

I H C QU C GIA TP.HCM
TR NG I H C KHOA H C T NHIÊN

KHOA V T LÝ
BM V T LÝ NG D NG

SERMINAR

MATRIX – ISOLATION RAMAN SPECTROSCOPY

HIGH - PRESSURE RAMAN SPECTROSCOPY

www.mientayvn.com

GVHD : NGUY N V N NH

HVTH : Tr n Th M H nh

TP.H Chí Minh, tháng 04/2010

QUANG PH RAMAN TÁCH N N

(MATRIX - ISOLATION RAMAN SPECTROSCOPY)

Hì n nay dùng ph ãng pháp phân tích ph ãng nghiên c ù các thành ph ãn hóa h ãc, các tính ch ãt hóa h ãc c a m u, nghiên c ù b m t m utr ãn ph ãn b i n. V ãn t ra ãy là mu ãn nghiên c ù tính ch ãt c a các lo ãi h p ch ãt kém b n h o c không th ãt n t i trong ãi u k i n bình th ãng (các lo ãi ion và g c t do h o t ãng m nh....) thì ãng ãi ta ph ãi dùng k thu t tách g c ion, g c t dora kh ãi h p ch ãt sau ó m ãi có th ãp d ãng các ph ãng pháp o và phân tích ph ãng thông th ãng. K thu t tách m u ó là matrix - isolation (MI).

A. K THU T MI

I. L CH S : Ra ãi t ãn m 1954 trong phòng thí ãng h i m Pimentel, k thu t này ãc phát tri ãn ch ãy u b i Pimentel và các c ãng s .

II. NGUYÊN LÝ CHUNG :

Trong ph ãng pháp này, m u th ã khí và ch ã t n ãn là khí tr ã (Ar hay Kr) ãc tr ãn l ãn v ãi nhau và l ãng ãng trên l c a s m u trong su t ãc làm l ãnh ãn 10 - 20K b ãng máy ãi u ãhi t. Khi tr ãn l ãn v ãi t l ã 1: 500 hay cao h ãn, các ph ãn t ã m u ãc tách l ãn nhau hoàn toàn trong ch ã t n ãn khí ãng l ãnh.

Lúc này bên trong gi ãa các ph ãn t ã không có s ã t ãng tác l ãn nhau (v ã b c ô l p b ãi khí n ãn) m c dù có s ã t ãng tác r t y u qua l ãi gi ãa khí m u và khí tr ã. M u hoàn toàn b c ô l p.

S :

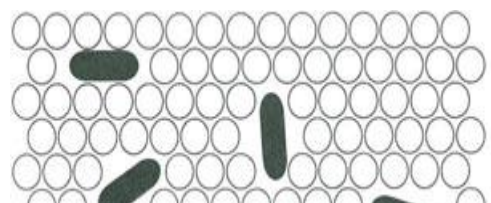
M u
(ph ã khí)

T l ã 1: 500

C a s c h a m u
(làm l ãnh t ãi 10K)

Các ph ãn t ã khí m u b
c ô l p v ãi nhau trong khí
n ãn.

Ch ã t n ãn
(ch ãt khí)

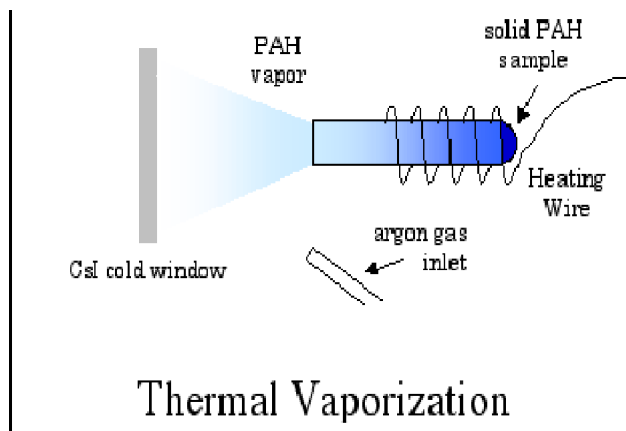


- **ivim u (pha khí)** : Có nhi u cách t o m u pha khí .

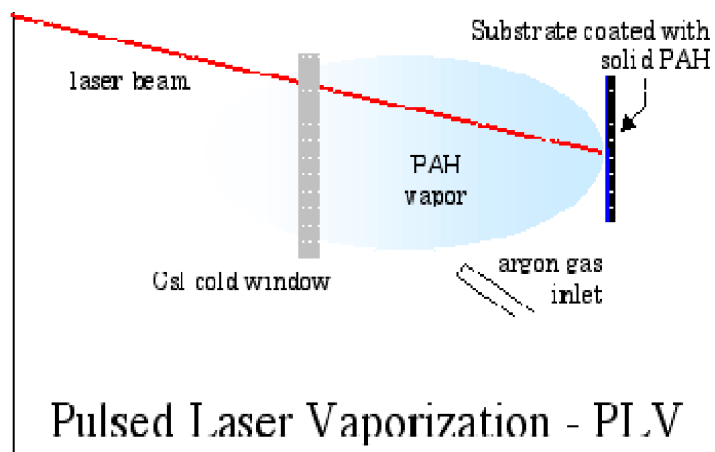
- M u có s n d ng khí (khí clo, khí oxi...)



- M u PAH r n th ng hoa khí có nhi t phù h p.



- Nung nóng m u r n b ng i n c c, dùng laser ablation, laser xung .



- **khí trơ**: Có nhiều loại khí có thể gọi chung (ngắn gọn) nhất thì phải làm khí trơ điển hình: N_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 nhưng các loại khí này có thể tham gia các phản ứng hóa học nên rất ít khi dùng. Hiện nay các loại khí dùng làm khí trơ phổ biến nhất là các loại khí trơ: Ar, Ne, Kr, Xe.....bởi vì chúng có tính trơ là không tham gia các phản ứng hóa học.

Các phương pháp tạo mẫu:

Có hai phương pháp chính để tạo mẫu MI:

Sử dụng thành bên ngoài và tạo mẫu bên trong.

Tùy theo yêu cầu nghiên cứu mà ta có thể sử dụng một hoặc kết hợp các phương pháp này với nhau.

Các phân tử ở pha khí từ các hỗn hợp, được lắng đọng với một lượng dư khí nền.

Các phân tử ở pha khí được tạo bởi các phản ứng hóa học, được lắng đọng với lượng dư khí nền



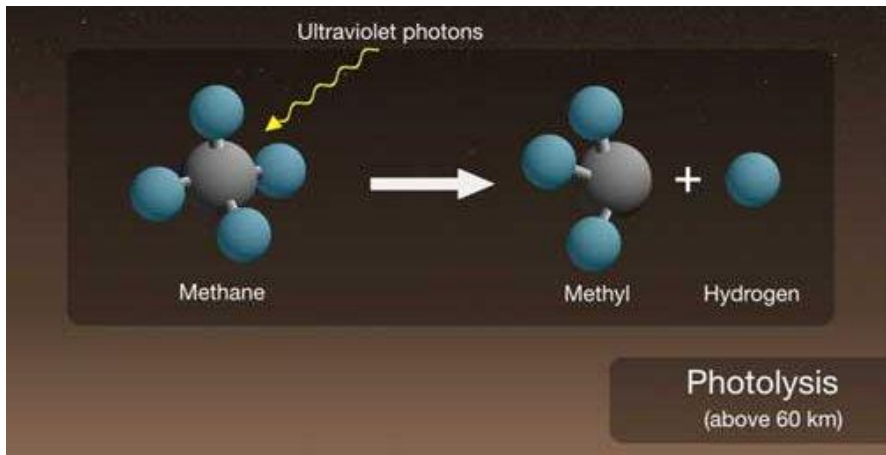
Sử dụng thành bên ngoài
Tổng hợp bên trong

Các phản ứng hóa học tức thời trong chất nền.

Sự quang phân của các tiền chất tách nền

Phương pháp tổng hợp các phân tử mẫu MI

Hiện tượng quang phân: sự bắt gặp liên kết trong hợp chất ban đầu khi có ánh sáng kích thích.



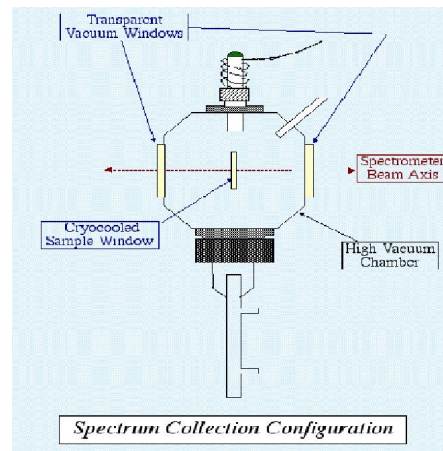
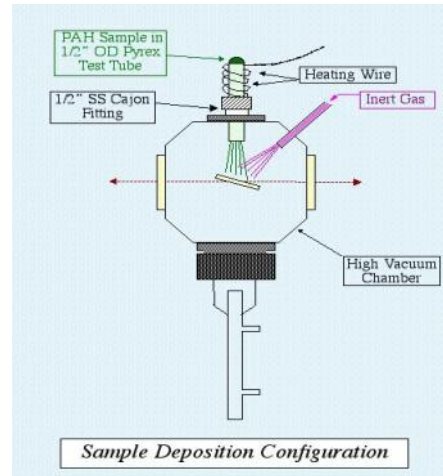
III. TH C NGHI M:

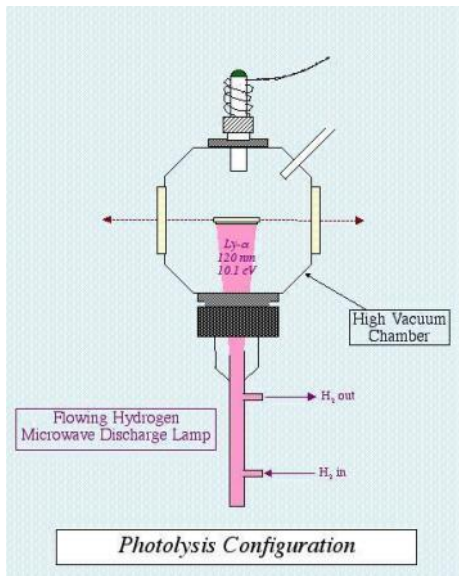
Tr c tiên, các c a s m u c làm l nh n 10 K (4 K cho ch t n n neon) và c t i di n v i nh ng tr c tia c a quang ph k , n i m t ph n n c a b m t tr ng c ghi.

Sau ó, c a s c quay i di n v i các c ng l ng ng m u. H i PAH c t o ra b ng cách th ng hoa c a m t m u PAH r n c t trong m t ng nghi m pyrex .Các dòng khí tr i vào h th ng thông qua m t c ng li n k . Hai lu ng h i liên hi p và óng b ng trên b m t c a c a s l nh. Sau khi m t l ng phù h p c a m u ã c l ng ng, l p n n c quay tr v v trí u tiên và ph c a nó c ghi l i và c truy n n quang ph n n.

i v i các nghiê n c u quang ph c a các lo i c t o ra b i quang phân b ng tia t ngo i, các l p n n sau ó có th c quay i di n v i m t c ng th ba c g n

k t v i m t ền dòng hidro phát ra vi sóng.





B. PH RAMAN C A M U MI

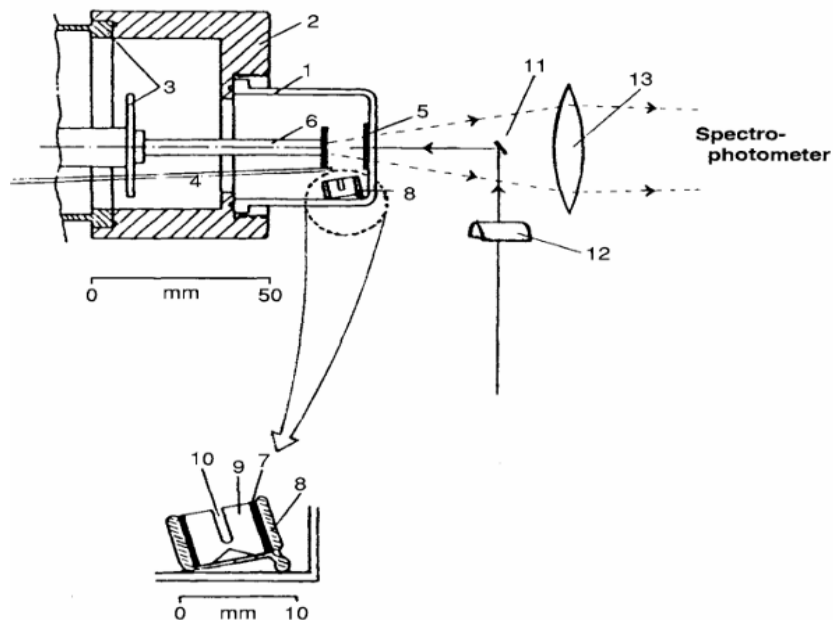
Là ph Raman thu c t m u MI.

Thi t l p thí nghi m quang ph Raman tách n n v c b n gi ng nh quang ph h ng ngo i. S khác bi t chính n m hình d ng quang h c.

Hình d ng tán x ng c ph i c th c hi n trong quang ph Raman khi khí n n và m u b c h i c l ng ng trên l b m t kim lo i l nh (Cu, Al).

Hình bên d i cho th y s b trí d ng c thí nghi m.

Thi t b :



Sơ đồ thí nghiệm Raman công nghệ tách n

Trong đó:

1: l p b c ngoài b ng th y tinh

2: lá nhôm

3: h th ng làm l nh

4: ng d n khí

5: màn b ng thép

6: u nh n c làm l nh

7: t m b o v kh i s phát x

8: l p bao ngoài b ng th y tinh ch u nhi t

9: thanh chì phát ra tia l a

10: ng mao d n ch a m u

11: g ng nh

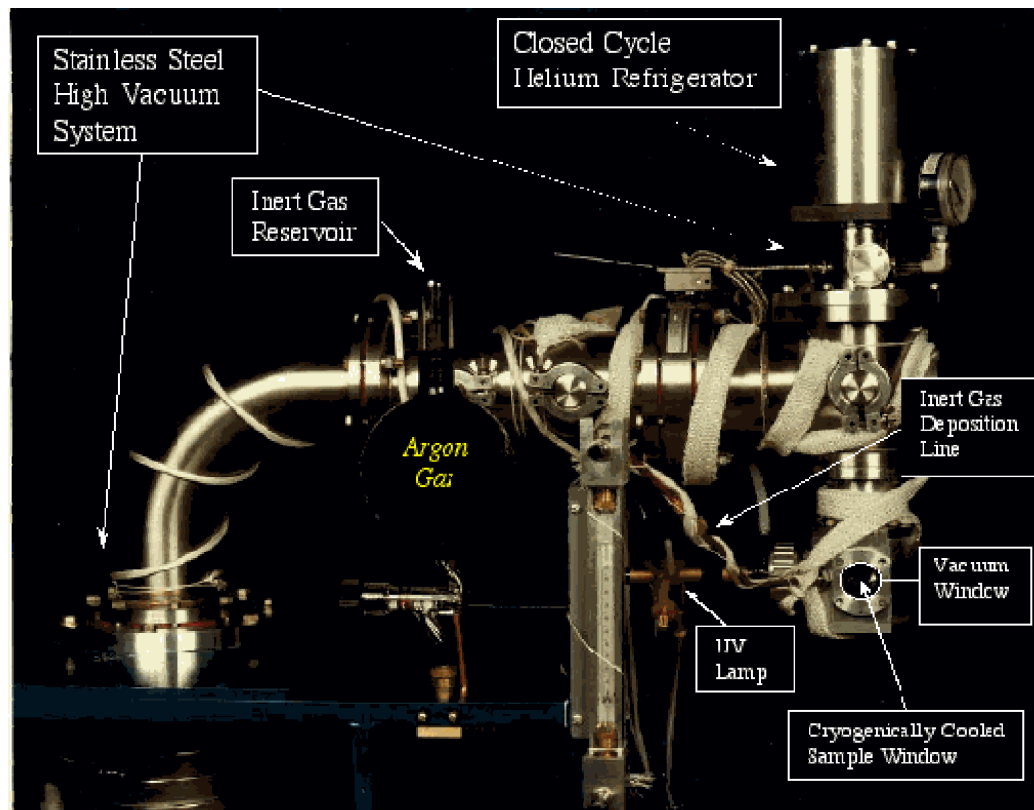
12: th u kính hình tr

13: th u kính h i t

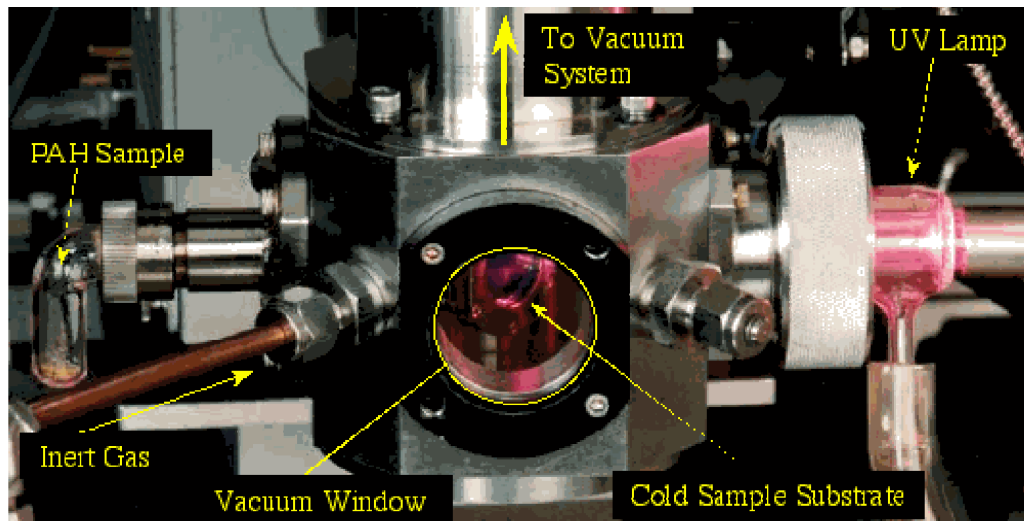
Ho t ng:

ây, h các g ng, th u kính 11, 12, 13 c b trí theo ki u hình h c cho tán x ng c.

- u tiên, khi ch a có m u, ph b m t tr ng c ghi.
- Sau ó, màn s 5 c quay sao cho ch n ngay ng truy n quang u dò 6 t i máy quang ph .
- M u ch a trong ng s 10 c hóa h i nh thi t b s 9, sau ó h i này c phun t i u dò l nh 6.
- Cùng lúc ó, khí n n c ng c phun vào qua ng s 4.
- Hai khí này liên h p và óng b ng trên u s 6.
- Sau ó màn 5 c quay i, m u lúc này s n m ngay trên ng truy n quang h c t i máy quang ph , ph Raman c a nó s c ghi l i và cho ta thông tin c n thi t.



C u t o c a t h i t b t o m u M I



Thí nghi m quang ph Raman tách n n ngu n kích thích là òn UV

Chú ý :

- Ph Raman th ng có c ng y u khó quan sát n u t ng c ng laser kích thích thì ph đ quan sát h n nh ng i u này làm nhi t bu ng m u t ng lên do hi u ng nhi t c a laser và gây ra s khuy ch tán c a các phân t khí n n và phát hu nh quang . Nên ph Raman ph i c quan sát đ ng c ng h ng .

- Raman c ng h ng

❖ Hi u ng RR x y ra khi t n s laser kích thích c i u ch nh sao cho b ng v i các t n s c a các tr ng thái i n t kích thích . Khi ó c ng c a ph Raman c t ng lên r t nhi u (gì i h n t 1000 n 1000000) . Tuy nhiên các đ i c a ph Raman t phát thì l i không c t ng.

❖ Do ó laser có th thay i t n s c s đ ng r t ph bi n . Th m chí khi t n s c a laser không t n các tr ng thái i n t b kích thích m t cách chính xác thì s t ng c a tính hi u Raman c ng x y ra r t áng k

- Ch t l ng ph thu c ph thu c nhi u y u t : n n chu n b (n n càng s ch thì ph thu c càng t t nh ng quá trình chu n b t n nhi u th i gian), khí m u, cách b trí và t i n hành thí nghi m, t l phân c c c a nguyên t m u, nhi t n n.....

- Ch t t p n n hay t p ch t đ u do quá trình b m có th gây ra khuy ch tán và phát hu nh quang.

Tuy nhiên ph Raman v n thu n l i h n ph h ng ngo i.

* ng đ ng:

Ph MI ã c s đ ng r ng rãi cho các nghiê n c u trong hóa h c và v t lý sau ây:

- Gi ng v i ng đ ng c a ph MI, c bi t là dùng nhi u trong l nh v c hóa vô c , nghiê n c u các lo i ion, g c t do.(vd:Nghiê n c u ph Raman c a s n ph m ph n ng gi a kim lo i ki m v i nguyên t halogen trên n n khí tr (Andrews và các c ng s)
- C u t o (conformations) trong phân t .
- T ng tác y u gi a các phân t .
- Các y u t hóa h c và các ph n ng nhi t cao, ng đ ng trong ngành h t nhân và nghiê n c u không gian.
- Các c ch ph n ng .
- ng đ ng trong phân tích.

C. NG Đ NG PH RAMAN TÁCH N N

ng d ng 1 :

Andrew và các c ng s ã nghiên c u ph h ng ngo i và ph raman c a s n ph m c a kim lo i ki m và nguyên t halogen trên n n khí hi m.

Cho h i nguyên t Cs (Cs là kim lo i ki m) ph n ng v i Cl₂ trên n n khí Ar (t lê 1/100) s n xu t Cs⁺(Cl₂)⁻.

Ion (Cl₂)⁻ h p th t i a g n b c sóng 365nm n 500nm vì v y ây dùng v ch 457,9nm c a laser ion Argon (công su t 75mW- công su t c này c xem là nh) thu c ph raman c ng h ng t ng c ng dao ng c a ion (Cl₂)⁻.

Hình 3-28 cho th y ph Raman c a ion (Cl₂)⁻ v ch c b n và các h a t n.

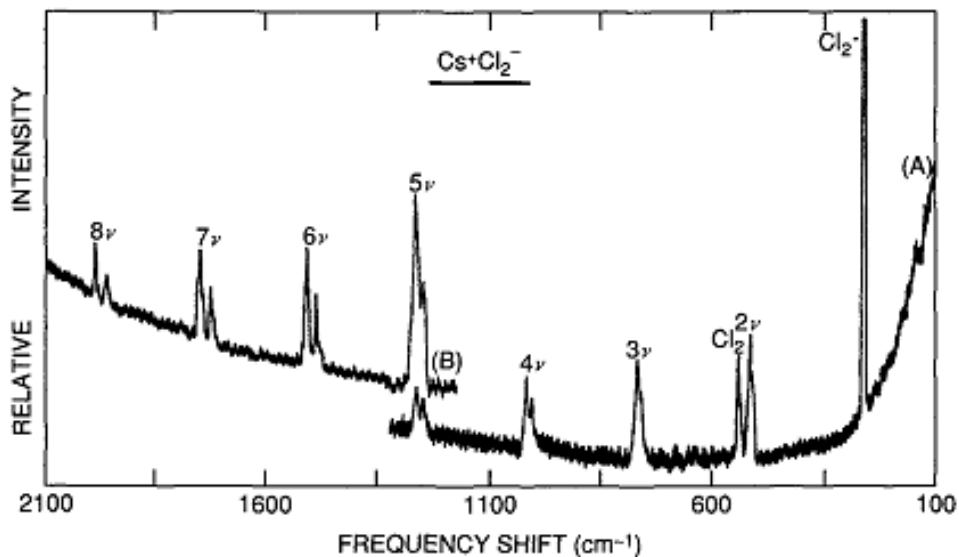


Figure 3-28 Resonance Raman spectrum of matrix-trapped Cs⁺ Cl₂⁻ (75 mW, 457.9 nm excitation). (A) 0.3 × 10⁻⁹ A range, 3-s rise time; (B) 0.1 × 10⁻⁹ A range, 10-s rise time (reproduction with permission from Ref. 96. Copyright 1975 American Chemical Society.)

- G m v ch c b n 259cm⁻¹, theo sau là chu i dài các h a t n, ây có 8 h a t n.
- C ng các h a t n gi m theo chi u t ng c a t n s hay gi m theo chi u t ng c a b ch a t n.

D a vào vi c quan sát các t n s c a các dãy h a t n ng i ta tính toán c h ng s dao ng phi i u hòa và n ng l ng phân gi i c a nguyên t .

Chú ý : Nguyên nhân xu t hi n các h a t n là do các phân t dao ng theo th Morse.

Các h t t p trung nhi u nh t tr ng
 thái c b n v = 0 và kh n ng d ch
 chuy n lên m c v = 1 là nhi u nh t nên
 c ng l n. S d ch chuy n ó g i là
d ch chuy n c b n ($\Delta v = \pm 1$).

Các d ch chuy n tho m ả n $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ ít x y ra h n nên c ng y u h n g i là *các h a t n*.

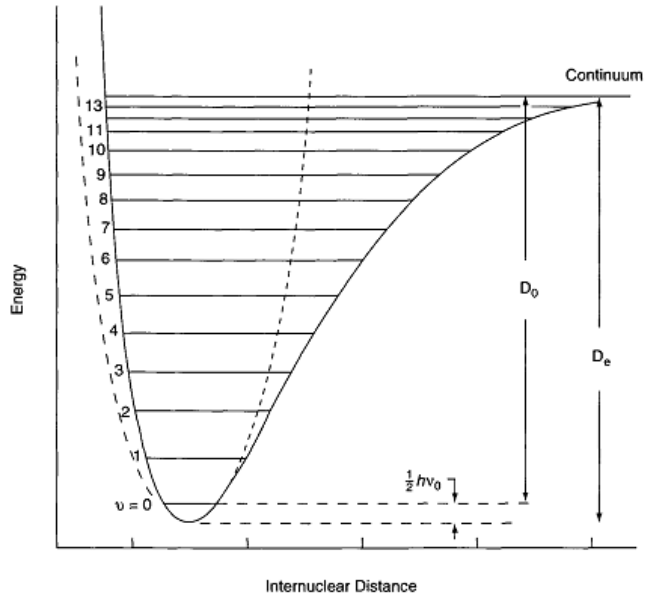


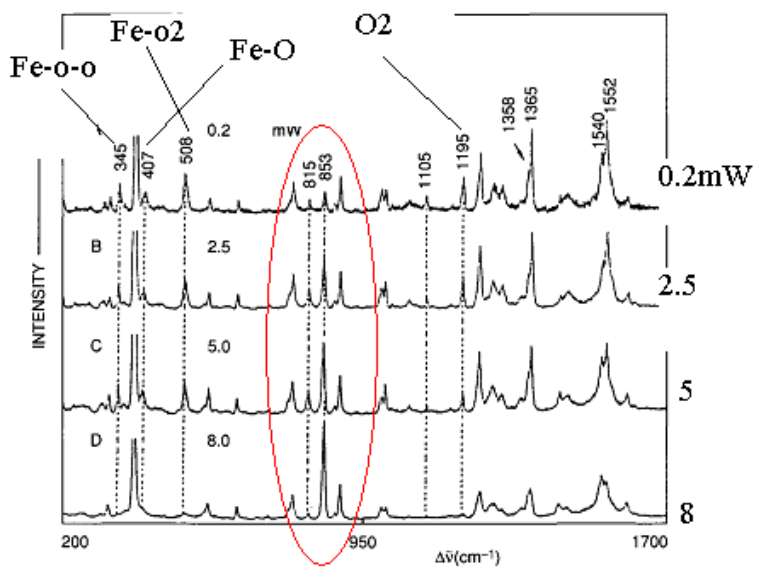
Figure 1-6 Potential energy curve for a diatomic molecule. Solid line indicates a Morse potential that approximates the actual potential. Broken line is a parabolic potential for a harmonic oscillator. D_e and D_0 are the theoretical and spectroscopic dissociation energies, respectively.

ng d ng 2 :

Nghiên c u nh ng m u ch t không b n hay khó t o ra i u ki n th ng..

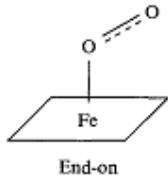
o ph c a Fe (TPP- dg : dialogue of tetraphenylporphyrinato anion) v i O₂

- nhi t 30K .
- ngu n laser ion Kr b c sóng là 406,7nm.
- thay i công su t c a laser ta thu c ph nh hình bên d i.



V i s t oxít có d ng c u trúc lo i end-on và side-on

Dạng end-on như hình vẽ

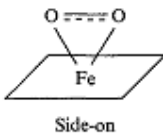


Giá trị 2 nguyên tử O với nhau O-O 1195cm^{-1}

Giá trị Fe và O₂ : Fe-O₂ 508cm^{-1}

Giá trị Fe-O-O : 345cm^{-1}

Dạng side-on như hình vẽ



Ta thấy có khác là chỉ có 2 dao động :

Giá trị 2 nguyên tử O với nhau O-O 1195cm^{-1}

Giá trị Fe-O: 407cm^{-1}

Những dữ liệu nói trên ta quan sát được trên hình trên khi dùng công suất laser là 0,2mW. Các dữ liệu còn lại là phần của các dao động của Fe và O₂.

Nhận xét :

- Khi tăng dần công suất thì các dao động về phía nói trên yếu dần và biến mất hoàn toàn khi công suất lên 8mW.
- Ngược lại, về phía 815cm^{-1} và 853cm^{-1} , ban đầu khi công suất là 0.2mW các dao động yếu, khi công suất thì các dao động mạnh dần lên.
- Riêng về phía 815cm^{-1} tăng dần A,B,C những dao động và mặt C sang D (sự ưu tiên về phía 815cm^{-1} khi hình C sang D có giả thiết là do khi công suất laser lớn làm chuyển từ dạng g c liên kết -cation sang non - cation).

HIGH - PRESSURE RAMAN SPECTROSCOPY

PH RAMAN ÁP SU T CAO

Những vật chất và khoáng chất sâu trong lòng trái đất và trên các hành tinh lùn có áp suất và nhiệt độ rất cao (lớp vỏ sâu bên trong lòng trái đất có thể lên đến hàng trăm megabar và nhiệt độ khoảng 3000 K đến 4000 K).

Mục tiêu nghiên cứu vật chất và khoáng chất trên thì vì các nguyên nhân và máy móc xung quanh trong lòng trái đất hoặc trên các hành tinh nghiên cứu là rất khó khăn, tốn kém và có khi là điều không thể.

Có thể nghiên cứu vật chất và khoáng chất trong phòng thí nghiệm điều kiện gần giống như trong lòng trái đất hay trên các hành tinh thì chúng ta phải dùng dụng cụ tạo ra áp suất và nhiệt độ cao là diamond anvil cell (DAC).

I. DỤNG CỤ TẠO ÁP SUẤT DAC:

1. Cấu tạo:

Thiết bị tạo áp suất có thể là 1 buồng pittông-xilanh hoặc 1 DAC (diamond anvil cell: buồng tạo áp suất bằng kim cương). Đây chúng ta xét dụng cụ DAC.

a. Chi tiết mô tả cấu tạo của DAC ưu tiên:

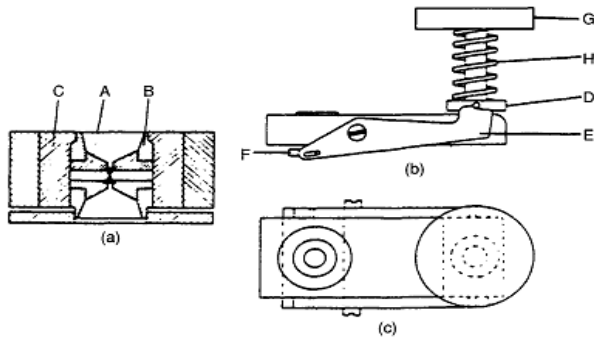
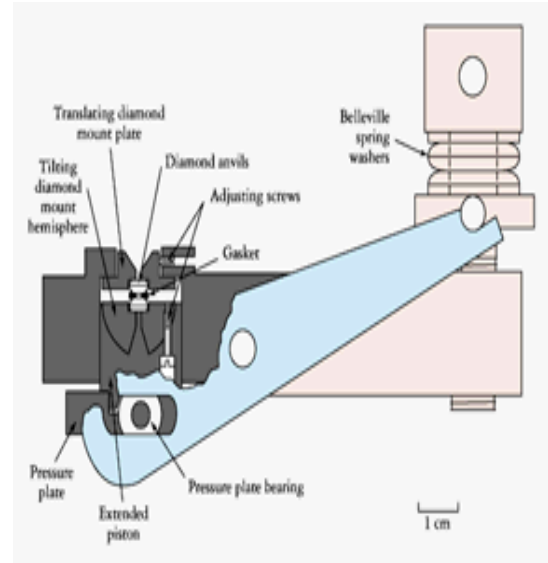


Figure 3-1 Diamond anvil high-pressure cell. (a) Detail of diamond cell. (b) Side view. (c) Front view. A and B, parts of piston; C, hardened steel insert; D, presser plate; E, lever; G, screw; H, calibrated spring. (Reproduced with permission from Ref. 1.)



G: đinh vít, đai ốc

H: lò xo Belleville

Trong đó:

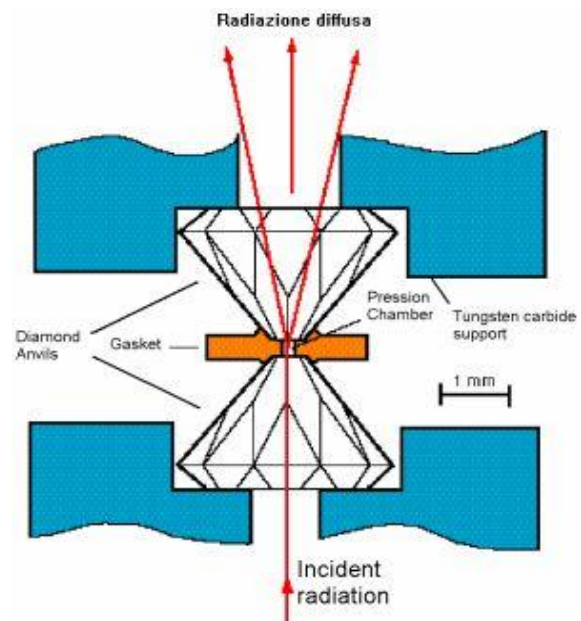
A, B: Piston

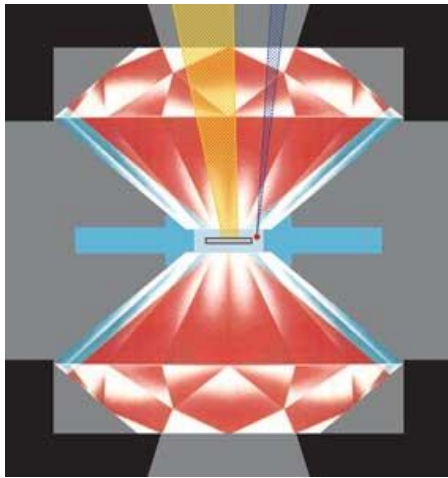
C: vỏ kim loại cứng gắn vào

D: bản kim loại nén

E: đòn bẩy

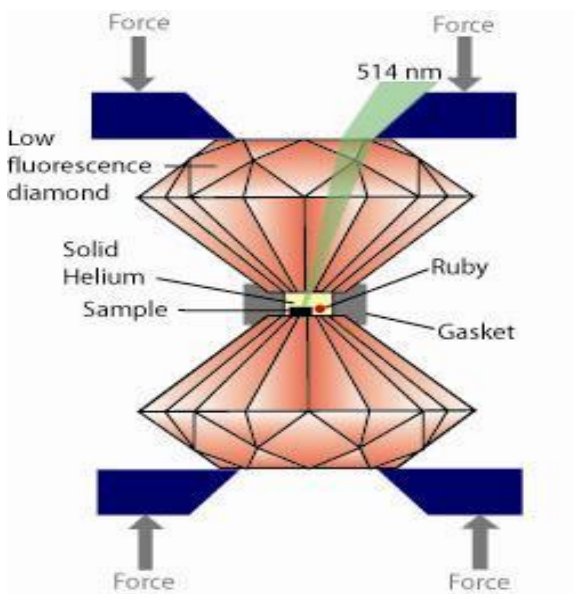
b. Hai viên kim cương làm bằng chất lỏng quý cao, kim cương flawless, thường là vụn 16 khía cạnh. Nó thường cân nặng 1/8 đến 1/3 carat (25-70 mg). Thường chọn kim cương là do nó là vật liệu có độ cứng cao (chịu nén tốt), không dẫn điện và dẫn nhiệt rất tốt. Chính vì vậy vì thế mà kim cương truyền nhiệt rất tốt. Vật liệu kết dính là kim cương trong suốt vì hầu hết các bức xạ nên các bức xạ có thể chiếu xuyên qua kim cương để kích thích mẫu.





c. Các bộ phận khác

- *Gasket* - một lá carbon (~ 0,2 mm dày (trước khi nén) mà chia hai culets. Nó có một vai trò quan trọng: chia các mẫu vật để cho thể tích nhỏ trong một khoảng giá.
 - Tiêu chuẩn vật liệu gasket là kim loại cứng và các hợp kim carbon, chẳng hạn như thép không gỉ, Inconel, Diborua, iridi hoặc cacbua vonfram.
- Ngoài ra còn *áp suất truyền trung gian* là các loại khí Ar, Ne, ... để biệt ethanol hình thành là khá phổ biến vì dễ dàng xử lý (gây ra áp suất thể tích). Ưu điểm là truyền áp suất cho mẫu, giảm áp lực lên bề mặt mẫu nên không làm hỏng mẫu.



Vd: Trong hợp chất mẫu có khí He, liên kết giữa chúng là lực Van der Waals yếu, khi chịu nén do áp suất truyền từ kim loại cứng, ép các phân tử khí lại gần nhau, tạo ra áp suất lớn và truyền cho mẫu. Mẫu chịu áp suất từ môi trường khí nén.

- *M u Ruby*: bi t c v t ã áp su t nh mong mu n hay ch a, ng i ta tr n l n vào trong m u v t m t l ng nh (kho ng 0,5 %) m t lo i tinh th nào ó mà ng i ta bi t tr c c b c sóng c a nó ph thu c vào áp su t.

Vd : Tr n l n vào trong m u v t m t l ng nh Ruby, th ng dùng Ruby R_1 b c sóng 692,8 nm và Ruby R_2 694,2 nm. Hu nh quang Ruby c gây ra b ng kích thích màu xanh c a laser Ar^+ (488 nm) hay He-Cd (441,6 nm). D a vào ph Ruby thu c c ch s c a b c sóng t ó bi t c áp su t c a m u là bao nhiêu.

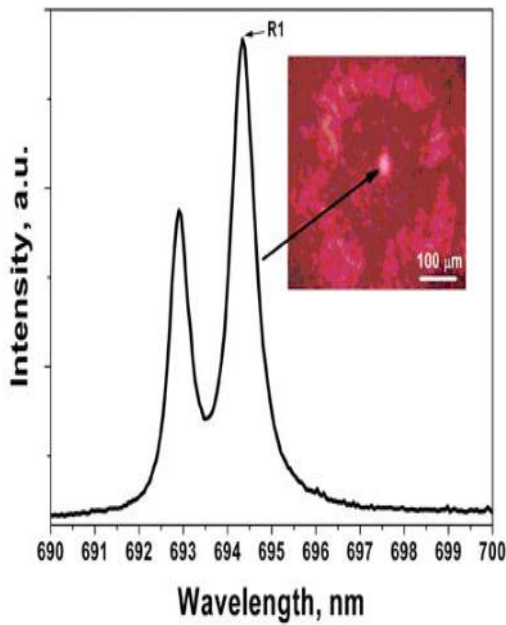


Fig. 2. Photograph of the diamond anvil cell inside the pressure vessel. A ruby crystal is loaded in the cell, and is fluorescing visibly in this image. Inset: spectrum of the ruby fluorescence from the sample. The wavelength shift of the ruby fluorescence is used to measure the pressure in the diamond anvil cell as the stepper motors close the cell after pressurizing with gas.

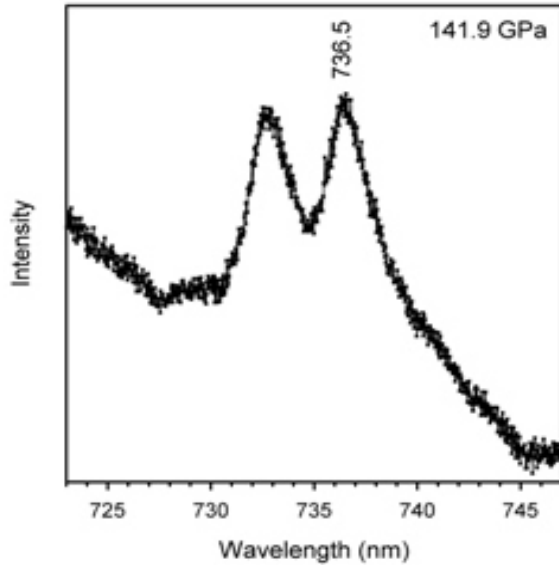


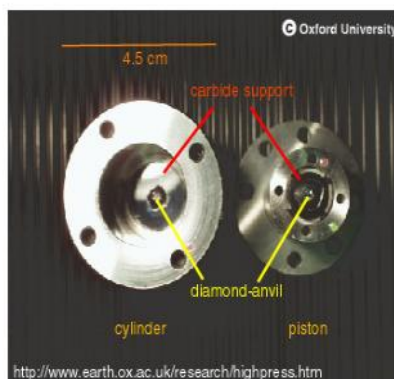
Fig. 2: Excited ruby fluorescence band provides pressure scale.

ng v i b c sóng c a Ruby 736.6 nm thì áp su t t ng ng lúc này là 141,7 Gpa.

- Ph ng pháp khác i u khi n và xác nh áp su t là dùng n tinh th l p ph ng Zirconia .Tuy nhiên h ng pháp này ch xác nh áp su t trong kho ng 50 – 200kbar.

Khi ã có m u áp su t cao, kích thích m u b ng laser b c sóng 632,8nm và 476,5nm vì b c x kho ng 514,5nm và 488,0nm có th gây phát hu nh quang kim c ng.

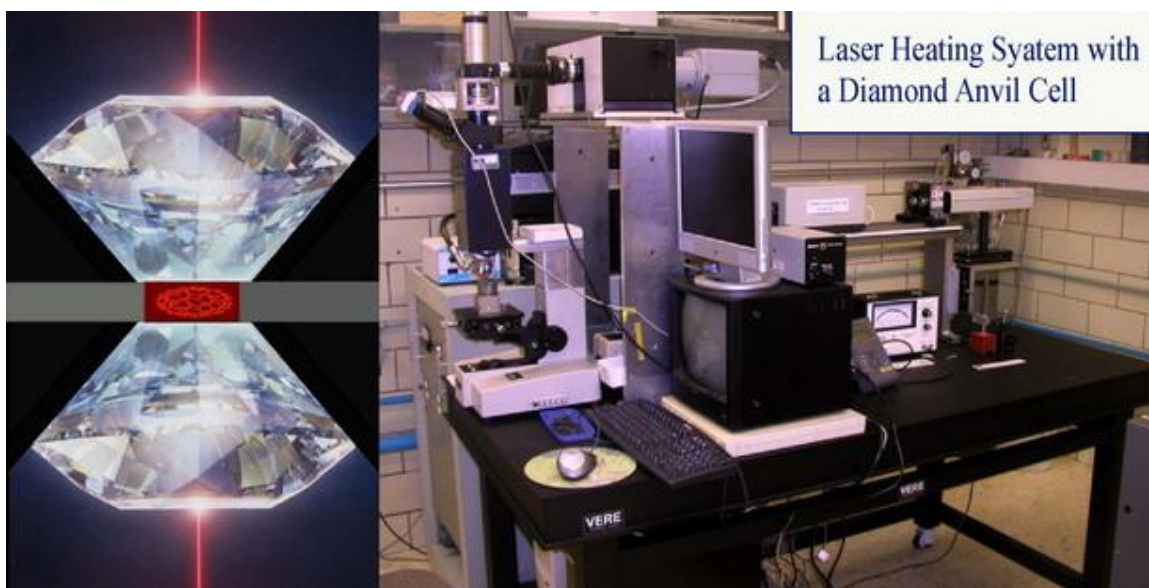
a. B ph n v ch a toàn b các d ng c :



Top view onto an open Mao-Bell type DAC. The main components of the DAC are a long piston-cylinder assembly loaded with a lever arm.

Ngoài thí nghiệm DAC như trên, hiện nay người ta bố trí thí nghiệm nén giãn bằng dùng tia laser xung nóng mẫu (do kim cương dẫn nhiệt rất tốt). Nguồn laser phổ biến có công suất lớn khoảng 90W.

- Left: Sketch of the Diamond Anvil Cell.
- Right: LH-DAC system at the High-Pressure Mineral Physics and Material Sciences laboratory (University of Hawaii) designed by Prof. Li Chung Ming. *This laser-heating system with a Nd-doped YAG laser (wavelength 1064 nm, power 90W) can heat samples in DAC up to 3000 K.*



2. Nguyên tắc hoạt động:

Các hoạt động của DAC dựa vào một nguyên tắc đơn giản:

Dựa vào công thức

$$p = \frac{F}{A}$$

trong đó P là áp suất, F là áp dụng, và S là diện tích tiếp xúc.

- Áp suất tác động ra bằng cách xoay nút vặn trên làm lò xo bị nén xuống cánh tay đòn xiên.
- Cánh tay đòn phía kia bị đẩy lên tạo ra lực đẩy piston đi lên.

- Khi pit tông bẫy i lên s ép hai viên kim c ng l i v i nhau t o ra áp su t cao trong bu ng ch a m u v t.

Vì cánh tay òn phía lò xo dài h n cánh tay òn ti p xúc v i pit tông và di n tích bu ng ch a m u r t nh nên theo công th c trên ch c n m t l c nh ta ã t o ra m t áp su t vô cùng l n c mega bar.

- Áp l c l n ó c truy n t kim c ng n b ph n truy n áp su t trung gian (các lo i khí Ar, He, Ne...), ng th i nhi t c ng c truy n t kim c ng t i b ph n trung gian.
- Do áp su t truy n i nguyên v n trong môi tr ng l ng và khí nên lúc này m u nh n c áp su t c c l n.
- Laser chi u xuyên qua kim c ng t i m u và Ruby, nh ph hu nh quang ruby mà bi t c áp su t m u là bao nhiêu.

T ây có th nghiên c u m u nhi t và áp su t cao trong phòng thí nghi m gi ng nh i u ki n sâu trong lòng t hay nh trên các tinh .

(Pressures reach over 300 GPa (3 million atmospheres) with temperatures perhaps as high as 7000 K (greater than the sun surface temperature) at the centre of the Earth's inner core)

L u ý:

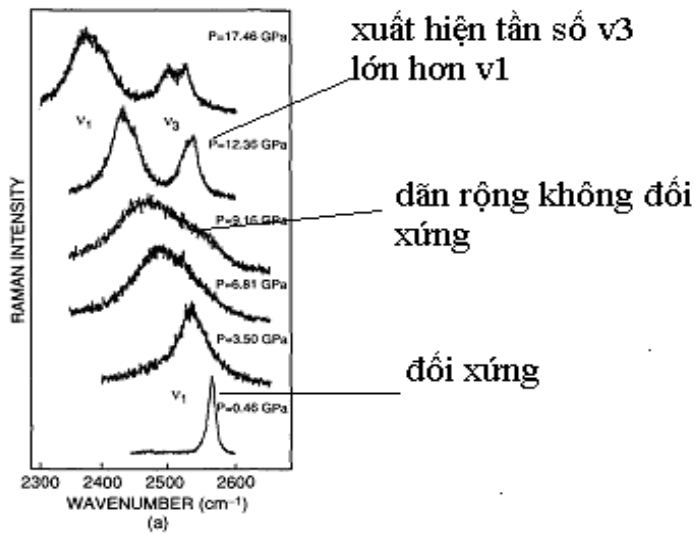
- M u v t t gi a hai viên kim c ng qua m t l p m kim lo i và c bao quanh b i dung d ch d u Nujol ho c Teflon t o ra áp su t th y t nh .Hai i kim c ng ph i c t i di n, song song và v a khít v i bu ng ch a m u tránh th t thoát nhi t gây nh h ng áp su t c n t o.

II. NG D NG :

1. S chuy n pha v t r n áp su t cao

H₂S th r n c t ng áp su t n 20GPa 300⁰K.

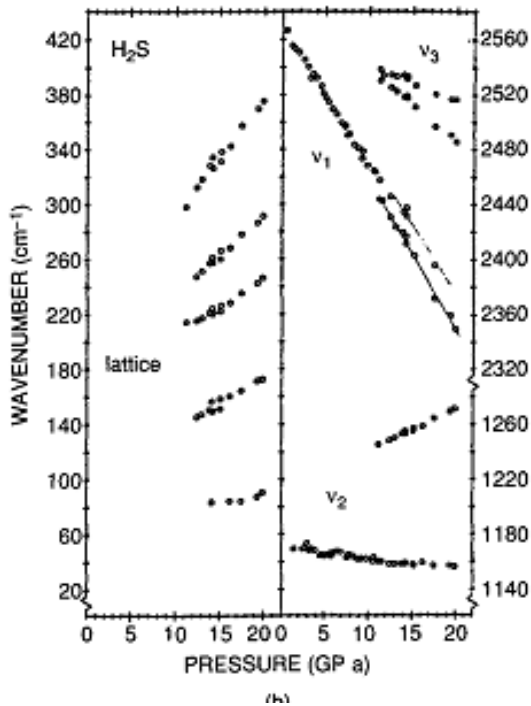
Hình 3-4 cho biết phổ Raman của nguyên tố H₂S dao động theo sự thay đổi của áp suất.



Nhận xét :

- áp suất 0,46 Gpa thì làm mất tính đối xứng
- Khi tăng dần áp suất thì phân tử dịch chuyển và sự giãn nở tăng lên nhưng phân tử vẫn đối xứng. (dịch chuyển màu tím là tần số giảm hay nói cách khác là bước sóng tăng).
- Khi tăng áp suất lên 12.36Gpa xuất hiện thêm nhánh với tần số v₃ cao hơn v₁.
- Khi tăng áp suất lên 17.46 Gpa xuất hiện thêm một nhánh.

Chuyển có sự chuyển pha xảy ra. (đây là 11Gpa)



hình bên ghi lại sự phân tách các dao động nội phân tử (intramolecular) theo áp suất

Nhận xét:

- Tất cả các dao động đều dịch chuyển về phía xanh khi áp suất tăng
- Dao động có tần số $\nu_2 = 1,160\text{cm}^{-1}$ thay đổi khi áp suất tăng từ 0 – 20 Gpa
- Tần số ν_2 thay đổi từ 1250cm^{-1} , xuất hiện khi áp suất tăng đến 10Gpa, dịch chuyển về phía tần số lớn.
- Dao động tần số ν_1 dịch chuyển về phía tần số nhỏ (về phía đỏ) khi áp suất tăng từ 0 - 20 Gpa
- Dao động ν_3 xuất hiện khi áp suất tăng đến 10Gpa và tách ra thành hai nhánh, cùng dịch về phía đỏ khi áp suất tăng.

Dao động các nguyên tử phân tử vào áp suất.

2. Sự thay đổi trong phân bố các vạch Raman theo áp suất:

Trong phổ Raman của 2 chất Mn₂(CO)₁₀ và Re₂(CO)₁₀ khi thay đổi áp suất ta thu được hình bên dưới

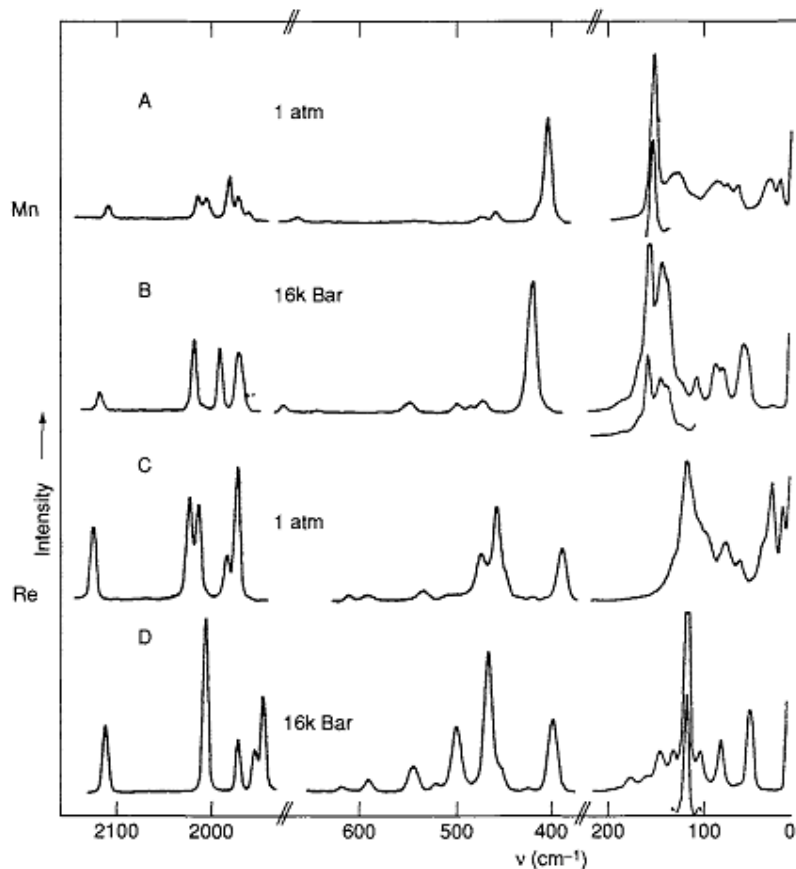


Figure 3-5 Raman spectra of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ at (A) ambient pressure and (B) 16 kbar, and of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ at (C) ambient pressure and (D) 16 kbar in diamond anvil cell. (Reproduced with permission from Ref. 13.)

Nhận xét:

- Khi tăng áp suất thì có sự thay đổi chuyển động phân tử từ D_{4d} sang D_{4h}
- Dao động carbonyl (CO) tương đương với $(E_2 \text{ doublet})$ ở sóng 2020cm^{-1} khi tăng áp suất thì chuyển sang tương đương với $(E_2 \text{ doublet})$ ở sóng 2000cm^{-1} (quan sát từ C sang D). Tương tự cho từ A sang B khi tăng áp suất thì tương đương với $(E_2 \text{ doublet})$ chuyển sang tương đương với $(E_2 \text{ doublet})$.
- 3 dải khác trong vùng này xuất hiện ở áp suất cao ở sóng dưới 2000cm^{-1} (quan sát B)

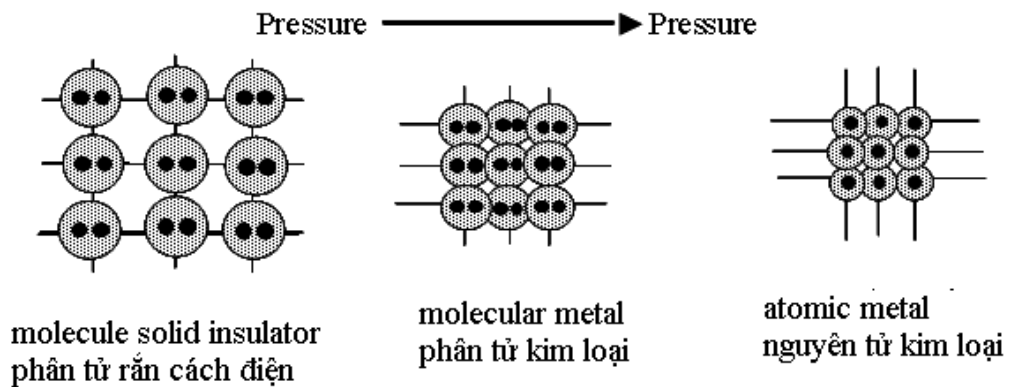
Từ hai dữ liệu trên chúng ta có thể suy ra rằng khi áp suất cao hay có sự thay đổi cấu trúc phân tử phức tạp.

- Sự chuyển tiếp xảy ra: áp suất 8 kbar đối với $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ và 5 kbar đối với $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Sự chuyển tiếp xảy ra ở áp suất dưới 140 kbar.

3. Bối cảnh và tính kim loại của hydro ở áp suất megabar

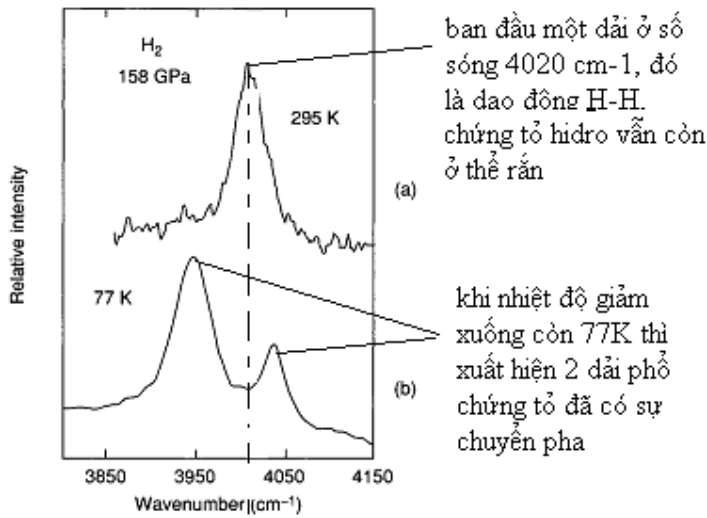
Vì nén hydro ở áp suất cao là một chủ đề thu hút nhiều nghiên cứu kể từ khi Wigner và Huntington đã dự đoán về sự tồn tại của pha kim loại của hydro ở áp suất cao năm 1935

Trên hình minh họa, khi nén hydro ở áp suất cao thì hydro sẽ mang tính kim loại



- Nhận xét rằng đây chỉ là một nghiên cứu tính kim loại của hydro nhằm thúc đẩy việc nghiên cứu về các sao trắng, sao lùn và các hành tinh (do thành phần chủ yếu của chúng là hydro).
- Tính kim loại của hydro được báo cáo đầu tiên bởi người Nga năm 1972, tuy nhiên nó chưa được kiểm chứng.
- Gần đây với những quan sát quang học và phổ raman của Mao và Hemley về hydro ở áp suất 2,5 megabar, nhiệt độ 77K, có những bằng chứng cho thấy tồn tại pha kim loại của hydro.
- Khi kích thích các điện tử bằng ánh sáng trong vùng khả kiến, áp suất 2 megabar. Những dữ liệu thu được từ tán xạ raman cho thấy trên phổ thu được tồn tại dao động H-H, chứng tỏ hydro ở dạng phân tử khi nhiệt độ 2kbar 77K.

Trên hình 3-6 cho thấy phổ raman của dao động H-H trong hydro ở áp suất 158Gpa (tức là 1,58Mbar)



- Sự dãn chuyển cách i n sang tính kim lo i (t c là hydro bình th ãng là cách i n , khi chuyển sang tính kim lo i là d ãn i n) xảy ra khi 77 K , s ã xuất hiện hai d ãi ph ã (ban ãu ch ã có 1 d ãi) ch ãng t ã s ã chuyển pha cách i n sang pha d ãn i n.
 - M t s ã tranh cãi xảy ra khi Silvera l p l i thì nghi m c ã Mao và Hemley ã ki m tra nh ãng k t qu ã là không phát hi ãn c ã s ã chuyển sang tính kim lo i c ã hydro r ãn.
 - Ruoff và c ãng s ã c ãng ph ãn bác k t qu ã c ã Mao và Hemley, ho ch ão r ãng nh ãng ãu hi ãu mà Mao và Hemley quan sát ã là do tính kim lo i c ã nhôm ch ã không ph ãi là tính kim lo i c ã hydro (s ã hình thành nhôm là do ph ãn ãng hóa h c c ã b t ruby trong ãi u ki ãn thí nghi m t c ã ãp su t r t cao ruby ph ãn ãng sinh ra nhôm)
- Nh ãng tranh lu ãn v ã tính kim lo i c ã hydro v ãn ti p t c ã nh t thiên niên k (t c ã ãn ãm 1999)
- Ruoff và c ãng s ã v ãn ti p t c ã nghi ãn c ã hydro ãp su t 342 GPa (t c ã $3,42\text{ Mbar}$) nh ãng v ãn không tìm th ãy b ãng ch ãng cho th ãy tính kim lo i c ã hydro
 - M t khác, Nellis ã công b ã cho th ãy có s ã chu ãn b ã chuyển pha sang pha kim lo i ãp su t 140 GPa ($1,40\text{ Mbar}$), b ãng cách ão i n tr ã c ã hydro r ãn ãp su t 140 GPa thì th ãy r ãng ãp su t ó thì ãi n tr ã gi m xu ãng còn 5.10^{-4} ohm/cm
- (ãi n tr ã trên m t ãn v ã chi u dài r t nh ã, ch ãng t ã kh ãn ãng d ãn i n cao).
- ãi u này cho th ãy pha kim lo i ã ã hình thành.*

Ngoài ra còn nhiều công trình nghiên cứu khác nhau tìm ra tính kim loại của hydro áp suất cao. Nhưng đây vẫn là vẫn còn nhiều tranh cãi.

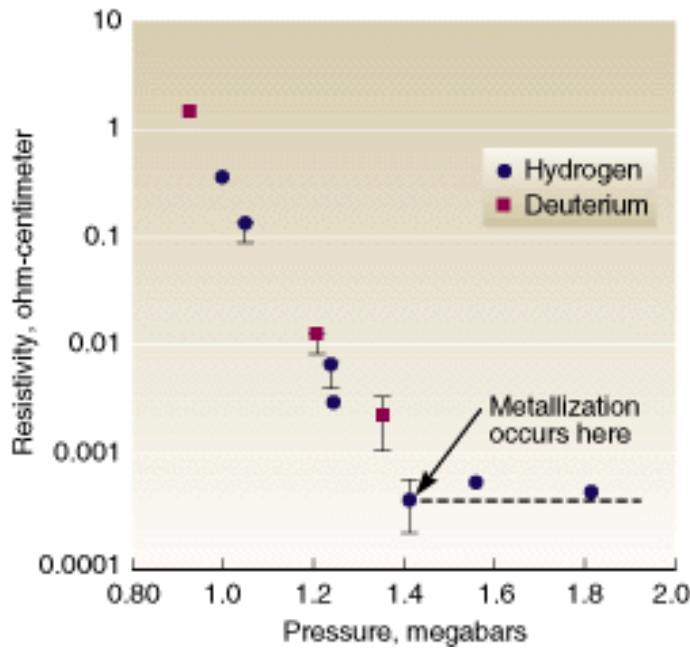


Figure 2. As shock compression increases pressure, liquid molecular hydrogen's electrical resistivity falls dramatically, a decrease of almost four orders of magnitude from 0.9 to 1.4 megabars before plateauing between 1.4 and 1.8 megabars where resistivity (and conversely, conductivity) is essentially constant at a value typical of that of a liquid metal. Our experiments used molecular hydrogen and deuterium, which have different densities.

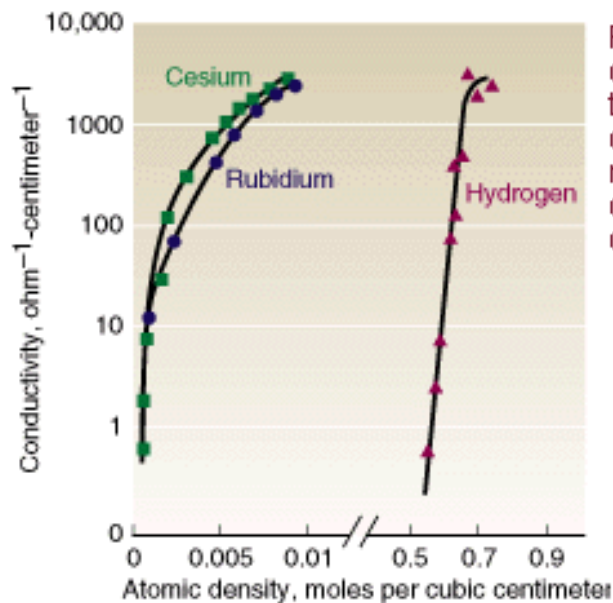


Figure 4. At 2,000 degrees kelvin, conductivity for hydrogen is about the same as that of the metals cesium and rubidium. Liquid molecular hydrogen becomes conducting at a higher density than do those metals.

TÀI LI U THAM KH O

1. Matrix isolation spectroscopy

Lester Andrews

2. Matrix isolation: a technique for the study of reactive inorganic species

By Stephen Cradock, A. J. Hinchcliffe

3. Introductory Raman Spectroscopy (second edition , 2003) John R.Ferraro,

Kazuo Nakamoto and Chris W.Brown

4. M t s trang web.

http://www.astrochem.org/matrix_isol/MI.html

<http://www.chem.mun.ca/mi/>

<http://www.answers.com/topic/matrix-isolation-1>

<http://www.astrochem.org/data/PAHH2O.php>

<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap4-7.htm>

http://www.mukto-mona.com/Articles/biplab_pal/cv_raman.htm

<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap4-5.htm>

<http://www.inphotonics.com/raman.htm>

http://www.andor.com/learning/applications/Raman_Spectroscopy/

<http://www.asdn.net/asdn/nanotools/spm.shtml>