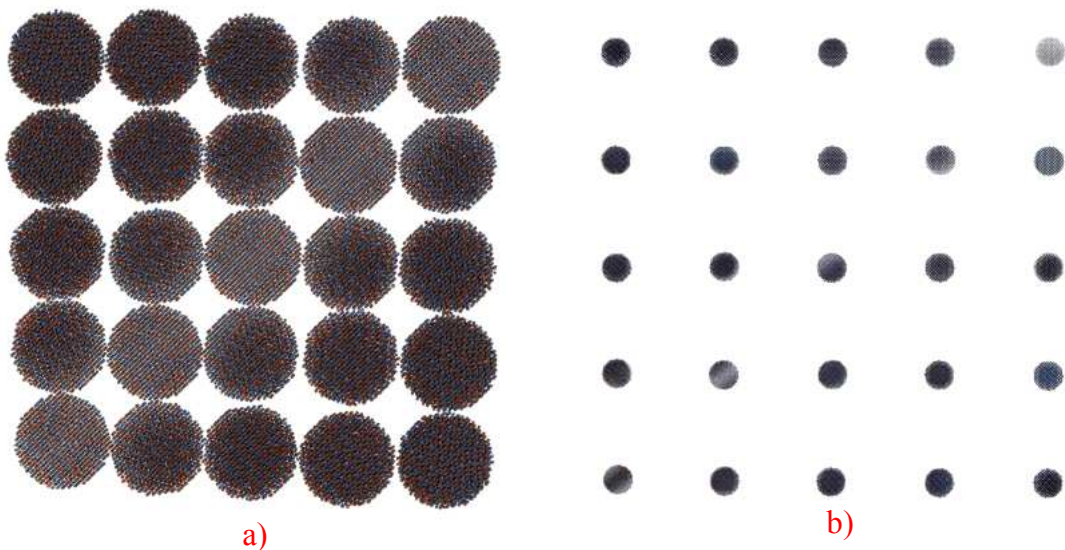
(a) Trường ngoài song song với trục dễ

(b) Trường ngoài vuông góc với trục dễ.

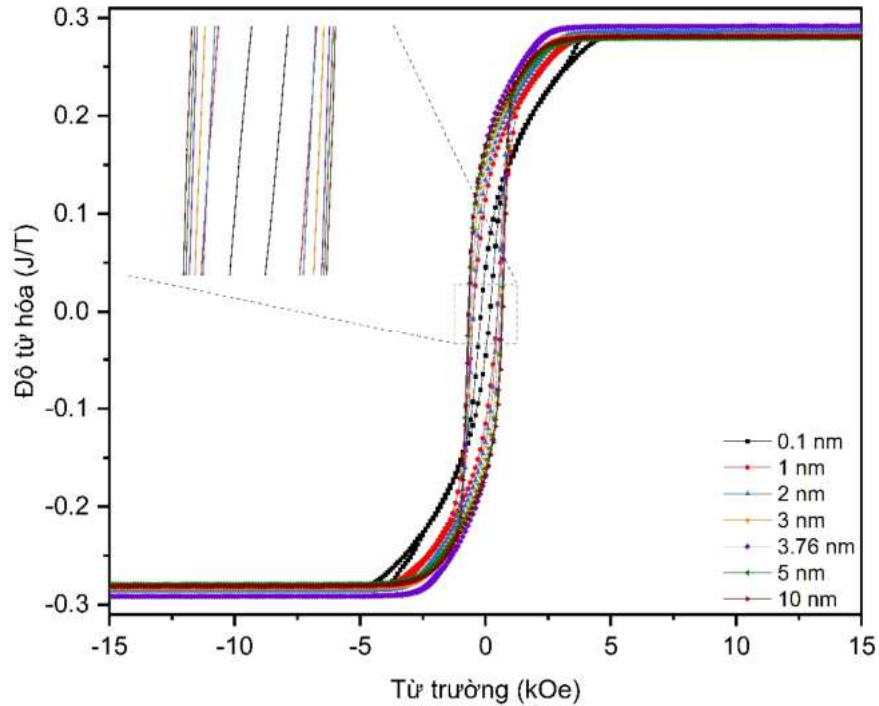
Hay nói cách khác điều này góp thêm một phần vào năng lượng Zeeman và làm cho các hạt vượt qua rào thế dị hướng dễ dàng hơn (lực kháng từ H_c giảm), đồng thời cũng làm cho hành vi động học (chuyển động tuế sai tắt dần theo trường ngoài – phương trình LLG) của toàn bộ spin của hệ hạt trở nên nhất quán hơn, kết quả là hạt đạt bão hòa nhanh hơn so với khi không có mặt tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (Dipole OFF).

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

Như ta đã biết, cường độ của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt Fe_3O_4 trần đơn phân tán có liên quan đến khoảng cách giữa các hạt, một số nghiên cứu về vấn đề này đã được báo cáo [144-146]. Đối với các hạt nano từ phân bố bên trong ma trận polymer vẫn chưa được nghiên cứu do tính chất phức tạp. Thêm vào đó như các kết quả thực nghiệm được trình bày ở trên đã cho thấy khoảng cách giữa các hạt Fe_3O_4 bên trong vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ là không lớn, tuy nhiên, khoảng cách được xét trong các nghiên cứu trước đó khá lớn (120-300 nm) [145]. Do đó, để khảo sát chi tiết sự tương quan giữa tương tác lưỡng cực-lưỡng cực và tính chất từ tính cùng khoảng cách giữa các hạt Fe_3O_4 bên trong vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$, tác giả thực hiện mô phỏng đường cong từ hóa của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ ở 0 K với khoảng cách giữa các hạt Fe_3O_4 được thay đổi từ 0.1 nm (rất sát nhau nhưng vẫn đảm bảo không trùng lên nhau – thỏa mãn được nguyên lý loại trừ Pauli) cho đến 10 nm (hình 3.26).



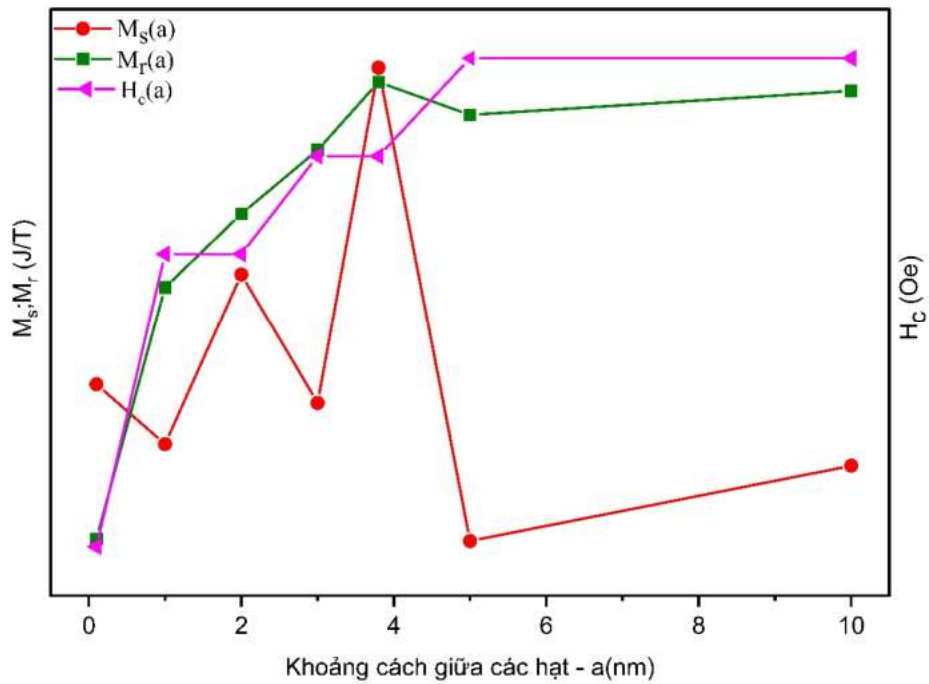
Hình 3.26. Các hạt Fe_3O_4 trong vi cầu với khoảng cách giữa các hạt khác nhau
(a) Khoảng cách 0.1 nm; (b) Khoảng cách 10 nm.



Hình 3.27. Đường cong từ hóa của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại nhiệt độ tuyệt đối, có mặt tương tác lưỡng cực-lưỡng cực với khoảng cách khác nhau giữa các hạt.

Như hình 3.27 biểu thị đường cong từ hóa của các hạt nano từ Fe_3O_4 tại nhiệt độ tuyệt đối (0 K) với khoảng cách giữa các hạt thay đổi từ 0.1 – 10 nm. Ta quan sát thấy khi tăng khoảng cách giữa các hạt Fe_3O_4 trong vi cầu từ 0.1 nm đến 3.76 nm (kích thước thực của hạt nano từ Fe_3O_4), độ từ hóa bão hòa của hệ tăng đồng thời lực kháng từ và độ từ dư cũng tăng. Tiếp tục tăng khoảng cách giữa các hạt Fe_3O_4 từ 3.76 nm đến 10 nm, ta nhận thấy lực kháng từ và độ từ dư tiếp tục tăng nhưng mật độ từ hóa bão hòa lại giảm (hình 3.28). Hiện tượng này có thể được giải thích như sau: Ở đây, quan sát thấy sự thăng giáng của giá trị M_s theo khoảng cách giữa các hạt nano từ bên trong vi cầu, nguyên nhân là do từ độ bão hòa được định nghĩa là tổng mô-men từ khi trường ngoài đạt bão hòa trên một đơn vị thể tích $M_s = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum m / \Delta V$. Rõ ràng là khi khoảng cách liên hạt càng tăng (tức ΔV giảm) thì M_s sẽ có xu hướng giảm, tuy nhiên tại giá trị $a=2$ và $a=3.76$ có sự ngoại lệ (M_s lại tăng). Nguyên nhân là khi các hạt trong hệ kết tụ rất gần nhau (nhỏ hơn kích thước của chính nó, cụ thể ở đây là 3.76 nm) ngoài tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt, lúc này còn xảy ra các tương tác trao đổi giữa các spin ở bề mặt của hạt với các hạt lân cận [147], điều

này làm cho một số spin từ phân bố tại bề mặt có xu hướng không còn thẳng hàng hoàn toàn với các spin còn lại của hạt, càng gần nhau thì tương tác trao đổi càng mạnh, kết quả là độ từ hóa bão hòa giảm. Hiện tượng này cũng được gọi là tính chất phục hồi cộng hưởng từ (magnetic resonance relaxation properties), nó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả tương phản trong ứng dụng chụp ảnh cộng hưởng từ (MRI) được báo cáo bởi Dan Wang và cộng sự [148].



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

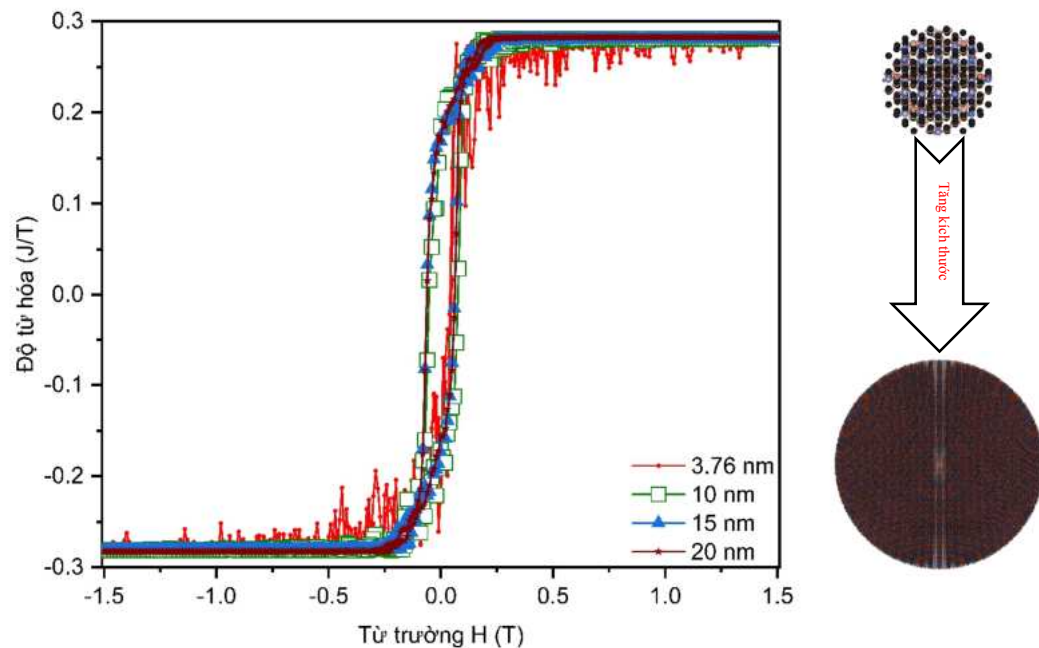
Qua hình 3.28, ta có thể đưa ra nhận định về khoảng cách tối ưu giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 để đảm bảo hiệu suất cho mỗi ứng dụng riêng biệt. Cụ thể, điều kiện tối ưu này rất có ý nghĩa đối với các ứng dụng y sinh yêu cầu độ từ hóa bão hòa (M_s) lớn nhưng cần H_c nhỏ như phân phối thuốc hướng đích, lúc này khoảng cách tối ưu là 3.76 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.

Bằng việc xây dựng một mô hình, ta có thể đưa thông số khoảng cách liên hạt này về bài toán khảo sát mật độ hạt (tỉ số nén về không gian) qua đó liên hệ với tỉ lệ phần trăm khối lượng giữa Fe_3O_4 và vật liệu nền PGMA để tiên nghiệm các điều kiện

tối ưu cho thực nghiệm chế tạo vật liệu. Tuy nhiên cần phải sử dụng lý thuyết trường trung bình tương đối phức tạp, đã được báo cáo và thảo luận bởi tác giả F. H. Sánchez và cộng sự [149]. Mặt khác, điều này lại vượt ra khỏi trọng tâm nghiên cứu của luận án, do đó đi sâu vào hướng nghiên cứu này có thể được thực hiện ở một thời điểm khác với sự mở rộng hướng nghiên cứu của luận án mà không được trình bày chi tiết trong khuôn khổ luận án này.

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

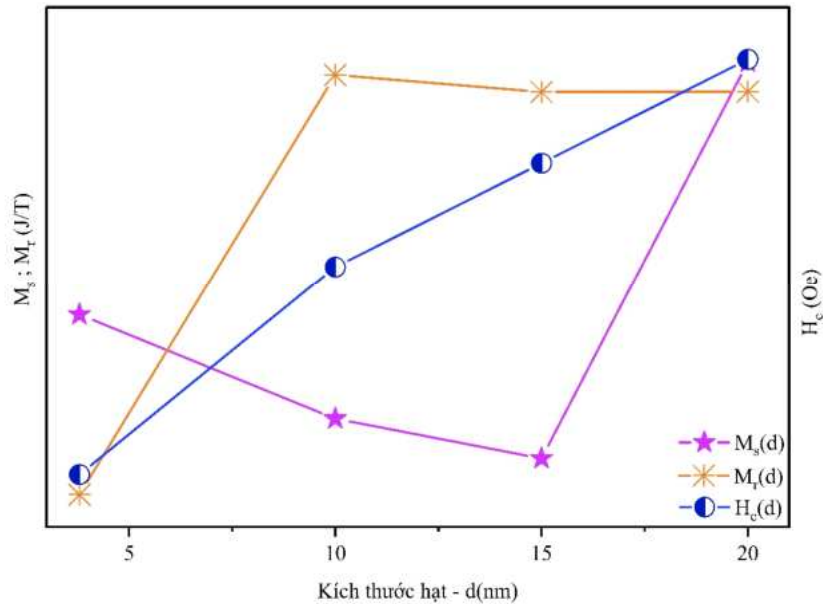
Như đã thảo luận trước đó, tính chất từ của vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ sẽ phụ thuộc hoàn toàn vào tính chất từ của hạt nano từ Fe_3O_4 , mà tính chất từ của các hạt Fe_3O_4 lại phụ thuộc mạnh vào kích thước hạt. Do đó, để khảo sát rõ hơn về sự ảnh hưởng của kích thước hạt Fe_3O_4 lên tính chất từ của vi cầu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, ta thực hiện mô phỏng đường cong từ hóa của các hạt Fe_3O_4 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).



Hình 3.29. Đường cong từ hóa của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ với các kích thước hạt Fe_3O_4 khác nhau (tại 300 K).

Quan sát hình 3.29, ta nhận thấy khi kích thước hạt tăng lên từ 3.76 – 15 nm, độ từ hóa bão hòa trước tiên giảm, đồng thời độ từ dư M_r và lực kháng từ H_c tăng.

Đơn giản rằng, khi kích thước hạt tăng lên sẽ dẫn đến số lượng spin từ cũng tăng theo, năng lượng hệ tăng theo đồng thời dẫn đến có khả năng hình thành nhiều hơn một đô-men (đa đô-men). Để đảm bảo cực tiểu hóa năng lượng, hạt lúc này sẽ hình thành các vách đô-men để phân tán năng lượng tự do vào các vách, đây chính là nguyên nhân làm tăng độ trễ trong sự quay của hệ spin từ hướng theo từ trường ngoài, do đó dẫn đến độ từ dư tăng và lực kháng từ tăng, đồng thời làm cho các spin từ không hoàn toàn thẳng hàng với nhau dẫn đến độ từ hóa bão hòa giảm. Một lần nữa, ta có thể kết luận rằng tính chất từ của hệ vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ phụ thuộc mạnh mẽ vào kích thước của các hạt nano từ Fe_3O_4 được phân bố bên trong. Các kết luận tương tự cũng được báo cáo bởi các nhóm tác giả Qing Li và cộng sự [117], Anhalt M [150].



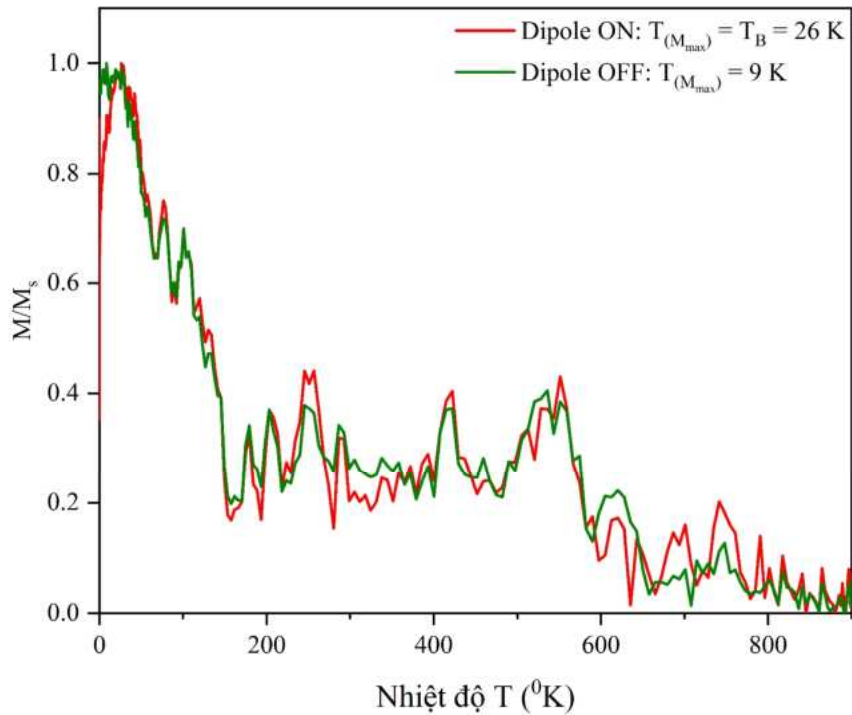
Hình 3.30. Sự phụ thuộc của tính chất từ vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ vào kích thước hạt nano từ Fe_3O_4 bên trong vi cầu.

Từ hình 3.30, ta có thể đưa ra một tiên nghiệm cho thực nghiệm: đối với vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, 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

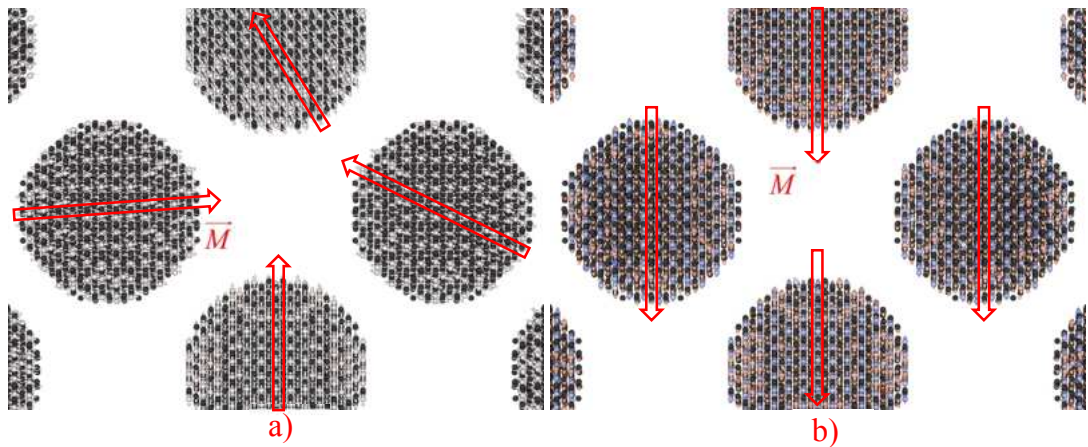
Hình 3.31 biểu thị kết quả mô phỏng đường cong từ hóa Zero-Field-Cooled (ZFC) (Không có mặt từ trường ngoài) của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ với sự có mặt (Dipole ON) và không có mặt (Dipole OFF) của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. Có thể quan sát thấy hành vi động học từ tính của vật liệu ở cả 2 trường hợp 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.

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 $\bar{M} \sim 0$), 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.

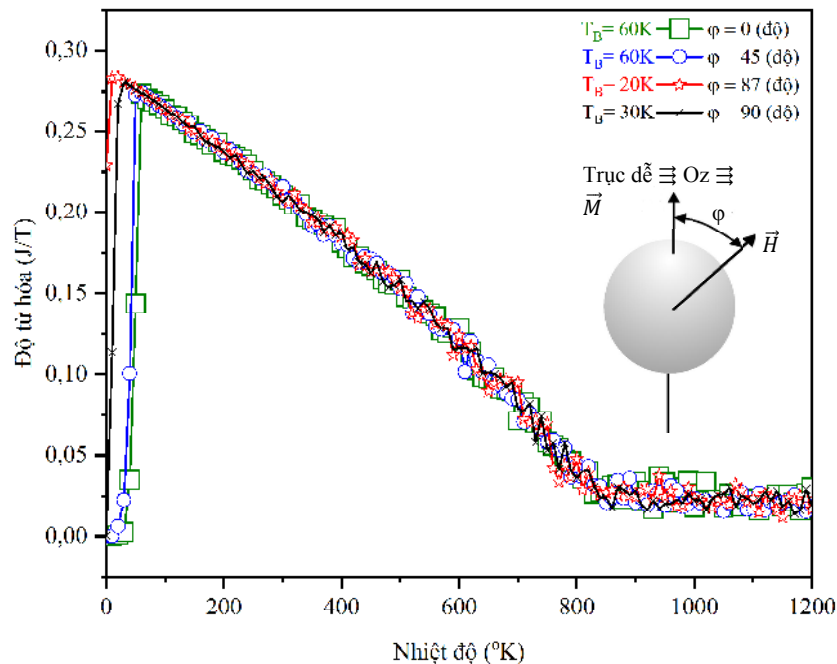


Hình 3.32. Snapshot cấu hình spin từ trong mô phỏng đường cong ZFC với sự tồn tại của tương tác lưỡng cực-lưỡng cực: (a) Tại 0 K; (b) Tại T_B .

Từ các luận điểm vừa thảo luận, có thể chứng minh rằng tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt nano từ Fe_3O_4 không chỉ là nguyên nhân gây ra hiện tượng spin-glass-like mà còn là tác nhân gây ra hành vi động học “mở khóa” của chúng - nguồn gốc của nhiệt độ khóa (T_B). Vargas và cộng sự [154] cũng đã đề cập sơ bộ đến vấn đề này trong quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ hạt lên nhiệt độ khóa, kết luận rằng nồng độ hạt ảnh hưởng trực tiếp đến nhiệt độ khóa (T_B) nhưng chưa chứng minh được nguồn gốc của nhiệt độ khóa. Kết quả thu được ở đây phù hợp tốt

với những luận điểm được đưa ra bởi Vargas và cộng sự, rõ ràng là tương tác lưỡng cực phụ thuộc vào khoảng cách giữa các hạt nano từ, khi thay đổi nồng độ hạt do nguồn gốc gây ra nhiệt độ khóa là trường lưỡng cực (H_{dip}) nên sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến nhiệt độ khóa.

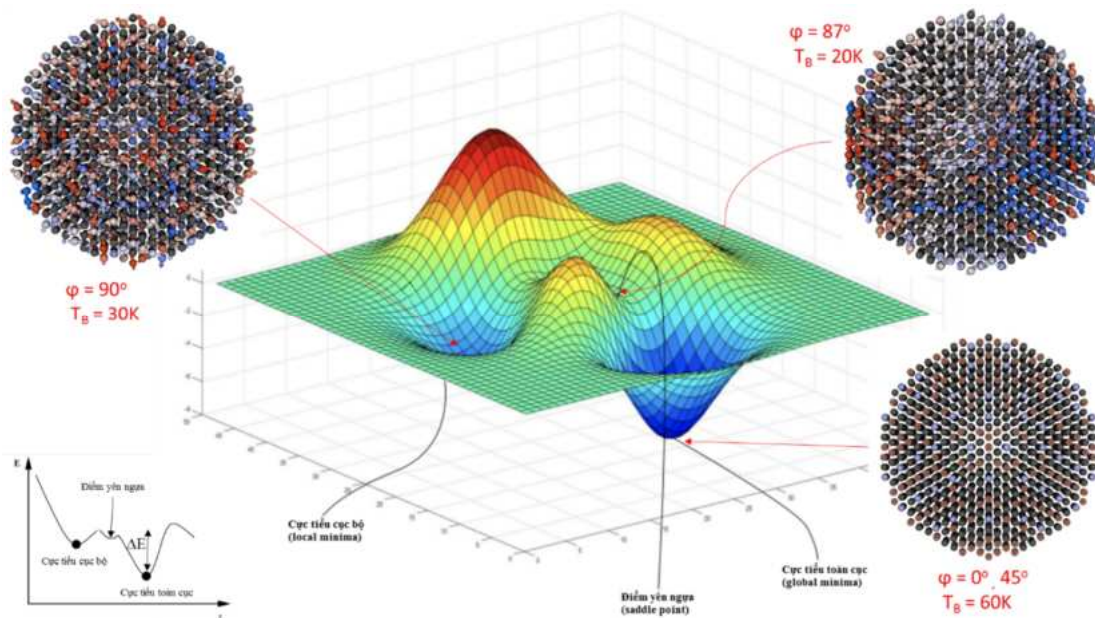
Bên cạnh đó, nhằm khảo sát một cách chi tiết về nhiệt độ khóa (T_B) của các vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$, ta thực hiện mô phỏng đường cong từ hóa ZFC bằng phương pháp Monte Carlo có ràng buộc (Constrained Monte Carlo) [155] (ở đây ta ràng buộc và giả sử điều kiện trục dễ trùng với hướng của trường ngoài và trục Oz của hệ tọa độ Oxyz) tại các góc phương vị φ (khi đo ZFC, khi nhiệt độ về 0 K chỉ còn tồn tại năng lượng dị hướng, véc-tơ mô-men từ trùng với trục dễ ($\theta = 0$), φ là góc hợp bởi mô-men từ và trường ngoài, do đó lúc này φ cũng chính là góc hợp bởi trường ngoài và trục dị hướng dễ - easy axis) khác nhau với bước thay đổi nhiệt độ (increment) rất chậm (1K) (Hình 3.33). Mục đích là để đảm bảo thời gian đo đặc (T_N) lớn hơn thời gian phục hồi nhiệt để đảm bảo các quá trình phục hồi nhiệt xảy ra hoàn toàn (định luật Neel-Arrhenius), từ đó loại bỏ ảnh hưởng của tần số quét (sweep rate) lên kết quả thu được. Ảnh hưởng của tần số quét lên việc đo ZFC đã được báo cáo bởi tác giả Maji BI và cộng sự [156] cho vật liệu từ khác (Nd_5Ge_3).



Hình 3.33. Đường cong từ hóa ZFC của vi cầu $Fe_3O_4/PGMA$ tại các góc phương vị φ khác nhau.

Quan sát hình 3.33, ta thấy rằng 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.

Để giải thích điều này, ta xem xét giản đồ năng lượng của hạt (hình 3.34), do cấu trúc vùng năng lượng không chỉ tồn tại các cực tiểu toàn cục (global minima) mà còn tồn tại các cực tiểu địa phương/cục bộ (local minima) và các điểm yên ngựa (saddle point), khi làm lạnh mẫu từ nhiệt độ phòng về 0 K nhằm thu được đường cong ZFC, với góc $\varphi \sim 90^\circ$ (Tương ứng với spin từ đang hướng theo trục dị hướng khó – hard axis) các hạt định xứ tại cực tiểu cục bộ và điểm yên ngựa, hay nói cách khác trong cấu hình spin của hạt các spin từ chưa hoàn toàn song song và thẳng hàng nhau (hình 3.34) do đó tổng từ độ sẽ khác 0 (quan sát thấy rõ trên hình 3.33).



Hình 3.34. Giản đồ năng lượng (2D và 3D) của hạt Fe₃O₄ trong quá trình đo đường cong từ hóa Zero-Field-Cool.

Nên khi bắt đầu tăng nhiệt độ rất chậm, quá trình phục hồi nhiệt (thermal relaxation) xảy ra, thì năng lượng nhiệt để các hạt mở khóa (unblocking) sẽ thấp hơn, do đó T_B sẽ thấp hơn so với các trường hợp còn lại. Với trường hợp $\varphi = 0$ và 45° , các hạt lúc này định xứ hoàn toàn ở đáy cực tiểu toàn cục, tại 0 K các spin từ của hạt hoàn toàn bị “đông cứng” (frozen), các mô-men từ trở nên hoàn toàn song song và phản

song song, dẫn đến từ độ tổng bằng 0 (hình 3.34). Khi nhiệt độ tăng lên, do nằm ở đáy cực tiểu, các hạt cần nhận một năng lượng lớn hơn để có thể vượt qua rào thế năng lượng do đó T_B sẽ lớn hơn so với trường hợp $\varphi \sim 90^\circ$. Từ đó ta có thể đưa ra kết luận rằng độ lớn của nhiệt độ khóa (T_B) phụ thuộc vào góc phương vị φ .

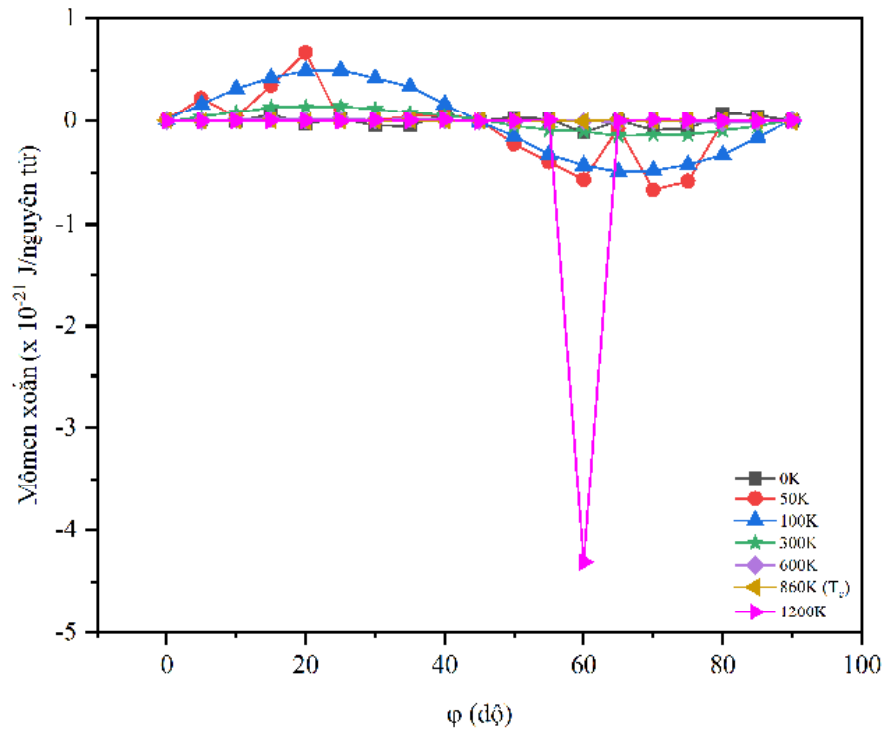
Liên hệ với đo đạc thực nghiệm, kết luận này có một ý nghĩa quan trọng nhất định. Đó là tùy thuộc vào phương từ trường ngoài được chọn ban đầu hoặc vị trí đặt mẫu/phân bố hướng trục dễ của hạt nano từ trước khi đo đạc, thì giá trị T_B thu được sẽ có một sự khác biệt nhất định. Nhận định này gần đây cũng vừa được báo cáo bởi tác giả Joshi và cộng sự [157] nhưng xét cho vật liệu phản sắt từ $Fe_{0.6}Zn_{0.4}F_2$, 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 để 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

Để khảo sát mô-men xoắn của hệ vật liệu nhằm hướng đến các ứng dụng vi lưu và lab-on-chip, ta thực hiện khảo sát mô-men xoắn của vi cầu Fe_3O_4 /PGMA tại các nhiệt độ khác nhau (từ 0-1200 K) và các góc phương vị φ khác nhau (từ 0- 90°) (hình 3.35).

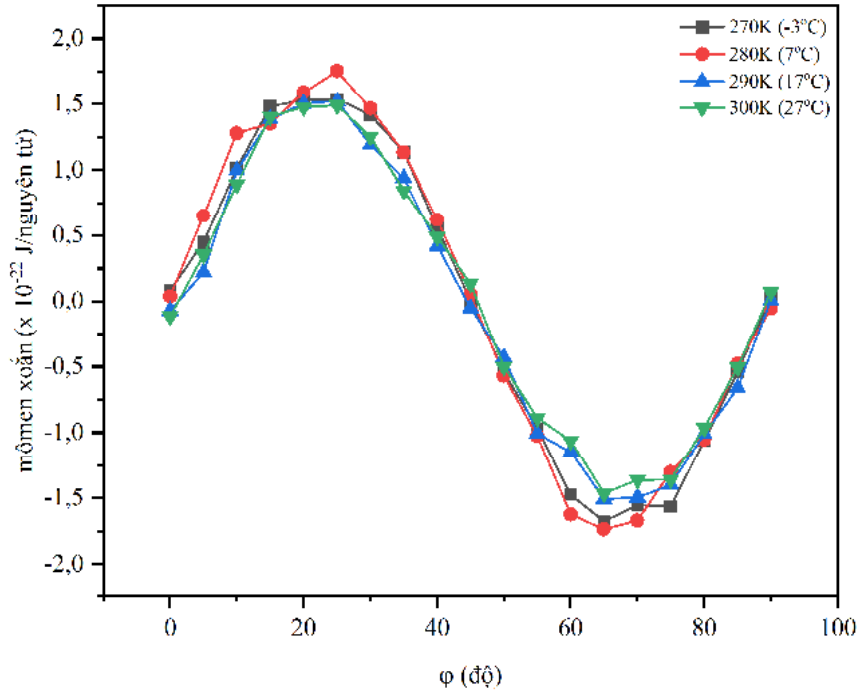
Quan sát hình 3.35, ta thấy rằng khi tăng nhiệt độ từ 0-100 K, giá trị mô-men xoắn (~ 0 ở 0 K) tăng theo nhiệt độ, tuy nhiên khi tiếp tục tăng nhiệt độ từ 100 K đến nhiệt độ phòng 300 K và tiếp tục đến nhiệt độ Curie $T_c = 860$ K thì mô-men xoắn giảm theo nhiệt độ đến ~ 0 , tuy nhiên khi nhiệt độ rất lớn (1200 K) vượt qua nhiệt độ Curie mô-men xoắn đạt cực đại rất lớn tại duy nhất góc $\varphi = 60^\circ$. Ở đây, nguyên nhân là do năng lượng nhiệt quá lớn, các mô-men từ dao động rất nhanh và thực hiện quá trình phục hồi (Néel relaxation) hầu như ngay lập tức, do đó mô-men xoắn tại các góc phương vị hầu như rất nhỏ (gần bằng 0), trong khi đó tại $\varphi = 60^\circ$ có thể ngoài hiện tượng Néel relaxation còn xảy ra hiện tượng Brownian relaxation (các hạt tự quay quanh trục của nó), nó tạo ra một rào thế cản trở sự phục hồi của mô-men từ trong khi các hạt vẫn tiếp tục nhận năng lượng nhiệt từ bên ngoài. Khi tích lũy đủ năng lượng nhiệt, mô-men từ vượt qua rào thế và tạo ra một mô-men xoắn có giá trị lớn hơn bình thường nhiều lần.



Hình 3.35. Mô-men xoắn của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tại các nhiệt độ khác nhau (từ 0 - 1200 K) và các góc phương vị φ khác nhau (từ 0-90°).

Với các ứng dụng y sinh thông thường, vùng nhiệt độ quan trọng là trong lân cận nhiệt độ phòng (300 K) để đảm bảo ngưỡng an toàn sinh học, ta tiếp tục khảo sát

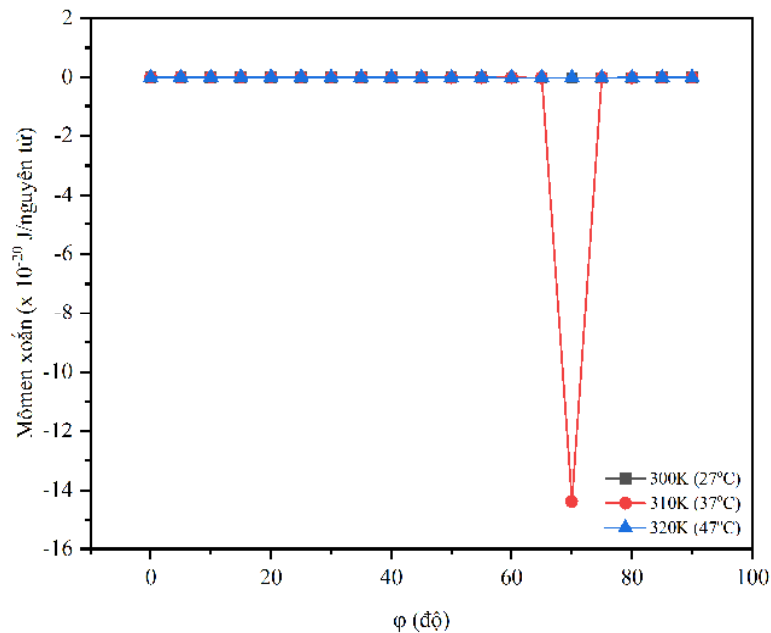
mô-men xoắn ở vùng lân cận nhiệt độ phòng (hình 3.36 và hình 3.37). Ta quan sát thấy mô-men xoắn đạt cực đại tại lần lượt 2 góc phương vị $\varphi = 65^\circ$ và 25° (hình 3.36). Điều này có ý nghĩa đối với các ứng dụng y sinh có sử dụng từ trường ngoài, như đã đề cập ở trên, mặc dù chúng ta không thể 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 3.36. Mô-men xoắn của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ ở vùng dưới lân cận nhiệt độ phòng (300 K).

Ở hình 3.37, 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), đây là một điểm dị thường cần lưu ý, ngoài ra một điều khá thú vị là giá trị này đúng bằng nhiệt độ cơ thể người ở trạng thái bình thường. Đây có thể là tính chất đặc biệt của vi cầu ở phương đo này và tại 310 K, cần thêm những nghiên cứu mở rộng để làm rõ hơn tính chất đặc biệt này. Từ giá trị thu được này, chúng ta một gợi ý tiên nghiệm rằng với các ứng dụng trong cơ thể người (in vivo), vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ sẽ đạt được mô-men xoắn cực đại tại đúng giá trị thân nhiệt bình thường.

Nhìn chung, việc khảo sát mô-men xoắn của các vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ có 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 phân 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].



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.

Tóm lại: Sử dụng các phương pháp mô phỏng máy tính cho phép chúng ta khảo sát chi tiết các thông số vi từ nội tại của vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ tổng hợp được với thông tin đầu vào là các thông số thực thu được từ thực nghiệm. Từ đó, các kết quả mô phỏng thu được có độ tin cậy cao và phù hợp với các kết quả báo cáo từ các học giả khác. Mặc dù bị cố định bên trong vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, nhưng các hạt nano từ Fe_3O_4 vẫn tồn tại tương tác lưỡng cực-lưỡng cực giữa các hạt để hình thành nên các cluster với các hình dạng khác nhau với kích thước khoảng 350 nm. Nếu không xuất hiện tình trạng kết tụ mạnh ngoài ý muốn tạo ra các dạng cluster hình cầu, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực có ảnh hưởng tích cực đến tính chất từ của vật liệu vi cầu, thể hiện thông qua sự phụ thuộc vào khoảng cách liên hạt (a) đã được thảo luận ở trên và giúp vật liệu ổn định trước các năng lượng kích thích nhiệt tại nhiệt độ phòng (300 K). Ngoài ra, từ các kết quả thu được từ mô phỏng máy tính, các luận điểm và tham chiếu đã được đưa ra để khẳng định vai trò của tương tác lưỡng cực, nó không chỉ là nguyên nhân gây nên hiện tượng spin-glass-like mà còn là nguồn gốc của nhiệt độ khóa (T_B). Từ vai trò đó, nó ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất từ của hệ vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ được tổng hợp trong luận án này nói riêng và các loại vật liệu từ khác nói chung, khi mật độ hạt thay đổi (khoảng cách giữa các hạt thay đổi) sẽ dẫn đến giá trị nhiệt độ khóa (T_B) bị thay đổi và ảnh hưởng đến hành vi động học từ tính của hệ hạt. Kết quả mô phỏng cũng đưa ra các tiên nghiệm cho thí nghiệm thực nghiệm/thực nghiệm lâm sàng đối với vật liệu vi cầu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$, cụ thể là nếu có thể kiểm soát khoảng cách liên hạt và kích thước các hạt nano từ Fe_3O_4 bên trong vi cầu bằng sự thay đổi một số điều kiện thí nghiệm phù hợp, kích thước và khoảng cách liên hạt tối ưu cho các ứng dụng y sinh trong cơ thể như phân phối thuốc hướng đích là $d = a = 3.76$ nm, cho ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ thì $d = 10 - 20$ nm và $a = 5$ nm. Ngoài ra, bằng việc kiểm soát phương từ trường ngoài, với các ứng dụng như vi lưu hoặc lab-on-chip, thang nhiệt độ phù hợp là từ (-3°C) đến 27°C , đảm bảo góc phương vị $\varphi = 65^\circ$ và 25° để mô-men xoắn đạt cực đại tối ưu. Cuối cùng, đối với ứng dụng phân phối thuốc hướng đích hoặc tăng thân nhiệt cục bộ, các tiên nghiệm được đưa ra lần lượt là nhiệt độ ban đầu $\sim 37^\circ\text{C}$, góc phương vị φ nên đảm bảo $= 60-70^\circ$ để vật liệu đạt mô-men xoắn cực đại, từ đó đạt được hiệu suất ứng dụng tốt nhất có thể.

Mặc dù đã được tham chiếu với kết quả báo cáo từ các học giả khác cũng như với thực nghiệm ban đầu, tuy nhiên các tiên nghiệm này cần một quy trình xác thực lại bằng các thí nghiệm thực nghiệm cũng như thực nghiệm lâm sàng từ các học giả khác trước khi tiếp tục thực hiện mô hình nghiên cứu này cho các vật liệu khác có cấu trúc tương tự.

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 $1.36 \pm 0.09 \mu\text{m}$. 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 $d = 3.76$ nm và $a = 5$ nm, cho ứng dụng tăng thân nhiệt cục bộ thì $d \sim 10 - 20$ nm và $a = 3.76$ 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.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

- [1] Nguyen Le Hoai Phuong and Nguyen Thanh Hoang, *Synthesis and characterization of $Fe_3O_4@Poly(\text{glycidyl methacrylate})$ 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.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Đức Nghĩa, *Polyme chức năng và vật liệu lai cấu trúc nano*, NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ Hà Nội, 2008.
- [2] Nguyễn Thanh Hoàng, *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite (SPION-QD) Fe_3O_4 -CdSe/CdS với lớp phủ Polymer đa chức năng và định hướng ứng dụng trong y-sinh học*, luận văn thạc sĩ, 2013, Hà Nội.
- [3] Fabrice Ofridam et al, *pH-sensitive polymers: Classification and some fine potential applications*, Journal Polymers for advanced technologies, Wiley publisher, 2021, 32 (4).
- [4] L. Palanikumar et al, *pH-responsive high stability polymeric nanoparticles for targeted delivery of anticancer therapeutics*, Journal communications biology, Nature publisher, 2020, 95 (3).
- [5] Kocak, Gökhan, Gökhan Solmaz, Cansel Tuncer, and Vural Bütün, *Modification of glycidyl methacrylate based block copolymers and their aqueous solution behaviours*, European Polymer Journal, 2019, 110, 364-377.
- [6] Qing-Lan Li, Wen-Xing Gu, Hui Gao and Ying-Wei Yang, *Self-assembly and applications of poly(glycidyl methacrylate)s and their derivatives*, Journal Chemistry communications, RSC publisher, 2014, 50 (87).
- [7] Zhao Z-B, Tai L, Zhang D-M, Jiang Y, *Facile fabrication of siloxane@poly(methylacrylic acid) core-shell microparticles with different functional groups*, J Nanopart Res, 2017, 19 (73).
- [8] Shiv Kumar Prajapatia, Ankit Jainb, Aakanchha Jainc, Sourabh Jainc, *Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery*, European Polymer Journal, 2019, 120, 109191.
- [9] Li Cheng, Jianpeng Wu, Hao Liang, Qipeng Yuan, *Preparation of Poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) and Amine Modified PGMA Adsorbents for Purification of Glucosinolates from Cruciferous Plants*, Molecules, 2020, 5(14), 3286.
- [10] Mingyu He, Chih-Chang Chu, *Dual Stimuli Responsive glycidyl methacrylate Chitosan-Quaternary Ammonium Hybrid Hydrogel and Its Bovine Serum Albumin Release*, journal of applied polymer science, 2013, 130 (5), 3736-3745.

- [11] Jeotikanta Mohapatra et al, *Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future*, Handbook of Magnetic Materials, Elsevier publisher, 2018.
- [12] Institute for Rock Magnetism, Department of Earth and Environmental Sciences – University of Minnesota. (12:30, 20/09/2020).
- [13] J. Osborn, *Demagnetizing factors of the general ellipsoid*, Physical Review, 1945, 14, h 8.
- [14] Sebastian Ament et al, *Solving the stochastic Landau-Lifshitz-Gilbert-Slonczewski equation for monodomain nanomagnets: A survey and analysis of numerical techniques*, Journal Computer Science, 2017.
- [15] Padma V. Devarajan, Sanyog Jain, *Targeted Drug Delivery: Concepts and Design*, Springer, 2015, ISSN 2192-6212.
- [16] Childress EM, Kleinstreuer C, Kennedy AS, *A new catheter for tumor-targeting with radioactive microspheres in representative hepatic artery systems—part II: solid tumortargeting in a patient-inspired hepatic artery system*, J Biomech Eng, 2012, 134 (5), 051005.
- [17] Kleinstreuer C et al, *A new catheter for tumor targeting with radioactive microspheres in representative hepatic artery systems. Part I: impact of catheter presence on local blood flow and microsphere delivery*, J Biomech Eng, 2012, 134 (5), 051004.
- [18] Mahato R, Tai W, Cheng K, *Prodrugs for improving tumor targetability and efficiency*, Adv Drug Deliv Rev, 2011, 63 (8), 659–670.
- [19] Torchilin VP, *Nanoparticulates as drug carriers*, Imperial college press, London, UK, 2006.
- [20] Munusamy Chamundeeswari, John Jeslin & Madan Lal Verma, *Nanocarriers for drug delivery applications*, Environmental Chemistry Letters – Springer publisher, 2019, 17, 849–865.
- [21] Preeti Kumari, Balaram Ghosh, Swati Biswas, *Nanocarriers for cancer-targeted drug delivery*, Journal of Drug Targeting, 2016, 24 (3), 179-191.
- [22] Eklund, John W., Steve Trifilio, and Mary F. Mulcahy. *Chemotherapy dosing in the setting of liver dysfunction*, Oncology (Williston Park, NY), 2005, 19 (8), 1057-63.

- [23] Jessica J. Tao, Kala Visvanathan, Antonio C. Wolff, *Long term side effects of adjuvant chemotherapy in patients with early breast cancer*, Journal The Breast, Elsevier publisher, 2015, 24 (2), S149-S153.
- [24] Nguyễn Văn Kinh, Nguyễn Tuấn Anh, *Sinh học phân tử ung thư áp dụng cho lâm sàng*, Nhà xuất bản Y học, 2015.
- [25] Sujit Kumar Debnath, Rohit Srivastav, *Drug Delivery with Carbon-Based Nanomaterials as Versatile Nanocarriers: Progress and Prospects*, 2021, 3 (1).
- [26] Veisheh O, Gunn JW, Zhang M, *Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging*, Adv Drug Deliv Rev, 2010, 62(3), 284–304.
- [27] Kempe M et al, *The use of magnetite nanoparticles for implant-assisted magnetic drug targeting in thrombolytic therapy*, Biomaterials, 2010, 31(36), 9499–9510.
- [28] Chorny M et al, *Endothelial delivery of antioxidant enzymes loaded into non-polymeric magnetic nanoparticles*, J Control Release, 2010, 146(1), 144–151.
- [29] Riegler J et al, *Targetted magnetic delivery and tracking of cells using a magnetic resonance imaging system*, Biomaterials, 2010, 31(20), 5366–5371.
- [30] Hua MY et al, *Magnetic-nanoparticle-modified paclitaxel for targeted therapy for prostate cancer*, Biomaterials, 2010, 31(28), 7355–7363.
- [31] Dilnawaz F et al, *Dual drug loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles for targeted cancer therapy*, Biomaterials, 2010, 31(13), 3694–3706.
- [32] Enriquez GG et al, *Formulation and evaluation of drug-loaded targeted magnetic microspheres for cancer therapy*, Int J Nanomedicine, 2013, 8, 1393–1402.
- [33] Hua MY et al, *Superhigh-magnetization nanocarrier as a doxorubicin delivery platform for magnetic targeting therapy*, Biomaterials, 2011, 32(34), 8999–9010.
- [34] Purushotham S, Ramanujan RV, *Thermoresponsive magnetic composite nanomaterials for multimodal cancer therapy*, Acta Biomater, 2010, 6(2), 502–510.
- [35] Dilnawaz F et al, *The transport of non-surfactant based paclitaxel loaded magnetic nanoparticles across the blood brain barrier in a rat model*, Biomaterials 2012, 33(10), 2936–2951.
- [36] Yang FY et al, *Focussed ultrasound and interleukin-4 receptor-targeted liposomal doxorubicin for enhanced targeted drug delivery and antitumor effect in glioblastoma multiforme*, J Control Release, 2012, 160(3), 652–658.

- [37] Nasrin Zohreh et al, *pH-triggered intracellular release of doxorubicin by a poly(glycidyl methacrylate)-based double-shell magnetic nanocarrier*, journal Materials Science & Engineering C, Elsevier publisher, 2021, 118, 111498.
- [38] Gao, S., Zheng, M., Ren, X., Tang, Y. and Liang, X. *Local hyperthermia in head and neck cancer: mechanism, application and advance*. Oncotarget, 2016, 7(35), p.57367.
- [39] Mahmoudi, K. and Hadjipanayis, C.G. *The application of magnetic nanoparticles for the treatment of brain tumors*. Frontiers in chemistry, 2014, 2, p.109.
- [40] Vallejo-Fernandez, G., Whear, O., Roca, A.G., Hussain, S., Timmis, J., Patel, V. and O'Grady, K. *Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(31), p.312001.
- [41] Gavilán, H., Simeonidis, K., Myrovali, E., Mazarío, E., Chubykalo-Fesenko, O., Chantrell, R., Balcells, L., Angelakeris, M., Morales, M.P. and Serantes, D. *How size, shape and assembly of magnetic nanoparticles give rise to different hyperthermia scenarios*. Nanoscale, 2021, 13(37), pp.15631-15646.
- [42] Rajan, A. and Sahu, N.K. *Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy*. Journal of Nanoparticle Research, 2020, 22(11), pp.1-25.
- [43] Moerland, C. P., L. J. Van IJzendoorn, and M. W. J. Prins, *Rotating magnetic particles for lab-on-chip applications—a comprehensive review*, Lab on a Chip, 2019, 19 (6), 919-933.
- [44] Jana Kucerova et al, *PEGylation of magnetic poly(glycidyl methacrylate) micro-particles for microfluidic bioassays*, Materials Science and Engineering C, Elsevier publisher, 2014, 40, 308-315.
- [45] Kim, H.M., Park, J.H., Jeong, D.H., Lee, H.Y. and Lee, S.K. *Real-time detection of prostate-specific antigens using a highly reliable fiber-optic localized surface plasmon resonance sensor combined with micro fluidic channel*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273, pp.891-898.
- [46] Gowers, S.A., Rogers, M.L., Booth, M.A., Leong, C.L., Samper, I.C., Phairatana, T., Jewell, S.L., Pahl, C., Strong, A.J. and Boutelle, M.G. *Clinical translation of microfluidic sensor devices: focus on calibration and analytical robustness*. Lab on a Chip, 2019, 19(15), pp.2537-2548.

- [47] Cavaniol, C., Cesar, W., Descroix, S. and Viovy, J.L. *Flowmetering for microfluidics*. Lab on a Chip, 2022, 22(19), pp.3603-3617.
- [48] Batista, E., Sousa, J.A., Cardoso, S. and Silvério, V. *Experimental testing for metrological traceability and accuracy of liquid microflows and microfluidics*. Flow Measurement and Instrumentation, 2020, 71, p.101691.
- [49] Van Reenen, A., Gutiérrez-Mejía, F., Van IJzendoorn, L.J. and Prins, M.W.J. *Torsion profiling of proteins using magnetic particles*. Biophysical journal, 2013, 104(5), pp.1073-1080.
- [50] Raj M K, Chakraborty S. *PDMS microfluidics: A mini review*. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(27), 48958.
- [51] Jiling Zhao et al, *Experimental and DFT studies on the selective adsorption of Pd(II) from wastewater by pyromellitic-functionalized poly(glycidyl methacrylate) microsphere*, Journal of molecular of liquids, Elsevier publisher, 2019, 112296.
- [52] Ahmed A. Galhoum et al, *A new route for manufacturing poly(aminophosphonic)- functionalized poly(glycidyl methacrylate)-magnetic nanocomposite - Application to uranium sorption from ore leachate*, Journal Environmental pollution, Elsevier Publisher, 2020, 264, 114797.
- [53] Sam Lemonick, *As DFT matures, will it become push button technology?*, Physical Chemistry, American Chemistry Society Publisher, 2019, 97 (35).
- [54] Félix Mouhat, François-Xavier Coudert, Marie-Laure Bocquet, *Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles*, Nature Communications, Nature publisher, 2020, 1566.
- [55] Abdul Rauf Abdul Manap, *Magnetic assessment of newly installed on board degaussing system*, Defence S and T Technical Bulletin, 2019, 11 (2).
- [56] Chih-Chuen Lin, Phani Motamarri and Vikram Gavini, *Tensor-structured algorithm for reduced-order scaling large-scale Kohn–Sham density functional theory calculations*, Journal Computational Materials, Nature publisher, 2021, 7 (50).
- [57] Dierk Raabe, *Computational materials science: the simulation of materials microstructures and properties*, Wiley-VCH Publisher, 1998, ISBN10 3527295410.
- [58] Seiichi Koshizuka, Kazuya Shibata, Masahiro Kondo, Takuya Matsunaga, *Chapter 4 - Boundary Conditions*, A Meshfree Particle Method for Fluid Dynamics, Elsevier publisher, 2018, 155-215.

- [59] Võ Văn Hoàng, *Mô phỏng trong vật lý*, NXB ĐHQG TP.HCM, 2016.
- [60] Madeleine Meyer and Vassilis Pontikis (editor), *Computer Simulation in Materials Science - Interatomic Potentials, Simulation Techniques and Applications, Chapter 2 – Potentials*, Springer Nature publisher, 1991, ISBN: 978-94-011-3546-7.
- [61] Evrim Banu Altıntas, Lokman Uzun, Adil Denizli, *Synthesis and characterization of monosize magnetic poly(glycidyl methacrylate) beads*, Journal China Particology, 2007, 5, 174–179.
- [62] Xiaoqing Dong et al, *Synthesis and characterization of multifunctional poly(glycidyl methacrylate) microspheres and their use in cell separation*, journal Analytical Biochemistry, Elsevier, 2010, 405 (2), 207-212.
- [63] Jana Koubkova et al, *Magnetic poly(glycidyl methacrylate) microspheres for protein capture*, Journal new biotechnology, Elsevier publisher, 2014, 31 (5).
- [64] https://en.wikipedia.org/wiki/Western_blot
- [65] Helena Hlídková et al, *Antifouling Peptide Dendrimer Surface of Monodisperse Magnetic Poly(glycidyl methacrylate) Microspheres*, Journal of Macromolecules, ACS publisher, 2017, 50 (4), 1302-1311
- [66] https://en.wikipedia.org/wiki/Bovine_serum_albumin.
- [67] Beata A Zasońska et al, *Monodisperse magnetic poly(glycidyl methacrylate) microspheres for isolation of autoantibodies with affinity for the 46 kDa form of unconventional Myo1C present in autoimmune patients*, 2018, 185 (5).
- [68] Chengrui Yuan, Jinhua Chen, Yu Jia, Dezhong Yin, *Preparation of polyglycidyl methacrylate microspheres and nanocomposite hydrogels crosslinked by hydrogen bonds*, Journal of Polymer Research, 2020, 27 (4).
- [69] Kanat Dukenbayev, Ilya V. Korolkov, Daria I. Tishkevich et al, *Fe₃O₄ Nanoparticles for Complex Targeted Delivery and Boron Neutron Capture Therapy*, Nanomaterials, 2019, 9, 494.
- [70] A. van Reenen, A. M. de Jong, J. M. J. den Toonder, and M. W. J. Prins, *Integrated lab-on-chip biosensing systems based on magnetic particle actuation - a comprehensive review*, Journal Lab Chip, 2014, 14, 1966–1986.
- [71] D. R. Baselt, G. U. Lee, M. Natesan, S. W. Metzger, P. E. Sheehan, and R. J. Colton, *A biosensor based on magnetoresistance technology*, Journal Biosensors and Bioelectronics, 1998, 13, 731–739.

- [72] Ahmed Munaz, Muhammad J. A. Shiddiky, and Nam-Trung Nguyen, *Recent advances and current challenges in magnetophoresis based micro magnetofluidics*, *Biomicrofluidics journal*, AIP publisher, 2018, 12.
- [73] Jonathan M. Millican et al, *Synthesis and characterisation of a mussel-inspired hydrogel film coating for biosensors*, *European Polymer Journal*, 2021, 153, 110503.
- [74] Sunil N. Botewad et al, *Urea biosensors: A comprehensive review*”, *Biotechnology and applied biochemistry journal*, 2021, 10.1002, 2168.
- [75] E. Czerlinsky, *Ann. Phys.*, 1932, 405, 80-100.
- [76] R. Becker and W. Doring, *Ferromagnetismus*, Springer, 1939, Berlin, 176.
- [77] W.F. Brown, *Theory of the approach to magnetic saturation*, *Phys. Rev*, 1940, 58, 736e743.
- [78] H. Hauser, D.C. Jilesb, Y. Melikhovb, L. Lib, R. Gro¨ ssingera, *An approach to modeling the dependence of magnetization on magnetic field in the high field regime*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 300, 273–283.
- [79] Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, 1997, Oxford, England.
- [80] Z. Nemati, S.M. Salili, J. Alonso et al, *Superparamagnetic iron oxide nanodiscs for hyperthermia therapy: Does size matter?*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 714, 709-714.
- [81] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky et al, *Superparamagnetism, Other Magnetic Features in Granular Materials: a Review on Ideal and Real Systems*, *J. Nanosci. Nanotechnol*, 2008, Vol 8, 2836e2857.
- [82] Jost Heintzenberg, *Properties of the Log-Normal Particle Size Distribution*, *Aerosol Science and Technology*, 1994, 21, 46-48, DOI: 10.1080/ 02786829408959695.
- [83] Daniel Henrard, Quoc Lam Vuong, Sébastien Delangre et al, *Monitoring of Superparamagnetic Particle Sizes in the Langevin Law Regime*, *Journal of Nanomaterials*, 2019, 6409210.
- [84] R.W. Chantrell, J. Popplewell and S.W. Charles, *Measurement of particle size distribution parameters in ferrofluids*, 1978, *IEEE Trans. Magn.* 14, 975.
- [85] Dirk P. Kroese, Thomas Taimre, Zdravko I. Botev, *Handbook of Monte Carlo Methods*, Wiley Publisher, 2011.

- [86] Tường Thị Thu Hương - Đặng Hồng Ngọc Quý - Nguyễn Duy Quang - Trần Tuấn Anh - Hoàng Minh Vũ, *Nghiên cứu và phát thử nghiệm hệ đo tán xạ Neutron trên kênh ngang số 4, lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt*, International Nuclear Information System (INIS), 2019.
- [87] Chettiannan Ravikumar, Santosh Kumar, Rajdip Bandyopadhyaya, *Aggregation of dextran coated magnetic nanoparticles in aqueous medium: Experiments and Monte Carlo simulation*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier publisher, 2012, 403, 1-6.
- [88] P. Bender et al, *Dipolar-coupled moment correlations in clusters of magnetic nanoparticles*, Physical Review B, APS publisher, 2018, 98, 224420.
- [89] https://en.wikipedia.org/wiki/DLVO_theory.
- [90] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (Elsevier), 2011.
- [91] Bertrand Faure, German Salazar-Alvarez, Lennart Bergström, *Hamaker constants of iron oxide nanoparticles*, Langmuir, ACS publisher, 2011, 27(14), 8659–8664.
- [92] Andersson RL, Cabedo L, Hedenqvist MS, Olsson RT, Ström V. *Superparamagnetic [sic] nanofibers by electrospinning*. RSC advances, 2016, 6(26), 21413-21422.
- [93] Jana Kucerova et al, *PEGylation of magnetic poly(glycidyl methacrylate) microparticles for microfluidic bioassays*, Materials Science and Engineering C, Elsevier publisher, 2014, 40, 308-315.
- [94] Olle Eriksson, Anders Bergman, Lars Bergqvist, Johan Hellsvik, *Atomistic Spin Dynamics Foundations and Applications*” book, Oxford university press, 2017, England.
- [95] Qihua Gong, Min Yi, Richard F. L. Evans, Bai-Xiang Xu, and Oliver Gutfleisch, *Calculating temperature-dependent properties of Nd₂Fe₁₄B permanent magnets by atomistic spin model simulations*, Physical review B, APS publisher, 2019, 99 (21).
- [96] N Kovachki et al, *Multiscale modeling of materials: Computing, data science, uncertainty and goal-oriented optimization*, preprint, 2021, ID arXiv:2104.05918.

- [97] Grace C.Y. Peng et al, *Multiscale Modeling Meets Machine Learning: What Can We Learn?*, Journal Archives of Computational Methods in Engineering, Springer publisher, 2021, 28, 1017-1037.
- [98] R F L Evans et al, *Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials*, Journal of Physics: Condensed Matter, IOP publisher, 2014, 26 (10).
- [103] Rosensweig, R. E, *Heating Magnetic Fluid with Alternating Magnetic Field*, J. Magn. Mater. 2002, 252, 370–374.
- [100] M. Hickey and J. Moodena, *Origin of intrinsic Gilbert damping*, Physical Review Letters, 2009, 102, 137601.
- [101] Krašovec, B. and Filipčič, A. *Enhancing the grid with cloud computing*. Journal of Grid Computing, 2019, 17(1), pp.119-135.
- [102] Wu, Z., Sun, J., Zhang, Y., Wei, Z. and Chanussot, J. *Recent developments in parallel and distributed computing for remotely sensed big data processing*. Proceedings of the IEEE, 2021, 109(8), pp.1282-1305.
- [103] Afzal, S., Khan, R., Zeb, T., Ali, S., Khan, G. and Hussain, A. *Structural, optical, dielectric and magnetic properties of PVP coated magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(23), pp.20040-20050.
- [104] Morales, M.D.P., Veintemillas-Verdaguer, S., Montero, M.I., Serna, C.J., Roig, A., Casas, L., Martinez, B. and Sandiumenge, F., 1999. Surface and internal spin canting in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 11(11), pp.3058-3064.
- [105] Jabir, M.S., Nayef, U.M. and Kadhim, W.K.A., 2019. Polyethylene glycol-functionalized magnetic (Fe₃O₄) nanoparticles: A novel DNA-mediated antibacterial agent. *Nano Biomed. Eng*, 11(1), pp.18-27.
- [106] Souli, L., Lahrech, M.B., Djemoui, A. and Beladel, B. *Synthesis, characterization and swelling study of PGMA hydrogel based on Poly (glycidyl methacrylate)*. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2018, 10(3), pp.346-356.
- [107] Nalbandian, L., Patrikiadou, E., Zaspalis, V., Patrikidou, A., Hatzidaki, E. and N Papandreou, C., 2016. Magnetic nanoparticles in medical diagnostic applications: synthesis, characterization and proteins conjugation. *Current Nanoscience*, 12(4), pp.455-468.

- [108] Jana Koubkova, Petr Müller, Helena Hlídková et al, *Magnetic poly(glycidyl methacrylate) microspheres for protein capture*, *New Biotechnology*, 2014, 31 (5), 482-491.
- [109] Pengfei, L., Liangrong, Y., Xiuqiong, H., Juan, W.A.N.G., Peng, K.O.N.G., Huifang, X. and Huizhou, L.I.U., 2012. Synthesis of PGMA microspheres with amino groups for high-capacity adsorption of Cr (VI) by cerium initiated graft polymerization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(1), pp.95-104.
- [110] Gauthier, M.A. and Klok, H.A., 2008. Peptide/protein-polymer conjugates: synthetic strategies and design concepts. *Chemical Communications*, (23), pp.2591-2611.
- [111] Gutiérrez, Lucía, Leonor De la Cueva, María Moros, Eva Mazarío, Sara De Bernardo, Jesús M. De la Fuente, M. Puerto Morales, and Gorca Salas. "Aggregation effects on the magnetic properties of iron oxide colloids." *Nanotechnology*, **30** (2019) 112001.
- [112] Branquinho, Luis C., Marcus S. Carrião, Anderson S. Costa, Nicholas Zufelato, Marcelo H. Sousa, Ronei Miotto, Robert Ivkov, and Andris F. Bakuzis. "Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia." *Scientific reports*, **3** (2013) 1.
- [113] Dubreuil, J., and J. S. Bobowski. "*Ferromagnetic resonance in the complex permeability of an Fe₃O₄-based ferrofluid at radio and microwave frequencies.*" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **489** (2019) 165387.
- [114] Vakula, A. S., A. G. Belous, T. V. Kalmykova, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and S. I. Tarapov. "*Ferromagnetic resonance in the complex of Fe₃O₄ nanoparticles with organic compounds.*" *Telecommunications and Radio Engineering*, **77** (2018) 257.
- [115] K. Nishioa, M. Ikedaa, N. Gokonb et al, *Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications*, *J Mag and Mag Mat*, 2007, 310, 2408–2410.
- [116] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, second ed., IEEE Press, 2009, New York.

- [117] Qing Li, Christina W. Kartikowati et al, *Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles*, Scientific Reports, 2017, 7, 9894.
- [118] Davide Peddis, Federica Orru, Andrea Ardu et al, *Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating*, Chem. Mater, 2012, 24 (6), 1062–1071.
- [119] Togar Saragi et al, *Blocking Temperature of Magnetite Nanoparticles Fe₃O₄ Encapsulated Silicon Dioxide SiO₂*, Key Engineering Materials, 2020, 855, 172-176.
- [120] Sánchez Francisco Homero et al, *Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: Introducing the mean-field interacting superparamagnet model*, Physical Review B, 2017, 95 (13), 134421.
- [121] F. Morales et al, *Structural and magnetic properties of silica-coated magnetite nanoaggregates*, Physica B: Condensed Matter, Elsevier publisher, 2019, 572, 214–219.
- [122] P. Guardiaa, B. Batlle-Brugala, A.G. Rocab et al, *Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size*, J Mag and Mag Mat, 2007, 316 (2), e756-e75.
- [123] Klaus D, *Handbook of Nanophysics: Nanomedicine and Nanorobotics*, 23, 2010.
- [124] Hiroaki Mamiya, Hiroya Fukumoto, Jhon Lehman Cuya Huaman et al, *Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia*, ACS Nano, 2020, 4 (7), 8421–8432.
- [125] C Nayek, K Manna, A A Imam et al, *Size-dependent magnetic anisotropy of PEG coated Fe₃O₄ nanoparticles; comparing two magnetization methods*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017, 305, 012012.
- [126] Goya, G. F.; Berquó, T. S.; Fonseca, F. C.; Morales, M. P, *Static and Dynamic Magnetic Properties of Spherical Magnetite Nanoparticles*, J. Appl. Phys, 2003, 94, 3520–3528.
- [127] Ferguson, R. M.; Minard, K. R.; Khandhar, A. P.; Krishnan, K. M, *Optimizing Magnetite Nanoparticles for Mass Sensitivity in Magnetic Particle Imaging*, Med. Phys, 2003, 38, 1619–1626.

- [128] Frison, R.; Cernuto, G.; Cervellino, A.; et al, *Magnetite–Maghemite Nanoparticles in the 5–15 nm Range: Correlating the Core–Shell Composition and the Surface Structure to the Magnetic Properties. A Total Scattering Study*, Chem. Mater, 2013, 25 (23), 4820–48272.
- [129] B. Mehdaoui, A. Meffre, L.-M. Lacroix, J. Carrey et al, *Magnetic anisotropy determination and magnetic hyperthermia properties of small Fe nanoparticles in the superparamagnetic regime*, J Appl Phys, 2010, 107 (9), 324.
- [130] A A McGhie, C Marquina, K O'Grady and G Vallejo-Fernandez, *Measurement of the distribution of anisotropy constants in magnetic nanoparticles for hyperthermia applications*, Journal of Physics D: Applied Physics, IOP publisher, 2017, 50 (45).
- [131] Ewa Mosiniewicz-Szablewska et al, *Magnetic studies of layer-by-layer assembled polyvinyl alcohol/iron oxide nanofilms*, Phys. Chem. Chem. Phys, 2018, 20, 26696-26709.
- [132] Abdel-Fatah Lehlooh, Sami H. Mahmood and John M. Williams, *On the particle size dependence of the magnetic anisotropy energy constant*, Physica B: Condensed Matter, 2002, 321 (1–4), 159-162.
- [133] C Nayek, K Manna, A A Imam, A Y Alqasrawi and I M Obaidat, *Size-dependent magnetic anisotropy of PEG coated Fe₃O₄ nanoparticles: comparing two magnetization methods*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng, 2018, 305, 012012.
- [134] Adolfo Franco Jr, Vivien Zapf, *Temperature dependence of magnetic anisotropy in nanoparticles of CoxFe_(3-x)O₄*, J Mag and Mag Mat, 2008, 320 (5), 709-713.
- [135] Jun Wang, Hongyan Duan, Xiong Lin et al, *Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in iron chalcogenide Fe₃Se₄: Excellent agreement with theories*, J Appl Phys, 2012, 112, 103905.
- [136] Yuan Yuan, Deniz Rende, Cem Levent Altan et al, *Effect of surface modification on magnetization of iron oxide nanoparticle colloids*, American Chemical Society, Langmuir, 2012, 28, 13051-13059.
- [137] Peddis D, Orru F, Ardu A, Cannas C, Musinu A, Piccaluga G, *Interparticle interactions and magnetic, anisotropy in cobalt ferrite Nanoparticles: influence of molecular coating*, Chem Mater, 2012, 24, 1062.

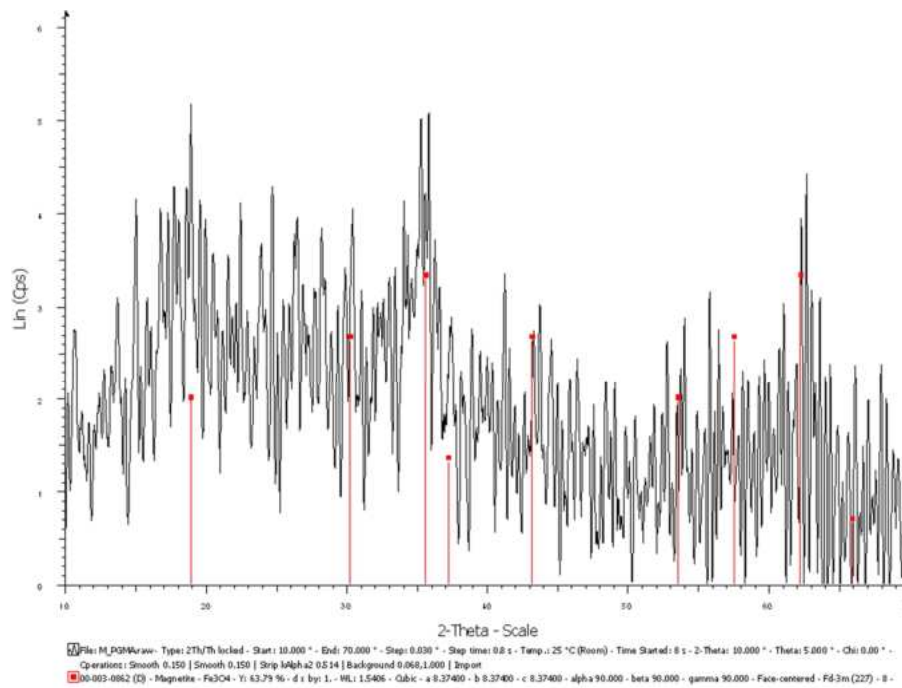
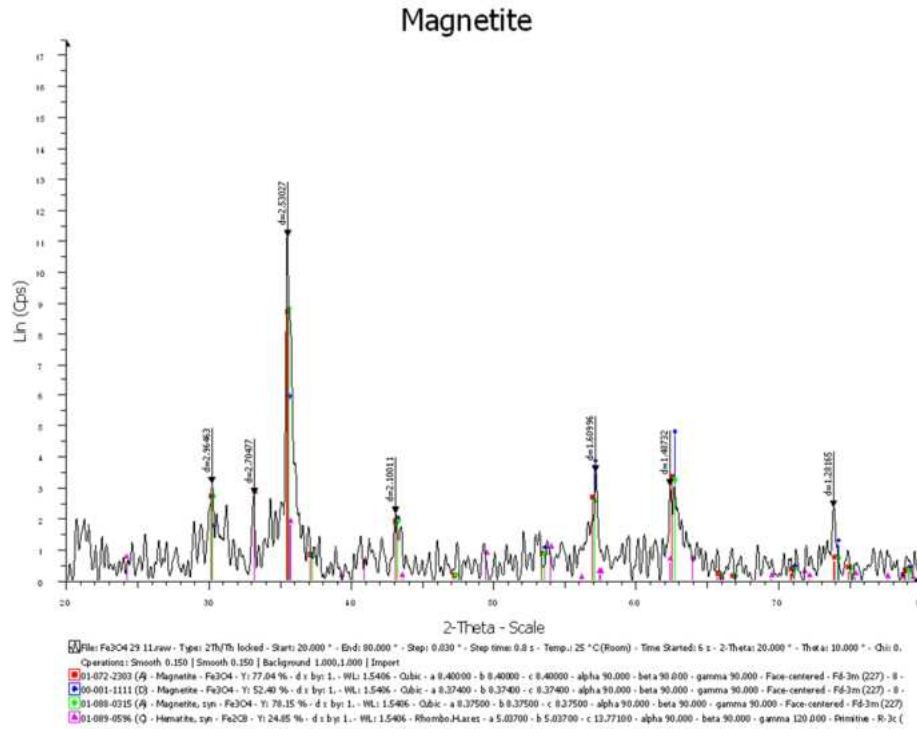
- [138] Pal, P. and Banat, F., 2015, January. Removal of metal ions and heat stable salts from industrial lean amine solvent using polymeric hydrogels from gas sweetening unit. In *Proceedings of the 4th International Gas Processing Symposium* (pp. 173-184). Elsevier.
- [139] Mittal, H., Maity, A. and Sinha Ray, S., 2015. The adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} onto gum ghatti-grafted poly (acrylamide-co-acrylonitrile) biodegradable hydrogel: isotherms and kinetic models. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(5), pp.2026-2039.
- [140] M. d'Aquinoa and C. Serpico, *Midpoint numerical technique for stochastic Landau-Lifshitz-Gilbert dynamics*, Journal of Applied Physics, AIP publisher, 2006, 99 (8).
- [141] V.N. Nikiforov et al, *Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film*, arxiv, 2013.
- [142] Panda, R. N., N. S. Gajbhiye, and G. Balaji. "Magnetic properties of interacting single domain Fe_3O_4 particles." *Journal of alloys and compounds*, **326** (2001) 50.
- [143] Majewski, Peter, and Benjamin Thierry, "*Functionalized magnetite nanoparticles synthesis, properties, and bioapplications*", CRC Press, (2008).
- [144] Chejin Bae et al, *Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles*, Applied Physics Letters, 2007, 91 (10), 102502 -102513.
- [145] Komogortsev, S. V., V. A. Fel'k, and O. A. Li, *The magnetic dipole-dipole interaction effect on the magnetic hysteresis at zero temperature in nanoparticles randomly dispersed within a plane*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 473, 410-415.
- [146] Barrera, G., Allia, P. and Tiberto, P, *Dipolar interactions among magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia: a rate-equation approach*, Nanoscale, 2021, 13 (7), 4103-4121.
- [147] Ewa Mosiniewicz-Szablewska et al, *Magnetic studies of layer-by-layer assembled polyvinyl alcohol/iron oxide nanofilms*, Phys. Chem. Chem. Phys, 2018, 20, 26696-26709.

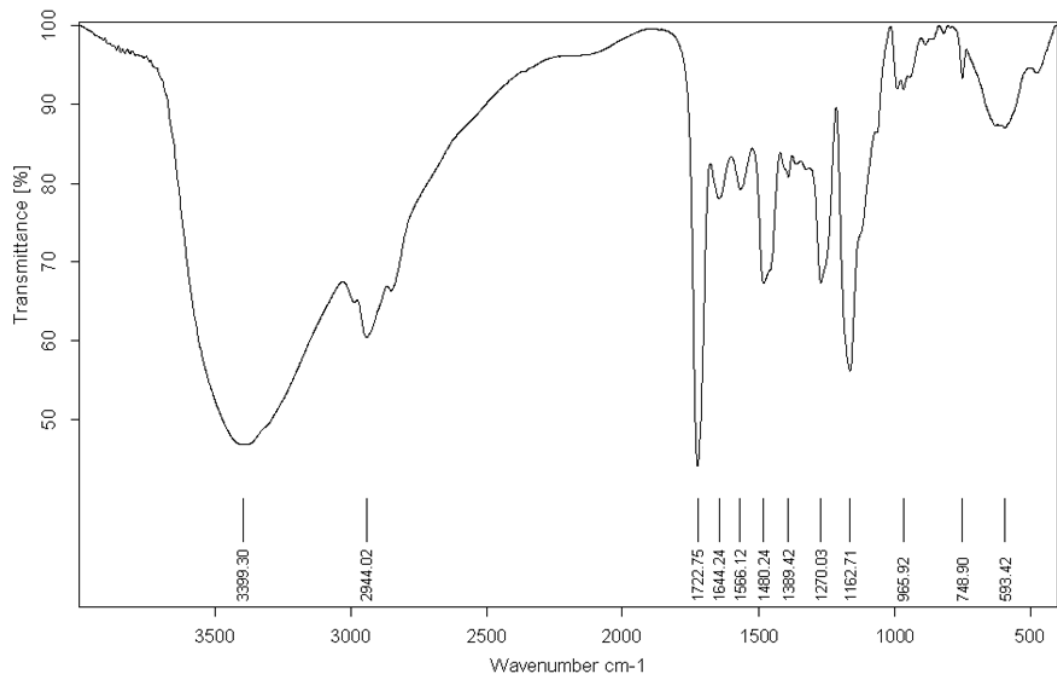
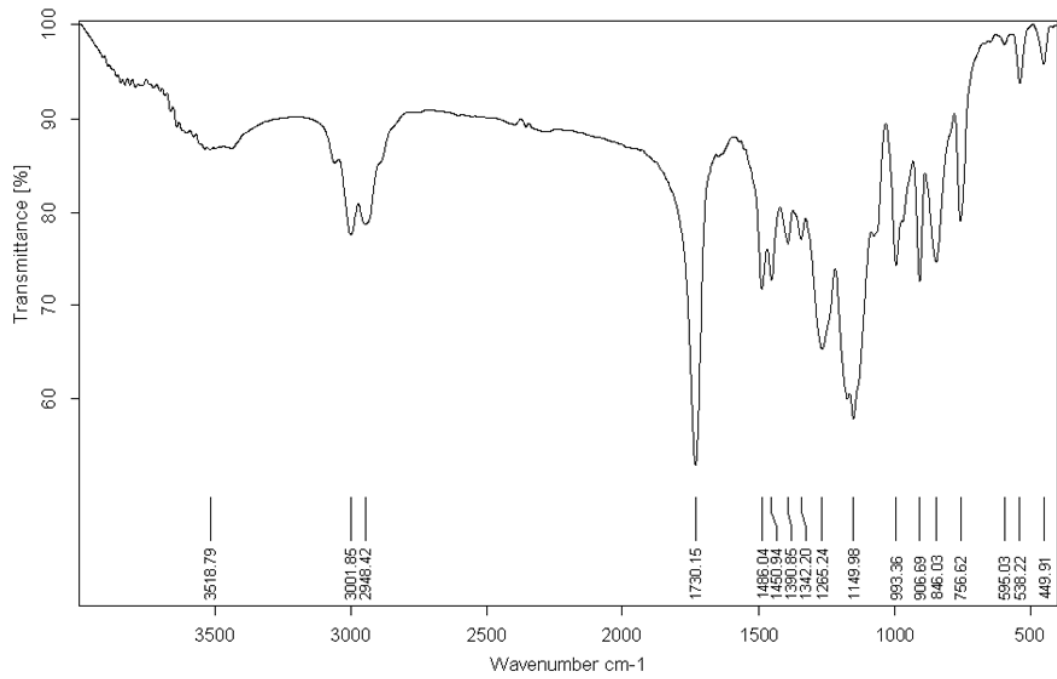
- [148] Wang, D., Lin, B., Shen, T., Wu, J., Xia, C., Song, B., & Ai H., *The effect of neighbor distance of magnetic nanoparticle clusters on magnetic resonance relaxation properties*. Science bulletin, 2016, 61(13), 1023-1030.
- [149] Sánchez Francisco Homero et al, *Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: Introducing the mean-field interacting superparamagnet model*, Physical Review B, 2017, 95 (13), 134421.
- [150] Anhalt, M. *Systematic investigation of particle size dependence of magnetic properties in soft magnetic composites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320 (14), e366-e369.
- [151] Jönsson PE. Superparamagnetism and spin glass dynamics of interacting magnetic nanoparticle systems. Advances in Chemical Physics. 2003, 128, 191-248.
- [152] Peddis D, Cannas C, Piccaluga G, Agostinelli E, Fiorani D. Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe_2O_4 nanoparticles. Nanotechnology. 2010, 21(12), 125705.
- [153] Mørup S. Superparamagnetism and spin glass ordering in magnetic nanocomposites. Europhysics letters. 1994 Dec 20;28(9):671.
- [154] Vargas JM, Nunes WC, Socolovsky LM, Knobel M, Zanchet D. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. Physical Review B. 2005 Nov 23;72(18):184428.
- [155] Asselin, P., Evans, R.F.L., Barker, J., Chantrell, R.W., Yanes, R., Chubykalo-Fesenko, O., Hinzke, D. and Nowak, U., 2010. Constrained Monte Carlo method and calculation of the temperature dependence of magnetic anisotropy. *Physical Review B*, 82(5), p.054415.
- [156] Maji BI, Suresh KG, Nigam AK, *Observation of spontaneous magnetization jump and field-induced irreversibility in Nd_5Ge_3* , EPL (Europhysics Letters), 2010, 91 (3), 37007.
- [157] Joshi, Deep C, Per Nordblad, and Roland Mathieu, *Random fields and apparent exchange bias in the dilute Ising antiferromagnet $\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{F}_2$* , Scientific reports, 2020, 10 (1), 1-8.
- [158] Usov, N.A., Gubanova, E.M. and Wei, Z.H, *Specific absorption rate of assembly of magnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy*, In Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2020, 1439 (1), 012044.

- [159] Valdés, Daniela Paola, Enio Lima, Roberto Daniel Zysler, Gerardo Fabián Goya, and Emilio De Biasi, *Role of Anisotropy, Frequency, and Interactions in Magnetic Hyperthermia Applications: Noninteracting Nanoparticles and Linear Chain Arrangements*, Physical Review Applied, 2021, 15 (4), 044005.
- [160] Qiao, Dongkai, Yu Deng, Chia-Chieh Ho, Ching-Yen Ho, Bor-Chyuan Chen, Mao-Yu Wen, and Chang-Wei Xiong, *Effects of Sizes and Anisotropy Constants of Magnetic Nanoparticles on Hyperthermia Temperature Increase with Time*, Science of Advanced Materials, 2021, 13 (4), 718-723.
- [161] Chong Li et al, *Recent progress in drug delivery*, Acta pharmaceutica sinica B, 2019, 9 (6), 1145-1162.

PHỤ LỤC

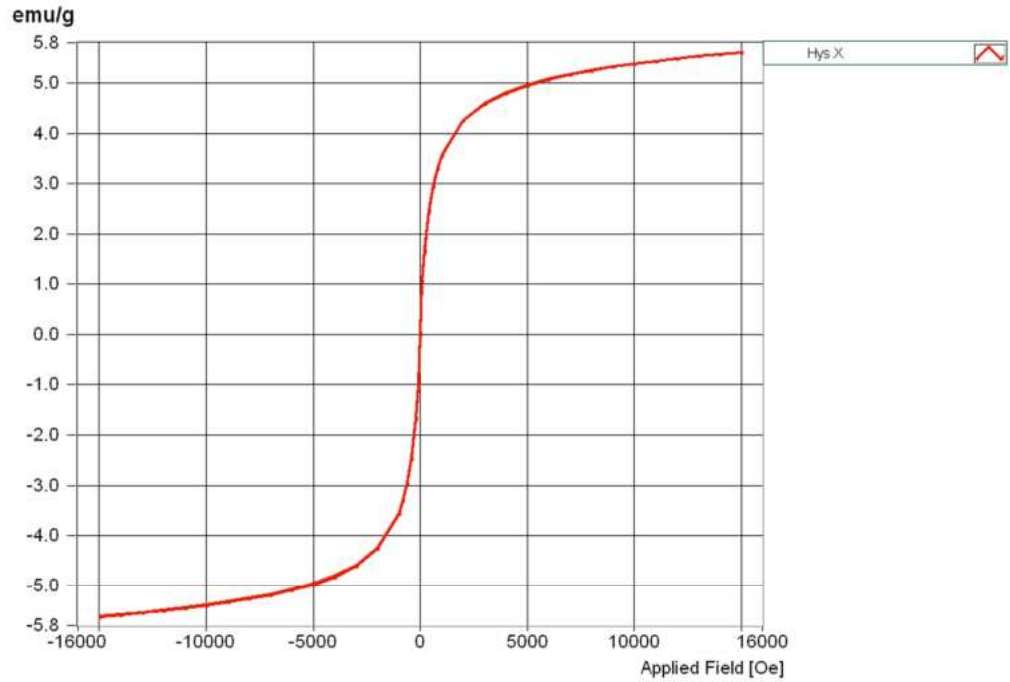
I. Tập gốc giản đồ XRD của vật liệu Fe_3O_4 tinh khiết và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PGMA}$ đã tổng hợp



II. Phổ FTIR của PGMA và Fe₃O₄/PGMA

III. VSM của Fe₃O₄/PGMA

Hysteresis Loop



System ID: EV 11; SN: 20100622; Customer: Physics Institute Vietnam; first started on: Tuesday, May 25, 2010
 Date and time of last calibration: Friday, July 29, 2011 16:44:51
 Operator: System_Admin
 Total measurement time: 00:19:32

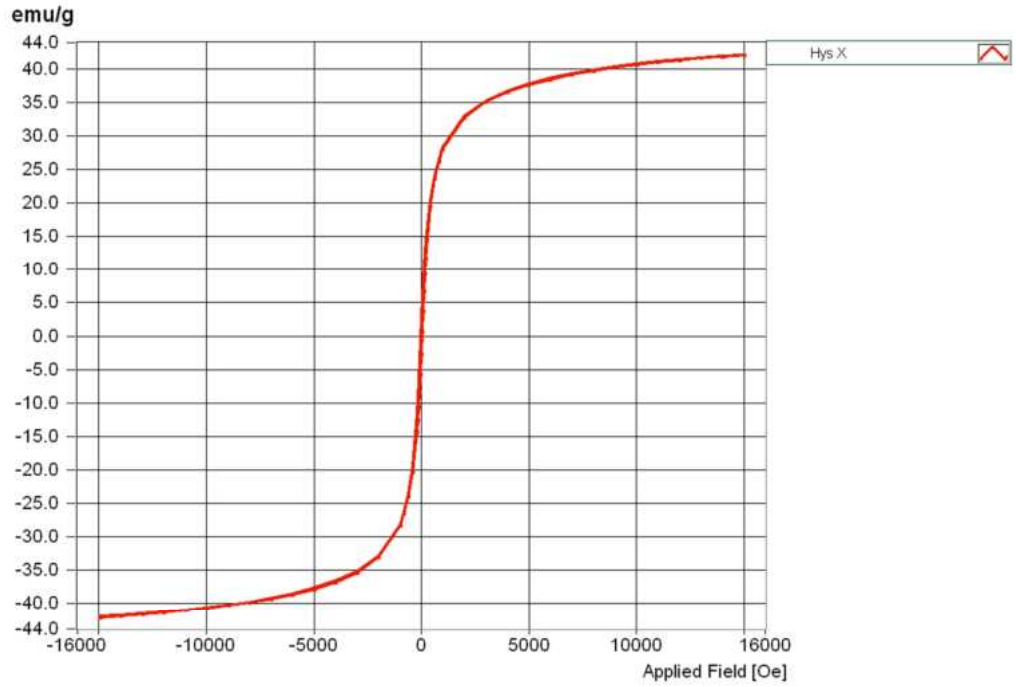
Parameters

	Upward Part	Downward part	Average	Parameter 'definition'
Hysteresis Loop				Hysteresis Parameters
Mr emu/g	-10.263E-3	19.184E-3	14.723E-3	Remanent Magnetization: M at H=0
Ms emu/g	5.611E+0	-5.618E+0	5.614E+0	Saturation Magnetization: maximum M measured
M at H max emu/g	5.611E+0	-5.618E+0	5.614E+0	M at the maximum field
Hc Oe	0.99	-1.84	1.42	Coercive Field: Field at which M/H changes sign



III. VSM của Fe₃O₄ trần

Hysteresis Loop



System ID: EV 11, SN: 20100622; Customer: Physics Institute Vietnam; first started on: Tuesday, May 25, 2010
 Date and time of last calibration: Friday, July 29, 2011 16:44:51
 Operator: System_Admin
 Sample name: Fe3O4_5_10
 Total measurement time: 00:22:41

Parameters

	Upward Part	Downward part	Average	Parameter 'definition'
Hysteresis Loop				Hysteresis Parameters
Mr emu/g	-2.674E+0	2.717E+0	2.696E+0	Remanent Magnetization: M at H=0
Ms emu/g	42.163E+0	-42.261E+0	42.207E+0	Saturation Magnetization: maximum M measured
M at H max emu/g	42.163E+0	-42.072E+0	42.116E+0	M at the maximum field
Hc Oe	31.37	-33.19	32.28	Coercive Field: Field at which M/H changes sign
BIHmax MGsOe	0.000E+0	0.000E+0	0.000E+0	Maximum energy loss of the hysteresis loop
Perm_max emu/gOe	85.244E-3			Maximum permeability



IV. Chương trình matlab để “fitting” với hàm langevin

```

%Program for Fitting to Langevin = HYS_FIT

%nthoang

function varargout = HYS_FIT(varargin)

% BEGIN

gui_Singleton = 1;

gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
                  'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @HYS_FIT_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn', @HYS_FIT_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn', [], ...
                  'gui_Callback', []);

if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end

function HYS_FIT_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)

% varargin  lệnh điều hướng ---> Hys-Fit

```

```
global n H V u k Et x y
```

```
global a T MS NP
```

```
% Khai báo các giá trị ban đầu
```

```
set(handles.np_size_io,'String','18'); %Kích thước hạt
```

```
set(handles.temperature_io,'String','300'); % T=Kelvin
```

```
set(handles.magnetic_saturation_io,'String','88'); %độ từ hóa bão hòa
```

```
handles.Manual_Fit.Enable = 'Inactive';
```

```
handles.Auto_Fit.Enable = 'Inactive';
```

```
handles.Clear_Plot.Enable = 'Inactive';
```

```
%Nội dung hướng dẫn hiển thị trên file .FIG
```

```
handles.Usage.String = 'B1:Tải data VSM [định dạng .xls (Quy tắc: cột 1-H(Oe),  
cột 2-Độ từ hóa M(emu/g)] -->B2:Nhập nhiệt độ -->B3:Nhập giá trị độ từ hóa bão  
hòa Ms hoặc kích thước hạt (XRD/TEM)-->B4:Langevin Fit-->Kích thước hạt và  
ngược lại-->B5:Lưu ảnh';
```

```
xlabel(handles.GraphAxes,'Từ trường H(Oe)');
```

```
ylabel(handles.GraphAxes,'Độ từ hóa M(emu/g)');
```

```
title(handles.GraphAxes,'Đường cong từ hóa');
```

```
handles.GraphAxes.XTick = [];
```

```
handles.GraphAxes.YTick = [];
```

```
% output HYS_FIT
```

```
handles.output = hObject;
```

```
% Update handles structure
```

```
guidata(hObject, handles);
```

```
% --- hàm xuất kết quả
```

```
function varargout = HYS_FIT_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
varargout{1} = handles.output;
```

```
function np_size_io_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
function np_size_io_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
% màu nền
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
```

```
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
```

```
end
```

```
function temperature_io_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
function temperature_io_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
%màu nền
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
```

```
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
```

```
end
```

```

function magnetic_saturation_io_Callback(hObject, eventdata, handles)

function magnetic_saturation_io_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

% màu nền

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))

    set(hObject,'BackgroundColor','white');

end

% --- Định nghĩa nút “Tải VSM data”

function load_button_Callback(hObject, eventdata, handles)

global x y

cla(handles.GraphAxes);

[handles.fileName, handles.path] = uigetfile('định dạng file .xls','Chọn file kết quả
M(H) từ thực nghiệm');

guidata(hObject, handles);

handles.fullFileName = strcat(handles.path, handles.fileName);

[x, y] = ReadExcel(handles.fullFileName,1,2);

guidata(hObject, handles);

% Plot Graph

plot (handles.GraphAxes, x,y,'LineWidth',2);

xlabel(handles.GraphAxes,'Từ trường H(Oe)');

```

```

ylabel(handles.GraphAxes,'Độ từ hóa (emu/g)');
title(handles.GraphAxes,'Hysteresis Curves');
legend(handles.GraphAxes,'Thực nghiệm','Langevin-Fitting');
handles.GraphAxes.YGrid = 'On';
handles.GraphAxes.XGrid = 'On';

```

% Chế độ các nút

```

handles.Manual_Fit.Enable = 'On';
handles.Auto_Fit.Enable = 'On';
handles.Clear_Plot.Enable = 'On';

```

%đọc data từ file .xls

```
function [ x, y ] = ReadExcel(fileName, xCol, yCol)
```

%Doc data tu file VMS (định dạng .xls) ---> plotting M(H)

```

a = xlsread(fileName);
x = a(:,xCol); % Cot data tu VSM thuc nghiem ---> X axis
y = a(:,yCol); % Cot data tu VSM thuc nghiem ----> Y axis

```

% ---Manual_Fit thủ công dựa trên Ms từ thực nghiệm

```

function Manual_Fit_Callback(hObject, eventdata, handles)
cla(handles.GraphAxes);
global n H V u k Et x y
global a T MS

```



```

[x, y] = ReadExcel(handles.fullFileName,1,2);
guidata(hObject, handles);
%plot (handles.GraphAxes, x,y);
a = str2double(get(handles.np_size_io, 'String'));
T = str2double(get(handles.temperature_io, 'String'));
MS = str2double(get(handles.magnetic_saturation_io, 'String'));

u=V*MS;

k=1.3806504*10^-16; %Boltzmann constant
n=length(y);
H=x;
V=4/3*pi*(a/2*10^-7)^3; %Thể tích hạt
Et=k*T; %Thermal energy

%Bắt đầu vòng lặp cho n hạt
for i=1:n
angle(i,1)=(u/Et)*H(i);
Mt(i,1)=MS.*langev(angle(i,1));
end

plot (handles.GraphAxes, x,y,'LineWidth',2);
xlabel(handles.GraphAxes,'Từ trường H(Oe)');
ylabel(handles.GraphAxes,'Độ từ hóa (emu/g)');
title(handles.GraphAxes,'Hysteresis Curves');
legend(handles.GraphAxes,'Thực nghiệm','Langevin-Fitting');

```

```

handles.GraphAxes.YGrid = 'On';
handles.GraphAxes.XGrid = 'On';

hold on

plot(handles.GraphAxes, H, Mt,'r:','LineWidth',2);
xlabel(handles.GraphAxes,'Từ trường (Oe)');
ylabel(handles.GraphAxes,'Độ từ hóa (emu/g)');
title(handles.GraphAxes,'Đường cong từ hóa');
legend(handles.GraphAxes,'Thực nghiệm','Langevin-Fitting');
handles.GraphAxes.YGrid = 'On';
handles.GraphAxes.XGrid = 'On';

```

```
function [M] = langev(x)
```

```
M = (coth(x) - 1./(x));
```

```
% Nút “Xóa đồ thị”
```

```
function Clear_Plot_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
cla(handles.GraphAxes);
```

```
% Fitting to Langevin function
```

```
function Auto_Fit_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
global n H V u k Et x y
```

```
global a T MS
```

```
global max_sat Saturation
```

```

[x, y] = ReadExcel(handles.fullFileName,1,2);

guidata(hObject, handles);

% plot (handles.GraphAxes, x,y);

a = str2double(get(handles.np_size_io, 'String'));

T = str2double(get(handles.temperature_io, 'String'));

MS = str2double(get(handles.magnetic_saturation_io, 'String'));

if handles.Find_Mag_Sat.Value ==1

    max_sat = max(y); % dự đoán ban đầu

    Saturation = lsqnonlin(@AutoFit,max_sat)

    set(handles.magnetic_saturation_io, 'String',num2str(Saturation));

    Manual_Fit_Callback(hObject, eventdata, handles)

elseif handles.Find_NP_size.Value ==1

    NP_guess = a; % dự đoán ban đầu

    NP_size_estimate = lsqnonlin(@AutoFit2,NP_guess);

    set(handles.np_size_io, 'String',num2str(NP_size_estimate));

    Manual_Fit_Callback(hObject, eventdata, handles)

else

    errordlg('Chọn một thuộc tính để tiên nghiệm (Kích thước hạt hoặc độ từ hóa bão hòa)')

end

%Các hàm con tính kích thước hạt, độ từ hóa bão hòa

function res = AutoFit(Ms)

```

```

global x y k V a T
sizeNP = a; Lσ
Temp = T; % Nhiệt độ thực nghiệm đo VSM
n=length(y);
H=x;
V=4/3*pi*(sizeNP/2*10^-7)^3; % Thể tích hạt
u=V*Ms;
k=1.3806504*10^-16; % Hằng số Boltzmann
Et=k*Temp; % Năng lượng nhiệt kb*T
angle = zeros(n,1);
Mt = zeros(n,1);
for i=1:n
angle(i,1)=(u/Et)*H(i);
Mt(i,1)=Ms.*langev(angle(i,1));
end
res = Mt - y;
function res = AutoFit2(sizeNP)
global x y k V T MS
Temp = T;
n=length(y);
H=x;
V=4/3*pi*(sizeNP/2*10^-7)^3;
u=V*MS;
k=1.3806504*10^-16; % hằng số Boltzmann

```

```

Et=k*Temp;

angle = zeros(n,1);

Mt = zeros(n,1);

for i=1:n

angle(i,1)=(u/Et)*H(i);

Mt(i,1)=MS.*langev(angle(i,1));

end

res = Mt - y; % Cực tiểu hóa sự khác biệt ---> Fitting

% ---Luu ảnh

%Xuất ra định dạng .png, độ phân giải 600 dpi,

function save_figure_Callback(hObject, eventdata, handles)

print(gcf,'-dpng','-r600','Hysteresis curves.png')

% ---Tìm kích thước hạt

function Find_NP_size_Callback(hObject, eventdata, handles)

if handles.Find_NP_size.Value == 1

    set(handles.Find_Mag_Sat, 'Value',0)

end

% ---Tìm độ từ hóa bão hòa

function Find_Mag_Sat_Callback(hObject, eventdata, handles)

if handles.Find_Mag_Sat.Value == 1

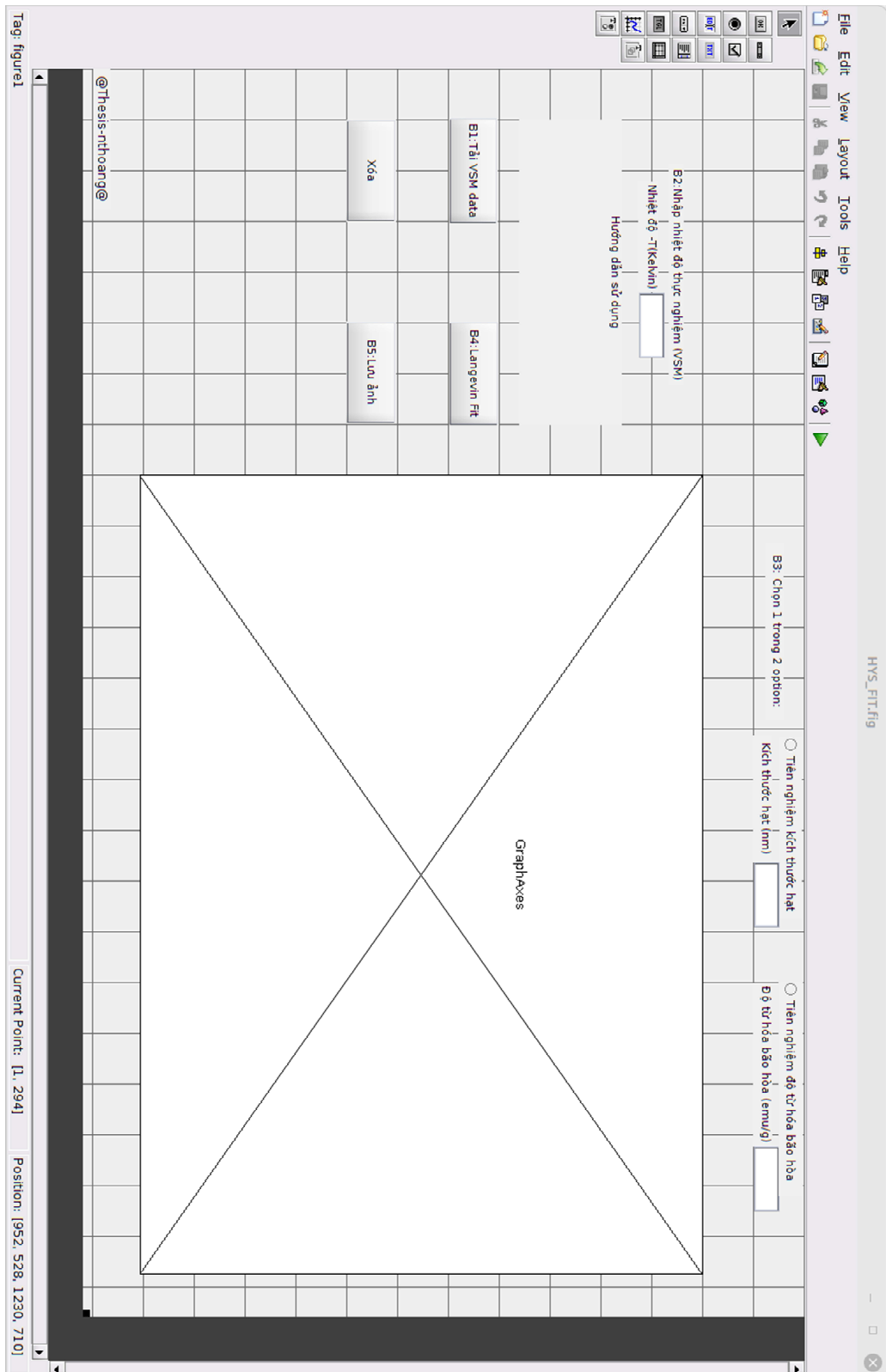
    set(handles.Find_NP_size, 'Value',0)

end

% End code

```

V. Tập giao diện của chương trình MATLAB (định dạng .fig) – làm khớp với hàm Langevin



VI. Chương trình sinh dữ liệu và biểu diễn hàm phân bố kích thước lõi từ (các hạt Fe₃O₄) sau khi thực hiện phương pháp “fitting to langevin”.

%Hàm phân bố kích thước lõi từ của vật liệu Fe₃O₄/PGMA

%Author: nthoang

%Thesis PhD

%BEGIN

%Nhập thông số thu được từ thực nghiệm (TEM hoặc Langevin-Fit)

m=3.76; %Đường kính trung bình TB (mean) của lõi từ

s=0.77; % Độ sâu phân bố (standard deviation)

mu = log(m^2/sqrt(s+m^2)); %Tính Mu = 1.297902339790859

sigma = sqrt(log(1+s/m^2)); %Tính xich-ma = 0.230289459641314

x=lognrnd(mu,sigma,100,1); %Tạo database ngẫu nhiên với Mu&Xich-ma

parmhat = lognfit(x); %Fit data

figure %Plot

hold on

hist(x,1:0.1:15);colormap(summer); %winter, cool....

%Fitting Function

v=1:0.1:15;

*plot(v,15*lognpdf(v,parmhat(1),parmhat(2)), 'r')*

xlabel('Đường kính hạt (nm)');

ylabel('Tần suất (%)');

title('Hàm phân bố Logarit chuẩn của các lõi từ Fe₃O₄ bên trong vi cầu Fe₃O₄/PGMA');

%END

VII. Chương trình Matlab biểu diễn các hạt Fe₃O₄ với hàm phân bố Log-normal thu được từ thực nghiệm trong một cluster.

```

%Ham phan bo kich thuoc loi tu cua vat lieu Fe3O4/PGMA

%Author: nthoang

%Thesis PhD

%BEGIN

%Nhap data thu duoc tu Experimental (TEM hoac Langevin-Fitting)

m=3.76; %Duong kinh TB (mean) cua loi tu

s=0.77; % Do sau phan bo (standard deviation) tuong ung

mu = log(m^2/sqrt(s+m^2)); %Tinh Mu = 1.297902339790859

sigma = sqrt(log(1+s/m^2)); %Tinh xich-ma = 0.230289459641314

set(gcf,'color','white')

% số hạt Fe3O4 trong cluster

n = 100;

% Tạo tọa độ ngẫu nhiên cho tâm h.cầu [xyz] : điều chỉnh fraction

xyz = rand(n,3)*100;

% random radius = lognrnd

r = lognrnd(mu,sigma,100,1)

% generate unit sphere (radius=1, center=[0,0,0])

[X,Y,Z] = sphere;

% Plot vị trí cho các particle trong cluster

plotfun = @(c,r) surf(X*r + c(1),Y*r + c(2),Z*r + c(3));

% Tao Figure

hf = figure; %Open figure

```



```
hf=colordef(hf,'white'); %color scheme
hf.Color='w'; %background color
%Hold
hold on;
axis equal;
%ON/OFF grid
grid on;
%Plot all Particles
h = cellfun(plotfun,num2cell(xyz,2),num2cell(r),'UniformOutput',0);
%END
```

VIII. Tập đầu vào

Material file

```

#=====
# material file
#=====

# Number of Materials

#-----

material:num-materials = 3

#-----

material[1]:material-name = FeA (3+)
material[1]:damping-constant = 1.0
material[1]:atomic-spin-moment = 5.0 !muB
material[1]:cubic-anisotropy-constant = -1.54E-24
material[1]:material-element = Mg
material[1]:initial-spin-direction = -1,-1,-1
material[1]:exchange-matrix[1] = -6.30863E-22
material[1]:exchange-matrix[2] = -5.06981E-21
material[1]:exchange-matrix[3] = 0
material[1]:unit-cell-category = 1

....

```

```
#=====
# unitcell file
#=====

# Unit cell size:
8.397 8.397 8.397

# Unit cell vectors:
1.0 0.0 0.0
0.0 1.0 0.0
0.0 0.0 1.0

# Atoms num, id cx cy cz mat lc hc
56
0
0.125
0.125
0.125
0 0
0
1
0.875
0.375
0.375
0 1
0
2
0.125
0.625
0.625
0 2
0
```

3 0.875
 0.875
 0.875
 0 3
 0

... (còn rất dài)

#=====

input file (for Hysteresis loop curves)

#=====

Creation attributes:

#-----

create:particle

create:sphere

#-----

System Dimensions:

#-----

dimensions:unit-cell-size = 8.397 !A

dimensions:system-size = 1360 !nm # Median size of Fe₃O₄/PGMA

dimensions:particle-size = 3.76 !nm # Median size Fe₃O₄ (Fitting Langevin)

#dimensions:particle-spacing = 1 !nm

#-----

Materials_file:

#-----

material:file = magnetite.mat

```

material:unit-cell-file = magnetite.ucf

#-----

# Simulation control:

#-----

sim:temperature= 0 # 20 fit good experimental

#sim:total-time-steps= 300000

#sim:time-step= 1.0E-15

sim:time-steps-increment = 1000

sim:total-time-steps = 1000000

sim:time-step = 1 !fs

#-----

# Dipole solver attributes:

#-----

cells:macro-cell-size= 2 !nm #Cubic macrocell side length

dipole:solver= tensor      # Choose tensor, macrocell or atomistic

dipole:field-update-rate= 100

dipole:cutoff-radius= 2  # In units of cell size.

#-----

# Output_file:

#-----

#screen:time-steps

#screen:magnetisation

#-----

screen:applied-field-strength

```

screen:applied-field-alignment

output:real-time

output:applied-field-strength

output:applied-field-alignment

output:magnetisation-length # $|m| = |ZM_i.S_i|/M_i$ normalise magnetisation

output:gnuplot-array-format

config:atoms

config:atoms-output-rate=1000

config:output-format=text

IX. Hướng dẫn sử dụng cụm HPC trong hệ điện toán lưới HCMIP

USER MANUAL

High Performance Computing Cluster (HPC)



Chi tiết hệ HPC: <http://hcmip.ac.vn/hpc/>

1. Đăng nhập – SSH login

Domain: hcmip.ac.vn

Static IP: 119.17.228.12

Port: 2222

Sử dụng command: **ssh username@domain** hoặc **ssh username@IP** để truy cập vào hệ HPC

Username = họ & tên viết tắt

Ví dụ: nthoang = Nguyễn Thanh Hoàng

Password mặc định cho tất cả user: *****

- Sau khi đăng nhập vào hệ HPC, username sẽ được yêu cầu đổi password.

Administrator: Hoang Nguyen

Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

*Lưu ý: + **Đầu tiên nhập password mặc định**

+Sau đó mới nhập password mới và lặp lại password mới để xác thực

```
File Edit View Search Terminal Help
nhoang@ThinkStation:~$ ssh nhoang@hcmip
nhoang@hcmip:~$
HCMC Institute of Physics
http:hcmip.ac.vn/hpc
#####
#####
(c -----
Administrator:
nhoang@hcmip.ac.vn
HPC Cluster
Last login: Mon Feb 19 00:11:00 2024 from gateway
nhoang: 2.0 HPC System - Comphys Team, Nov 13 23:22:56 18/03/2024
[nhoang@hcmip ~]$
```

- Tạo passwordless cho giao thức ssh: sử dụng command **“ssh-copy-id username@hcmip.ac.vn”**, sau đó nhập password vừa đổi ở trên và đợi thông báo public-ssh-key của máy client đã được add vào Master node. Thực hiện lại kết nối ssh, từ bây giờ Master node sẽ không hỏi lại password.

- Data quota cấp cho mỗi user là 30 Gb cho thư mục /home/\$USER để lưu kết quả và code tính toán, khuyến nghị thường xuyên backup data về máy client hoặc Data server (\$USERNAME@hcmip.ac.vn -p 9999)

2. Tạo file scripts để submit Job (Các file mẫu đã được gửi sẵn vào thư mục /home/\$USER)

```
#!/bin/bash
```

```
#PBS -N Job_name          # đặt tên cho job
```

```
#PBS -M Your_email       # thay bằng email của bạn
```

*Administrator: Hoang Nguyen
Contact: nhoang@hcmip.vast.vn*

#PBS -m abe # đặt cho hệ thống tự động gửi email thông báo (b:begin, e:error,a:abort)

#PBS -j oe #output & error được ghi vào cùng một log file

#PBS -l nodes=1:ppn=4:normal # nodes= số node, ppn = số logical CPU (thread)

#PBS -q normal # chọn queue thực thi (mặc định là normal)

Your_command # Lệnh để chạy code bình thường

Mpirun -np \$number_cpu ./command # Lệnh để chạy code sử dụng môi trường

Parallel với thư viện MPI

* Note: số core (number_cpu) phải thống nhất trong toàn bộ file script

* Scripts normal-serial.sh sẽ sử dụng 1 CPU/1 node để tính toán	}	For guest
normal-parallel.sh sẽ sử dụng 4 CPU/1 node để tính toán		
fast.sh sẽ sử dụng 16 CPU/2 node để tính toán	}	For student
super.sh sẽ sử dụng 40 CPU/2 node để tính toán		
excellent.sh sẽ sử dụng 80 CPU/4 node để tính toán	}	For internal member

*Các \$USER đã được tạo passwordless để tính toán song song giữa các compute-nodes

3. Submit, theo dõi và xóa Job:

- Để submit Job sử dụng lệnh: **qsub Job_name**
- Để theo dõi Job sử dụng lệnh: **qstat** (cho thông tin cơ bản)
 qstat -f ID_job (cho thông tin cụ thể về Job, các lỗi đang gặp...)

Một số trạng thái (state) của Job như: Q (queue waiting- job đang đưa vào hàng đợi để chạy), R (running- Job đang được thực thi), E (báo lỗi và đưa vào hàng đợi, Job không được thực thi) ...

Lưu ý: Khi sử dụng lệnh qstat để kiểm tra trạng thái Job, sau 1 thời gian nếu Job không chuyển từ trạng thái Q sang R hoặc báo lỗi E thì user nên chạy lệnh **qstat -j Job_ID** để xem lỗi cụ thể của Job nhằm sửa lỗi.

Administrator: Hoang Nguyen

Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

Một số lỗi cơ bản:

JOB_EXEC_OK	0	Job execution successful
JOB_EXEC_FAIL1	-1	Job execution failed, before files, no retry
JOB_EXEC_FAIL2	-2	Job execution failed, after files, no retry
JOB_EXEC_RETRY	-3	Job execution failed, do retry
JOB_EXEC_INITABT	-4	Job aborted on MOM initialization
JOB_EXEC_INITRST	-5	Job aborted on MOM init, chkpt, no migrate
JOB_EXEC_INITRMG	-6	Job aborted on MOM init, chkpt, ok migrate
JOB_EXEC_BADRESRT	-7	Job restart failed
JOB_EXEC_CMDFAIL	-8	Exec() of user command failed

```
File Edit View Search Terminal Help
[nthoang@hcmip-master ~]$ qsub vp.sh
33.hcmip-master
[nthoang@hcmip-master ~]$ qstat
Job ID              Name              User              Time Use S Queue
-----
33.hcmip-master     nanorod           nthoang           0 R fast

[nthoang@hcmip-master ~]$ qstat -f
Job Id: 33.hcmip-master
Job Name = nanorod
Job Owner = nthoang@hcmip-master
resources_used.cput = 00:01:24
resources_used.vmem = 6608008kb
resources_used.walltime = 00:00:06
resources_used.mem = 216448kb
resources_used.energy_used = 0
job_state = C
queue = fast
server = hcmip-master
```

- Để xóa Job sử dụng lệnh: **qdel Job_ID**
- Để giữ/dừng tạm thời một Job: **qhold Job_ID**
- Hiện tại do tài nguyên tính toán chưa được nâng cấp nên mỗi \$USER chỉ được thực hiện cùng lúc tối đa 3 Job (đối với queue normal), 2 job (đối với queue fast). Sắp tới khi mở rộng tài nguyên tính toán sẽ nâng lên 10 Job/user.

-

4. Set environment:

Administrator: Hoang Nguyen
Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

-Sử dụng file scripts exportPATH.sh được viết sẵn, đặt tại /home/\$USER/ để khai báo biến môi trường nhằm sử dụng được thư viện openMPI, gcc compile, python3, pyscf ...trên các compute nodes.

Chạy command duy nhất “**sh ./exportPATH.sh**”

5. Package/software/library

Các Package/Software được cài đặt trên hệ HPC:

+ gcc 9.3.0

+ Python3.6

+ Pyscf

+Matlab 2018b (Student version)

+ openmpi 4.1.4

+ MPICH 4.0.1

+ git 1.8.3.1

+ curl 7.29.0

+ Wget 1.14

...

- \$USER khi muốn cài đặt thêm packages (compile từ source code) thì đường dẫn để cài đặt chung cho tất cả \$USER trên toàn hệ thống HPC là **/share/installs/your_package/** hoặc cài trên thư mục \$HOME-DIRECTORY tại đường dẫn **/home/\$USER/your_packages/**, sau đó exportPATH để sử dụng. Lưu ý phải cài đặt vào **một trong 2 đường dẫn trên** thì các **compute-node mới có thể share data với Master-node**, nếu cài đặt vào đường dẫn khác (để mặc định) thì chỉ Master-node có thể sử dụng các package/thư viện mà \$USER vừa cài đặt dẫn đến tình trạng khi chạy thử code trên Master-node thì hoạt động nhưng khi submit_job thì các compute-node không thể thực hiện các tính toán cần thiết.

- \$USER cài đặt các thư viện và package sử dụng PIP trong python thì sử dụng command “**pip3 install your_package/library**” để cài đặt trên master node, sau đó sử dụng command “**pdsh pip3 install your_package/library**” để cài đặt trên các compute node.
- Nhằm hướng đến sự ổn định cho hệ HPC nên các package/library cài đặt từ các **mirror source** chỉ có user root/admin mới có quyền cài đặt, các \$USER muốn cài đặt thêm các library/package đặc biệt mà không thể compile từ source code vui lòng liên hệ quản trị viên để được hỗ trợ.

X. Hướng dẫn sử dụng cụm HPC trong hệ điện toán Comphys

USER MANUAL

High Performance Computing Cluster (HPC)

```
File Edit View Search Terminal Help
nthoang@ThinkStation:~$ ssh root@comphys.ddns.net -p 1122

  HPC cluster

      mmmm          Quantum      mm
      #####      #####m      ##
      ##"         m####m      #####m      ## Computing "##   ##   mm#####m
      ##          ##"   "##   ##   ##   ##   #####"   ##"   ##   "##   ##   ##mmm   "
      ##m         ##   ##   ##   ##   ##   ##   ##   "love"   ""   ""##m
      ##mmm#     "##mm##"   ##   ##   ##   ##   ##   ##   ###"   #Python#
      """"      """"      ""   ""   ""   ""   ""   ""   ""   ##   """"""
                                     #$$

From Computational Physics Group - http://comphys.ddns.net
root@comphys.ddns.net's password:
Last login: Sun Mar 10 23:31:59 2024 from 222.253.41.49
Hi root, I'm HPC System - Computational Quantum Physics Group. Now is 23:32:20 10/03/2024
Các jobs đang được thực thi:
```

Job ID	Name	User	Time Use	S	Queue
404.comphys	VQE-Ising	nvlinh	53:25:17	R	quad
405.comphys	VQE-Ising	nvlinh	52:36:25	R	quad
406.comphys	VQE-Ising	nvlinh	48:57:57	R	quad
407.comphys	VQE-Ising	nvlinh	14:48:38	R	serial
408.comphys	VQE-Ising	nvlinh	13:29:32	R	serial
409.comphys	VQE-Ising	nvlinh	01:03:23	R	serial
410.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 ~]#
```

1. Đăng nhập – SSH login

\$Domain: **comphys.ddns.net**

\$Static IP: **222.253.41.49**

\$Port: **1122**

Sử dụng command: **ssh username@\$Domain -p \$Port** để truy cập vào hệ HPC

Username = họ & tên viết tắt

Ví dụ: nthoang = Nguyễn Thanh Hoàng

Password mặc định cho tất cả user: hcmip

Administrator: Hoang Nguyen

Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

- Sau khi đăng nhập vào hệ HPC, username sẽ được yêu cầu đổi password.

***Lưu ý: + Đầu tiên nhập password mặc định**

+Sau đó mới nhập password mới và lặp lại password mới để xác thực

- \$Users có thể tạo passwordless cho giao thức ssh: sử dụng command “**ssh-copy-id username@comphys.ddns.net -p 1122**”, sau đó nhập password vừa đổi ở trên và đợi thông báo public-ssh-key của máy client đã được add vào Master node. Thực hiện lại kết nối ssh, từ bây giờ Master node sẽ không yêu cầu nhập lại password.

- Tổng Data quota cho các \$USER là 2Tb ở đường dẫn /media/data/\$USER để lưu kết quả/dữ liệu... Hiện tại Master Node chưa được cấu hình Raid 1 (tạo bản Backup cho dữ liệu) nên khuyến nghị thường xuyên backup data về máy client. Khi cấu hình Raid 1 xong, data sẽ được tự động tạo ra nhiều bản sao dự phòng để đảm bảo an toàn về dữ liệu (sẽ thông báo sau).

- Code tính toán mỗi \$USER nên đặt tại đường dẫn /home/\$USER/, do dung lượng SSD không lớn nên sau một thời gian ngắn \$USER nên di chuyển các kết quả/dữ liệu về đường dẫn /media/data/\$USER/ để lưu trữ lâu dài.

2. Tạo file scripts để submit Job (Các file mẫu đã được gửi sẵn vào thư mục /home/\$USER)

****Serial_job.sh***

```
#!/bin/bash
#PBS -N Job_name      # đặt tên cho job
#PBS -o /path/to/output/out
#PBS -e /path/to/error/err
#PBS -l nodes=1:ppn=1 # nodes= số node, ppn = số logical CPU (thread)
#PBS -q serial      # chọn queue thực thi job
Your_command                # Lệnh để chạy code
```

****quad_job.sh***

```
#!/bin/bash
#PBS -N Job_name      # đặt tên cho job
#PBS -o /path/to/output/out
#PBS -e /path/to/error/err
#PBS -l nodes=1:ppn=4 # nodes= số node, ppn = số logical CPU (thread)
#PBS -q quad      # chọn queue thực thi job
```

Administrator: Hoang Nguyen
Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

module load mpi-4.1

Mpirun -np 4 ./your_command # Lệnh để chạy code sử dụng môi trường
Parallel với thư viện MPI

* Note: số core (number_core) phải thống nhất trong toàn bộ file script

- * **PBS -q** = **serial** sẽ sử dụng **1 CPU/1 node** để tính toán
- = **quad** sẽ sử dụng **4 CPU/1 node** để tính toán
- = **octa** sẽ sử dụng **8 CPU/1 node** để tính toán

3. Submit, theo dõi và xóa Job:

- Để submit Job sử dụng lệnh: **qsub Job_name**
- Để theo dõi Job sử dụng lệnh: **qstat** (cho thông tin cơ bản)
qstat -f ID_job (cho thông tin cụ thể về Job, các lỗi đang gặp...)

Một số trạng thái (state) của Job như: Q (queue waiting- job đang đưa vào hàng đợi để chạy), R (running- Job đang được thực thi), E (báo lỗi và đưa vào hàng đợi, Job không được thực thi), C (Complete – Job đã hoàn thành)...

Lưu ý: Khi sử dụng lệnh qstat để kiểm tra trạng thái Job, sau 1 thời gian nếu Job không chuyển từ trạng thái Q sang R hoặc báo lỗi E thì user nên chạy lệnh **qstat -j Job_ID** để xem lỗi cụ thể của Job nhằm sửa lỗi.

Một số lỗi cơ bản:

JOB_EXEC_OK	0	Job execution successful
JOB_EXEC_FAIL1	-1	Job execution failed, before files, no retry
JOB_EXEC_FAIL2	-2	Job execution failed, after files, no retry
JOB_EXEC_RETRY	-3	Job execution failed, do retry
JOB_EXEC_INITABT	-4	Job aborted on MOM initialization
JOB_EXEC_INITRST	-5	Job aborted on MOM init, chkpt, no migrate
JOB_EXEC_INITRMG	-6	Job aborted on MOM init, chkpt, ok migrate
JOB_EXEC_BADRESRT	-7	Job restart failed
JOB_EXEC_CMDFAIL	-8	Exec() of user command failed

```
[nthoang@comphys ~]$ qsub job.sh
11.comphys
[nthoang@comphys ~]$ qstat
```

Job ID	Name	User	Time Use	S	Queue
11.comphys	test	nthoang	0	R	octa

- Để xóa Job sử dụng lệnh: **qdel Job_ID**
- Để giữ/dừng tạm thời một Job: **qhold Job_ID**

4. Modules - environment:

- Mặc định, các \$USER đã được export PATH để sử dụng được các software cơ bản, tuy nhiên khi submit job để đảm bảo các Compute nodes hiểu được các package/software liên quan để chạy code và tránh sự xung đột giữa các packages/software với nhau, vui lòng sử dụng command “module load \$software/packages-name” đặt phía trước command chạy code để đảm bảo Job được thực thi mà không bị báo lỗi.

```
root@comphys:~
File Edit View Search Terminal Help
[root@comphys ~]# module avail
----- /share/installs/modulefiles -----
dot      module-git  modules    null       python3.9  use.own
gcc-9    module-info mpi-4.1    python3    python3.10

Key:
modulepath
[root@comphys ~]# module load python3.10
[root@comphys ~]# module list
Currently Loaded Modulefiles:
 1) python3.10
[root@comphys ~]#
```

- Chi tiết các command modules – environment:

- + module avail: các packages/software đã được cài đặt trên hệ HPC
- + module load \$packages-name: tải packages cần thiết ra biến môi trường
- + module list: liệt kê các packages/software hiện đang tồn tại trong biến môi trường
- + module unload \$packages-name: ngắt các biến môi trường

5. Packages/software/library

- Các packages/software của hệ HPC được cài đặt tại đường dẫn /share/installs/, đường dẫn này được SHARE cho mọi \$USER và toàn bộ các compute nodes trong hệ. \$USER có thể cài đặt (bằng compile source code) các package thêm nếu muốn tại

Administrator: Hoang Nguyen

Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

đường dẫn này để sử dụng trên hệ HPC (hoặc liên hệ quản trị viên để được hỗ trợ). Vì được SHARE sử dụng chung nên \$USER vui lòng không remove/delete các Folder/files trong đường dẫn này.

- \$USER cài đặt các thư viện và package sử dụng pip3 trong python3 (mặc định là python3.7) thì sử dụng command “**pip3.7 install your_package/library**” để cài đặt trên hệ.

-\$USER sử dụng phiên bản khác của python (#3.7) thì sử dụng pip3.9/pip3.10 để install packages cần thiết.

- Nhằm hướng đến sự ổn định cho hệ HPC nên các package/library cài đặt từ các **mirror source** chỉ có user root/admin mới có quyền cài đặt, các \$USER muốn cài đặt thêm các library/package đặc biệt mà không thể compile từ source code vui lòng liên hệ quản trị viên để được hỗ trợ.

6. Pyscf

Các \$USER nếu gặp khó khăn khi cài đặt Pyscf tại thư mục /home/\$USER thì có thể sử dụng script được đóng gói sẵn để cài đặt tự động. Sau khi login, tại thư mục /home/\$USER sử dụng lần lượt các command sau:

```
cp -rf /share/pyscf-install /home/$USER
```

```
cd pyscf-install
```

```
sh ./pyscf-install.sh
```

7. Một vài ví dụ về script submit job

Các file script mẫu dưới đây có sẵn tại đường dẫn /share/scripts/

**Job sử dụng openmpi để tính toán song song*

```
#!/bin/bash
```

```
#PBS -N test
```

```
#PBS -l walltime=1:00:00 #chỉnh lại walltime cho phù hợp với job, đơn vị Hour (1:00:00 = 1 giờ)
```

```
#PBS -o /home/nthoang/out #chỉnh lại đường dẫn cho phù hợp và tên output mong muốn
```

```
#PBS -e /home/nthoang/err #chỉnh lại đường dẫn cho phù hợp và tên error mong muốn
```

```
#PBS -l nodes=1:ppn=4
```

```
#PBS -q quad #Chọn queue phù hợp cho job.
```

Administrator: Hoang Nguyen

Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

```

cd test
module load mpi-4.1
module load gcc-9
mpirun -np 4 ./vampire-parallel

```

**Job sử dụng thư viện openmpi để tính toán song song và python3.7*

```

#!/bin/bash
#PBS -N test
#PBS -l walltime=72:00:00
#PBS -o /home/$USER/out
#PBS -e /home/$USER/err
#PBS -l nodes=1:ppn=8
#PBS -q octa #defines the destination queue of the job.

```

```

cd test
module load mpi-4.1
module load python3
python3.7 h2o.py

```

**Job sử dụng thư viện openmpi, python3.9 và gcc-9*

```

#!/bin/bash
#PBS -N test
#PBS -l walltime=128:00:00
#PBS -o /home/$USER/out
#PBS -e /home/$USER/err
#PBS -l nodes=1:ppn=8
#PBS -q octa #defines the destination queue of the job.

```

```

cd test
module load mpi-4.1
module load python3.9 #***#

```

```

module load gcc-9
Administrator: Hoang Nguyen
Contact: nthoang@hcmip.vast.vn

```

```
python3.9 h2o.py
```

****nhớ export PATH cho pyscf vào ~/.bashrc trước:

```
export PYTHONPATH=/home/$USER/pyscf:$PYTHONPATH"
```

***Đối với các bài toán lớn/phân tử lớn:**

```
#!/bin/bash
```

```
#PBS -N test
```

```
#PBS -l walltime=240:00:00
```

```
#PBS -o /home/$USER/output_job
```

```
#PBS -e /home/$USER/error
```

```
#PBS -l nodes=1:ppn=32:bigmem
```

```
#PBS -q molecular #defines the destination queue of the job.
```

```
cd test
```

```
module load python3
```

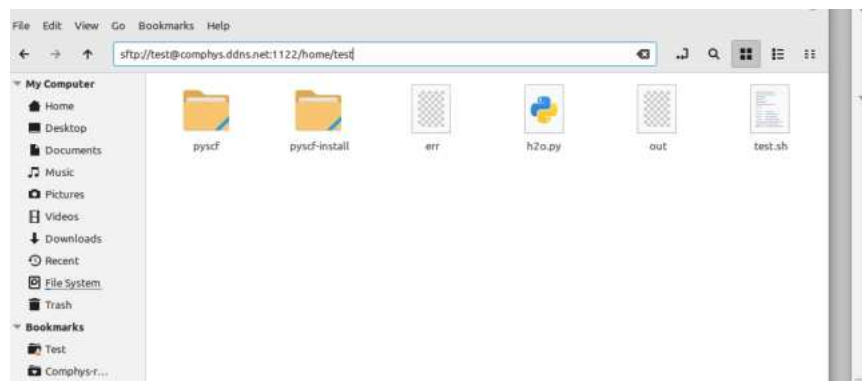
```
python3.7 C6H10O3.py
```

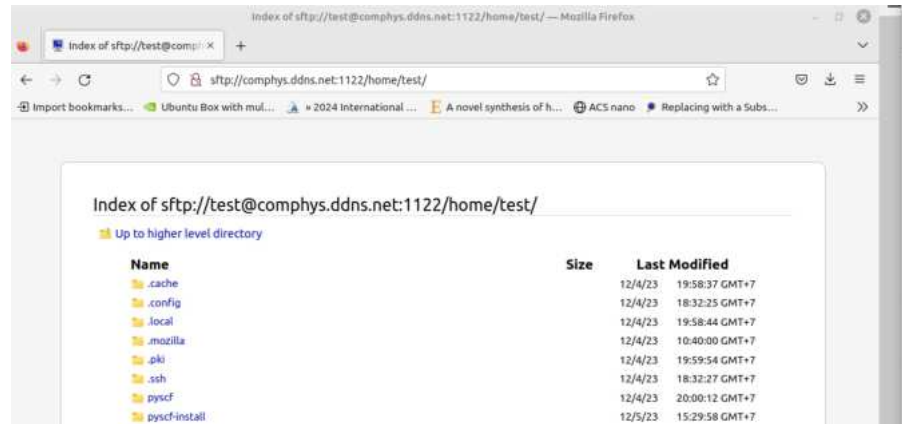
8. Sync data/kết quả tính toán từ hệ HPC về máy cá nhân:

Có nhiều cách để copy/sync data giữa máy client và hệ HPC.

1) Sử dụng giao thức SFTP trên file explorer của Linux Distro/MacOS/Web browser có hỗ trợ SFTP

sftp://\$USER@comphys.ddns.net:1122/home/\$USER/\$path-to-data





2) Sử dụng command:

Sử dụng riêng lẻ các command như scp, sshpass, rsync...

```
scp -r -P 1122 $USER@comphys.ddns.net:/home/$USER/$path-to-data
```

```
rsync -azvh -e "ssh -p 1122" $USER@comphys.ddns.net:/home/$USER  
/path/to/data/storage/on/PC/laptop
```

(để sử dụng rsync, máy client phải được cài đặt rsync)

Hoặc kết hợp nhiều command:

```
sshpass -p "$password-of-user" scp -r -P 1122  
$USER@comphys.ddns.net:/home/$USER/$path-to-data
```

```
sshpass -p "$password-of-user" rsync -azvh -e "ssh -p 1122"  
$USER@comphys.ddns.net:/home/$USER /path/to/data/storage/on/PC/laptop
```

trong trường hợp tạo passwordless giữa máy client và HPC. Nếu đã tạo passwordless thì không cần sử dụng sshpass.

3) Sử dụng software của bên thứ 3:

Một số phần mềm thông dụng miễn phí trên cả môi trường windows/linux như WinSCP, Filezilla, Cyberduck...