



(MATRIX - ISOLATION RAMAN SPECTROSCOPY)

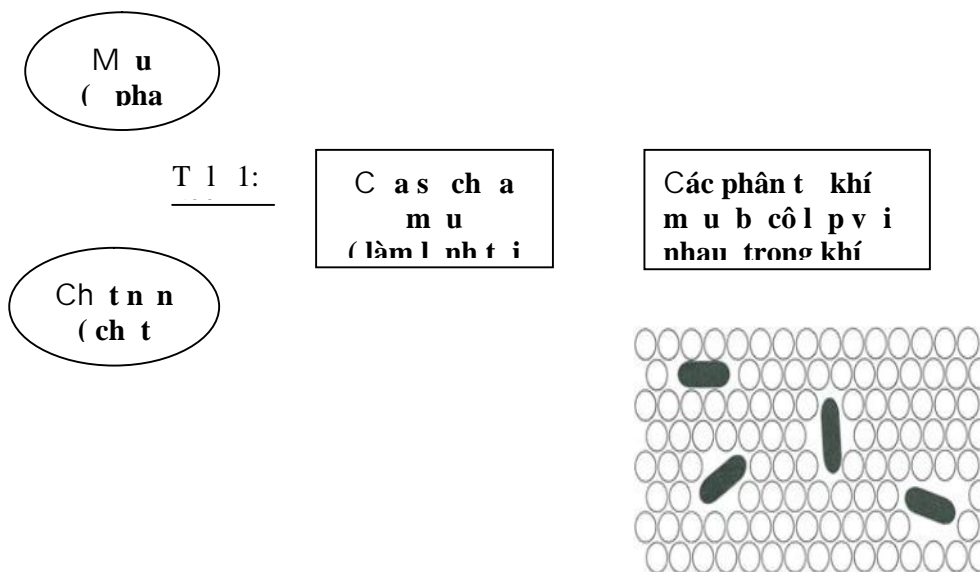
1. M c ích nghiên c u :

Hi n nay dùng ph ãng pháp phân tích ph ãng nghiên c u các thành ph ãn hóa h c, các tính ch t hóa h c c a m u, nghiên c u b m t m utr ãn ph ãn bi n. V n t ra ãy là mu n nghiên c u tính ch t c a các lo i h p ch t kém b n ho c không th t n t i trong i u ki n bình th ãng (các lo i ion và g c t do ho t ãng m nh....) thì ãng i ta ph ãi dùng k thu t tách g c ion, g c t dora kh i h p ch t sau ó m i có th áp 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).

2. Nêu k thu t tách n n :

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

Lúc này bên trong gi a các phân t không có s t ãng tác l n nhau (vì b c ô l p b i khí n n) m c dù có s t ãng tác r t y u qua l i gi a khí m u và khí tr . M u hoàn toàn b c ô l p.



3. Ch ãn m u và khí n n

i v i m u (ph ã khí) : Có nhi u cách t o m u ph ã khí .

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay

- 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 .

i v i khí n n : Có nhi u lo i khí có th ng l nh (ng ng t) nhi t th p làm khí n n t t nh : N_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 nh ng các lo i khí này có th t ng tác v i khí m u nên r t ít khi dùng. Hi n nay các lo i khí dùng làm khí n n ph bi n nh các lo i khí tr : Ar, Ne, Kr, Xe.....b i vì chúng có u i m là không t ng tác v i khí m u.

4. Các ph ng pháp t o m u :

Có hai ph ng pháp chính t ng h p các phân t m u MI :

S t o thành bên ngoài và t ng h p bên trong.

Tùy theo yêu c u nghiên c u mà ta có th s d ng m t ho c k t h p các ph ng pháp này v i 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

Mẫu MI

Sự tạo 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

Tr c h t là t o m u MI b ng ph ng pháp laser quang phân. M u qua quá trình quang phân b b gày liên k t và b cô l p trong khí n n. Sau ó dùng chính laser ó kích thích m u và thu ph .

✓ Các m u MI c t o thành sau ó có th c th m dò b i b t k k thu t quang ph nào nh :

- Quang ph h ng ngo i, Raman .
- Ph h p th tia UV-kh ki n.

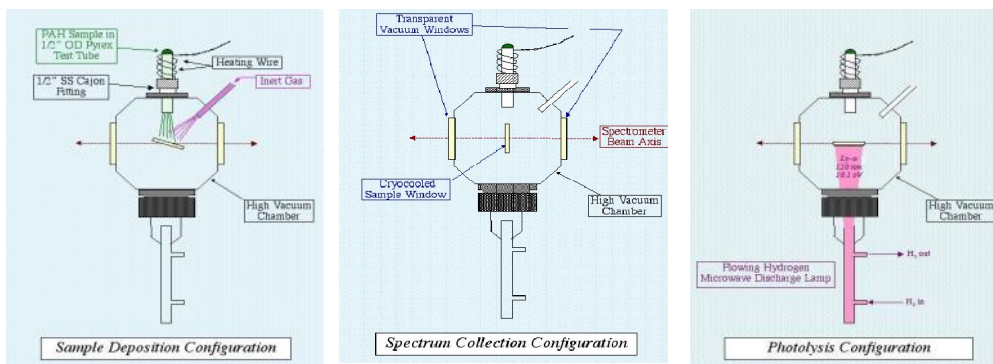
- Ph hu nh quang c m ng laser.
- C ng h ng spin i n t .
- Ph Mössbauer.

5. ng d ng c a m u MI:

- K thu t này có th giúp b o qu n m u trong th i gian dài.
- Thích h p nghiên c u các lo i ion và g c t do ho t ng m nh khó có th t o ra và duy trì pha khí.
- K thu t này có th áp d ng v i ch t r n mi n là nó có th c hóa h i mà không b phân h y.

6. Ho t ng t o m u MI :

- ✓ 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 nghiên 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 èn dòng hidro phát ra vi sóng.



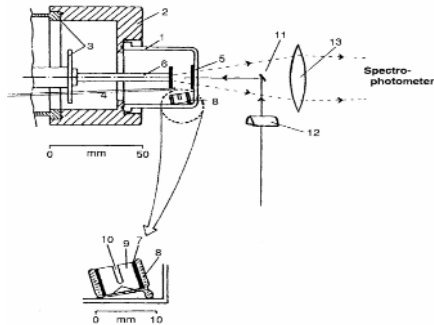
7. Ph Raman c a MI – ho t ng - ng d ng

Là ph Raman thu c t m u MI.

Thí nghiệm quang phổ Raman tách các vạch nhiễu xạ quang phổ hồng ngoại. Sự khác biệt chính nằm ở hình dạng quang học.

Hình dạng tán xạ quang phổ Raman khi khí nung và mẫu chất lỏng trên bề mặt kim loại nhẵn (Cu, Al).

Hình bên dưới cho thấy bố trí thí nghiệm.



Hồ t ả :

ây, h ả các g ả, th ả kính 11, 12, 13 ả bố trí theo ki ả hình h ả cho tán xạ ng ả.

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

Chú ý :

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

Thư cảm xin chào lên địa chỉ: www.myyagy.com/mientay

❖ Khi dùng RR xy ra khi tia laser kích thích các ion của chất rắn cho bằng với các tia của các trạng thái ion kích thích. Khi đó các tia Raman có thể lên rất nhiều (gần như 1000 đến 1000000). Tuy nhiên các tia Raman phát thì lại không có thể.

❖ Do đó laser có thể thay đổi các số đo rất phức tạp. Thậm chí khi tia của laser không thể các trạng thái ion kích thích một cách chính xác thì số của tính hiệu Raman của xy rất đáng kể

- Chất lượng phụ thuộc nhiều yếu tố: nồng độ (nồng độ càng sâu thì phụ thuộc càng tốt như quá trình chuyển đổi nhiệt độ thời gian), khí môi trường, cách bố trí và tiến hành thí nghiệm, loại phân tử của nguyên tử, nhiệt độ.....

- Chất lượng hay tiếp tục do quá trình bơm có thể gây ra khuếch tán và phát huỳnh quang.

Tuy nhiên phương pháp Raman vẫn thu được những kết quả đáng ngạc nhiên.

* ứng dụng Raman MI:

Phương pháp đã được ứng dụng rất nhiều cho các nghiên cứu trong hóa học và vật lý sau đây:

- Ứng dụng của phương pháp MI, đặc biệt là dùng nhiệt độ trong lĩnh vực hóa vô cơ, nghiên cứu các loại ion, gốc tự do. (vd: Nghiên cứu phương pháp Raman của sản phẩm phân hủy của kim loại kim loại nguyên tố halogen trên nền khí tr (Andrews và các đồng nghiệp))
- Cấu trúc (conformations) trong phân tử.
- Tác động của các phân tử.
- Các yếu tố hóa học và các phản ứng nhiệt cao, ứng dụng trong ngành hóa nhân và nghiên cứu không gian.
- Các đặc tính phản ứng.
- Ứng dụng trong phân tích.

NG DỤNG PHƯƠNG PHÁP RAMAN TÁCH NHIỆM

ứng dụng 1:

Andrew và các đồng nghiệp đã nghiên cứu phương pháp huỳnh quang và phương pháp Raman của sản phẩm của kim loại kim loại và nguyên tố halogen trên nền khí hiđrô.

Dựa vào việc quan sát các tia của các dãy hạt nhân để tính toán các hằng số dao động phi cộng hòa và nồng độ phân tử của nguyên tử

Chương 2 :

Nghiên cứu những mẫu vật không bền hay khó tháo rời ra khỏi buồng thí nghiệm..

HIGH - PRESSURE RAMAN SPECTROSCOPY

PHƯƠNG PHÁP RAMAN ÁP SUẤT CAO

8. Mục đích nghiên cứu :

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

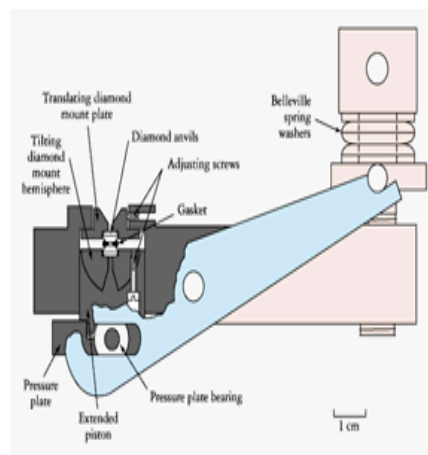
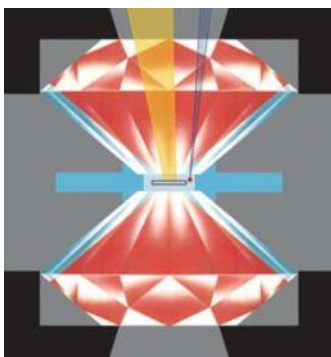
Mục đích nghiên cứu vật chất và khoáng chất trên thì vì các nguyên nhân và máy móc xung quanh sâu trong lòng trái đất hoặc trên các hành tinh nghiên cứu là rất khó khăn, tốn kém và có khi là không thể.

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

9. Dụng cụ tạo áp suất :

a. Cấu tạo :

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



- Hai viên kim cương làm bằng chất tinh khiết cao, kim cương flawless, thường là viên 16 khía cạnh. Nó thường nặng 1/8 đến 1/3 carat (25-70 mg). Thường chỉ cần kim

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay

c ng là do nó là v t li u có c ng cao (ch u nén t t), không d n i n và d n nhi t r t t t. Chính vì u i m này mà kim c ng truy n nhi t t i m u r t t t. u i m k ti p là kim c ng trong su t v i h u h t các b c x nên các b c x có th chi u xuyên qua kim c ng t i kích thích m u

- *Gasket* - m t lá c a (b) ~ 0,2 mm dày (tr c khi nén) mà chia hai culets. Nó có m t vai trò quan tr ng: ch a các m u v i m t ch t l ng th y t nh trong m t khoang gi a .

Tiêu chu n v t li u gasket là kim lo i c ng và các h p kim c a nó ,ch ng h n nh thép không g , Inconel, Diborua, iridi ho c cacbua vonfram.

- Ngoài ra còn *áp su t truy n trung gian* là các lo i khí Ar , Ne , ... c bi t ethanol h n h p là khá ph bi n vì d dàng x lý (gây ra áp su t th y t nh). u i m là truy n áp su t cho m u, gi m áp l c l n lên b m t m u nên không làm h y m u.

- *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.

b. Nguyên t c ho t ng :

Các ho t ng c a DAC d a vào m t nguyên t c n gi n:

D a vào công th c

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

trong ó *P* là áp su t, *F* l c áp d ng, và *S* là di n tích ti t di n .

- Áp su t c t o ra b ng cách xoay nút v n trên làm lò xo b nén xu ng y cánh tay òn i xu ng .
- Cánh tay òn phía kia b y lên t o ra l c y pit tông i lên.
- Khi pit tông b y 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 ãng 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.

L u ý:

- M u v t t gi a hai viên kim c ãng 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 ãng 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 ãng áp su t c n t o.

10. ãng d ãng ph Raman áp su t cao

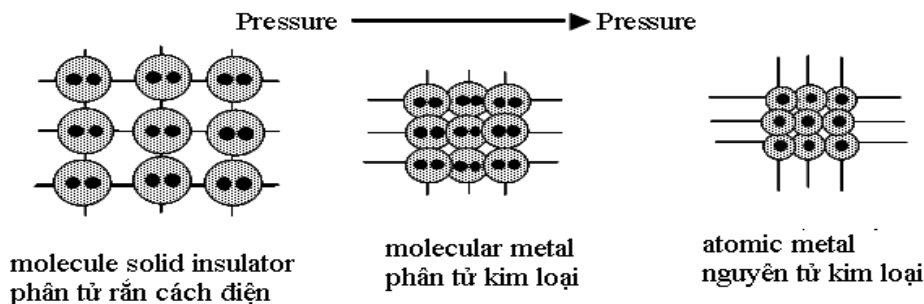
a. S chuy n pha v t r n áp su t cao

b. S thay i ãng phân c a h p ch t theo áp su t :

c. B ãng ch ãng v t ính kim lo i c a hydro áp su t megabar :

Vì c nén hidro ãn áp su t cao là m t ch thu hút nhi u nghiên c u k t khi Winger và Huntington a ra ý ki n v s t n t i c a pha kim loai c a hidro áp su t cao n m 1935

Trên hình minh h a , khi nén hydro áp su t cao thì hydro s mang t ính kim lo i



- Nh ãng n m g n ây nhi u n l c nghiên c u t ính kim lo i c a hidro nh m thức y vì c nghiên c u b m t c a sao th , sao m c và các hành tinh (do thành ph n ch y u c a chúng là hydro).
- T ính kim lo i c a hidro c báo cáo u tiên b i ng i Nga n m 1972, tuy nhiên nó ch a c ki m ch ãng.
- G n ây v i nh ãng quan sát quang h c và ph raman c a Mao và Hemley i v i hidro r ãn áp su t 2,5 megabar, nhi t 77K, có nh ãng b ãng ch ãng cho th y t n pha kim lo i c a hidro.

- Khi kích thích các điện trở bằng ánh sáng trong vùng khả kiến, áp suất 2 megabar. Nghiên cứu đầu tiên về tán xạ raman cho thấy trên phổ thu được tại dao động H-H, chúng ta thấy hydro trở nên biến đổi khi tăng lên 2 kbar ở 77K.

- Sự dịch chuyển về cách điện tính kim loại (tức là hydro bình thường là cách điện, khi chuyển sang tính kim loại là dẫn điện) xảy ra khi 77K, sự xuất hiện hai dải phổ (ban đầu chỉ có 1 dải) chúng ta thấy sự chuyển pha cách điện sang pha dẫn điện.

- Một số tranh cãi xảy ra khi Silvera lập luận thì nghi ngờ của Mao và Hemley khi mà tranh luận kết quả là không phát hiện sự chuyển sang tính kim loại của hydro.

- Ruoff và cộng sự công bố nghiên cứu của Mao và Hemley, họ cho rằng nghiên cứu đầu tiên mà Mao và Hemley quan sát được là do tính kim loại của nhôm chứ không phải là tính kim loại của hydro (sự hình thành nhôm là do phản ứng hóa học của bột ruby trong điều kiện thí nghiệm tức là áp suất rất cao ruby phản ứng sinh ra nhôm)

Nhưng tranh luận về tính kim loại của hydro vẫn tiếp tục đến tận thiên niên kỷ (tức là năm 1999)

- Ruoff và cộng sự vẫn tiếp tục nghiên cứu hydro áp suất 342 Gpa (tức là 3,42 Mbar) nhưng vẫn không tìm thấy bằng chứng cho thấy tính kim loại của hydro

- Một khác, Nellis đã công bố cho thấy có sự chuyển pha sang pha kim loại ở áp suất 140 Gpa (1,40 Mbar), bằng cách đo điện trở của hydro ở áp suất 140 Gpa thì thấy rằng áp suất đó thì điện trở giảm xuống còn $5 \cdot 10^{-4}$ ohm/cm

(điện trở trên một đơn vị chiều dài rất nhỏ, chúng ta thấy khi nhiệt độ tăng cao).

điều này cho thấy pha kim loại đã được hình thành.

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

.....