

# KHẢO SÁT PHỨC THỂ FULLERENE – MERCURIC IODIDE ( $C_{60}$ , $HgI_2$ ) BẰNG VI-QUANG PHỔ RAMAN

Huỳnh Thành Đạt - Dương Ái Phương - Nguyễn Văn Đến

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

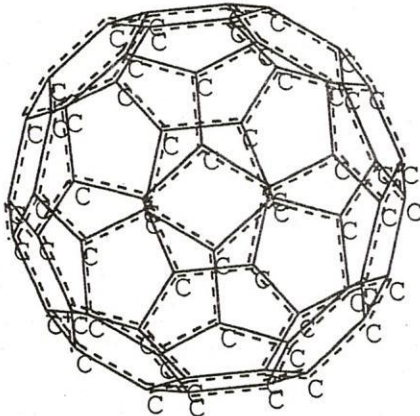
Phạm Văn Hường

Laboratoire de Physico-Chemie Moleculaire, Université de Bordeaux 1, France.

(Bài nhận ngày 27/07/1999)

**TÓM TẮT :** Fullerene  $C_{60}$  có khả năng trở thành siêu dẫn khi cho xen vào cấu trúc của nó những nguyên tố như Yb, Cl, Br, ... Trong bài báo này chúng tôi khảo sát sự "xen" này, tức là tạo thành phức thể bằng hai phương pháp bay hơi và nung. So sánh phổ tán xạ Raman của  $C_{60}$  tinh khiết và của sản phẩm điều chế có thể xác định được khả năng tạo phức thể

## 1. GIỚI THIỆU



Trong những năm gần đây, người ta đã tìm ra một cấu trúc hữu hạn của Carbon (ngoài cấu trúc vô hạn như graphite, kim cương...) đó là fullerene,  $C_{60}$ . Phân tử  $C_{60}$  có cấu trúc dạng quả bóng (hình 1), do đó người ta còn gọi nó với một tên khác là footballene.  $C_{60}$  được điều chế bằng phương pháp hồ quang điện với điện cực than trong môi trường có áp suất vài trăm torr khí helium [4].

**Hình 1** Mô hình cấu trúc phân tử của  $C_{60}$

Phân tử  $C_{60}$  có tính đối xứng cao, thuộc nhóm đối xứng  $I_h$ . Tính toán bằng lý thuyết nhóm [7] cho một fullerene cô lập cho ta 46 dao động thường :

$$\Gamma = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{3g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{3u} + 6G_u + 7H_u.$$

trong đó có 10 dao động là Raman hoạt ( $2A_g, 8H_g$ ) và 4 là dao động hồng ngoại hoạt ( $4T_{u1}$ ) [2]. Như vậy số dao động xuất hiện trong phổ Raman của  $C_{60}$  phải là 10 mũi, tương ứng với số dao động được xác định bằng lý thuyết nhóm như đã ở trên.

Fullerene sẽ trở nên siêu dẫn khi cho xen vào (intercalate) cấu trúc của nó những nguyên tố như Yb, Cl, Br, I, ... [1]. Trong bài báo này chúng tôi sẽ khảo sát bằng vi-quang phổ Raman sự xen của  $HgI_2$  vào cấu trúc của fullerene,  $C_{60}$ .

## 2. THỰC NGHIỆM

Phức thể ( $C_{60}, HgI_2$ ) có thể được điều chế bằng 2 phương pháp :

**2.1 Phương pháp bay hơi.** Cho  $C_{60}$  và  $HgI_2$  cùng hoà tan trong dung môi  $CS_2$ . Sau đó cho bay hơi hết dung môi (10 giờ), chúng tôi thu được những hạt tinh thể nhỏ  $C_{60}$  đã có sự xen (intercalation) của phân tử  $HgI_2$  vào cấu trúc của nó.

**2.2 Phương pháp nung.** Cân một lượng mẫu thích hợp  $C_{60}$  và  $HgI_2$  sau đó đặt  $C_{60}$  vào một đầu và  $HgI_2$  vào một đầu còn lại của ống silica với đường kính 5 mm, chiều dài 50 mm. Ống được rút chân không tới khoảng 10 mmHg và hàn kín lại bằng đèn gas. Trong quá trình hút chân không và hàn ống cần đặt đầu ống silica có chứa  $HgI_2$  vào bình Dewar có chứa Nitơ lỏng để hạn chế sự bốc hơi của  $HgI_2$ . Ống được nung trong lò ở nhiệt độ  $205^{\circ}C$  (nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy của  $HgI_2$ ,  $259^{\circ}C$ ) trong thời gian 48 giờ. Mẫu  $C_{60}$  lấy ra sau thời gian này đã có sự xen vào của  $HgI_2$  như trong phương pháp trên.

Phổ Raman được ghi bằng vi-quang phổ kế Raman Dilor LABRAM với độ phân giải không gian  $1\mu m^2$  được nối kết với một detector đa kênh 1024 photodiode và một laser ion argon Spectra-Physics 165 thuộc Phòng thí nghiệm Hoá - Lý phân tử, Đại học Bordeaux I, Pháp.

Để tránh cho mẫu khỏi bị phá hủy, chúng tôi ghi phổ Raman của các mẫu ở công suất laser rất thấp ( $9\mu W$ ), thời gian đo vừa phải (90 s), tích tụ lớn (90 lần).

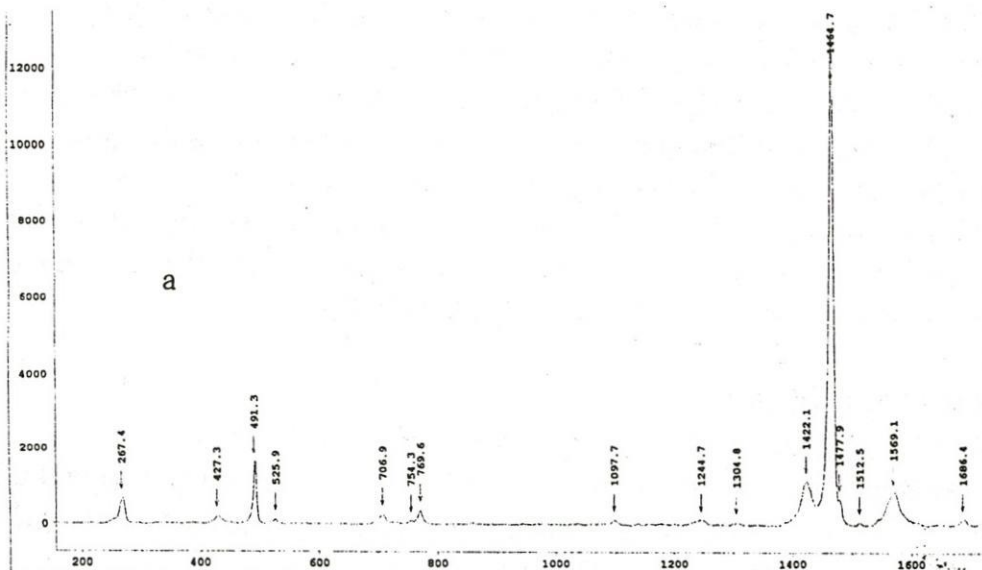
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

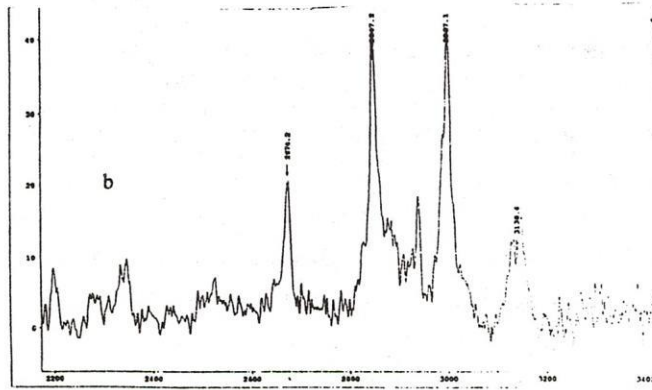
**3.1 Phổ của fullerene,  $C_{60}$ .** Các mũi cơ bản của  $C_{60}$  nằm trong vùng từ  $250-1600\text{ cm}^{-1}$  (Hình 2a). Ở vùng này có mũi mạnh nhất là  $1464\text{ cm}^{-1}$  do dao động co giãn (stretching,  $A_g$ ) của nối CC (nối 1.8). Gọi là nối 1.8 bởi vì điện tử phân bố trên toàn quả cầu, không tập trung ở nối đôi do sự có mặt của mặt ngũ giác. Mũi  $267\text{ cm}^{-1}$  có thể dùng làm mũi đặc trưng cho  $C_{60}$ .

Vùng từ  $2600-3250\text{ cm}^{-1}$  (Hình 2b, với cường độ đã được nhân lên 300 lần) là vùng phổ của các mũi họa tần và các mũi phối cộng của các dao động cơ bản kể cả những dao động không xuất hiện trong vùng cơ bản. Vùng này được gọi là vùng lưỡng phonon (bi-phonon).

Dễ dàng nhận thấy rằng, trong vùng cơ bản xuất hiện hơn 10 mũi phổ như dự đoán của lý thuyết nhóm. Bên cạnh những mũi cơ bản, ta thấy xuất hiện một số mũi nhỏ. Nguyên nhân có thể là do sự đối xứng cầu không hoàn toàn của  $C_{60}$  hay có thể là do họa tần hay phối cộng của các dao động tần số thấp.

Trong phổ Raman của  $C_{60}$  không có mũi nào tương ứng với  $C_{70}$ ,  $1568, 1226, 1180, 260\text{ cm}^{-1}$  [3], do đó có thể khẳng định rằng  $C_{60}$  đang khảo sát là tinh khiết, không lẫn  $C_{70}$ .



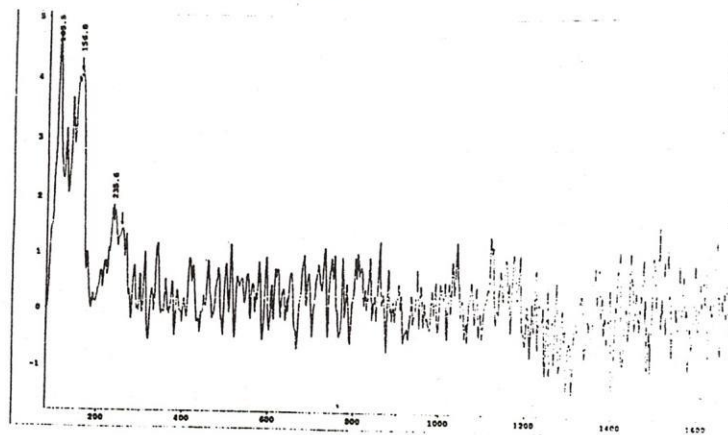


**Hình 2** Phổ Raman của phân tử C<sub>60</sub>

**3.2 Tác dụng tương hỗ giữa C<sub>60</sub> và HgI<sub>2</sub>.** Ở dạng tự do, phân tử HgI<sub>2</sub> gồm 3 nguyên tử thẳng hàng thuộc nhóm đối xứng D<sub>∞h</sub>. Theo tính toán [5] phân tử này có ba dao động cơ bản, trong đó một dao động suy biến bậc hai. Theo nguyên tắc chỉ có ν<sub>1</sub> (A<sub>1</sub>) xuất hiện trong phổ Raman. Nhưng thực tế, khi ở thể rắn hay thể lỏng, cả 3 tần số ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub> đều xuất hiện trong phổ Raman bởi vì ở hai thể này, mỗi phân tử nằm cạnh kề các phân tử khác do đó có xảy ra tác động dipole-dipole gây nên sự thay đổi tính đối xứng. A. Loewenschuss [6] đã ghi phổ Raman của HgI<sub>2</sub> trong matrix khí trơ, trong khi đó chúng tôi ghi ở thể rắn. Hình 3 là phổ Raman của HgI<sub>2</sub> ở thể rắn. Các kết quả được liệt kê trong bảng 1.

**Bảng 1.** Các số sóng của HgI<sub>2</sub>

ν <sub>1</sub>	ν <sub>2</sub>	ν <sub>3</sub>	Ref.
158	63	237	[6]
165	-	235	kết quả đo



**Hình 3** Phổ Raman của HgI<sub>2</sub>

Mũi ν<sub>2</sub> nằm ở vùng tần số thấp, không thể ghi được bằng thiết bị Raman này. Mũi 105.5 cm<sup>-1</sup> là do plasma của khí Argon trong laser kích thích.

Phổ Raman của mẫu được điều chế bằng hai phương pháp trên (hình 4) có nhiều thay đổi so với phổ của C<sub>60</sub> tinh khiết (hình 3), đặc biệt ở vùng dao động co giãn (stretching). Ở đó, ngoài mũi 1467 cm<sup>-1</sup>, còn thấy xuất hiện thêm mũi 1458 cm<sup>-1</sup>. Cường

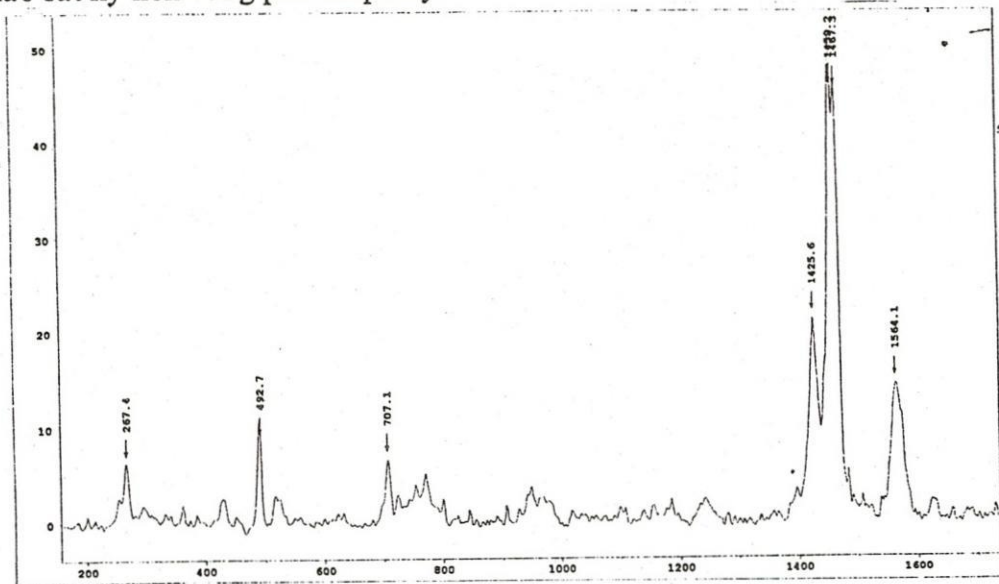
độ tương đối giữa 2 mũi này khác nhau tùy theo hạt mẫu được đo (sau khi được điều chế). Trên cơ sở những dữ kiện này, chúng tôi có thể suy đoán như sau :

– Sự thay đổi phổ nói trên có thể là biểu hiện của phản ứng tương hỗ giữa  $C_{60}$  và  $HgI_2$ .

– Sự thay đổi cường độ tương đối giữa hai vạch này tùy theo hạt mẫu được đo chứng tỏ mẫu điều chế không đồng nhất.

– Tần số của dao động CC giảm xuống, từ đó có thể suy ra rằng một phần điện tử đã chuyển từ liên kết CC qua phân tử  $HgI_2$ . Cũng vì lý do đó và do sự tương quan giữa tần số dao động co giãn và độ dài liên kết CC, chúng tôi cho rằng sự tương tác giữa  $C_{60}$  và  $HgI_2$  đã làm cho độ dài liên kết CC tăng lên một ít.

– Khi khảo sát vùng tần số thấp (Hình 4), chúng tôi thấy có một vài thay đổi nhỏ, đặc biệt bên cạnh mũi  $267\text{ cm}^{-1}$  có xuất hiện một mũi có cường độ yếu ở số sóng  $251\text{ cm}^{-1}$ . Điều này có thể liên quan đến tương tác giữa hai phân tử. Tuy nhiên để khẳng định điều này cần khảo sát kỹ hơn vùng phổ thấp này.



**Hình 4** Phổ Raman của phức thể ( $C_{60}$ ,  $HgI_2$ ) trong vùng  $200-1600\text{ cm}^{-1}$

#### 4. KẾT LUẬN

Chúng tôi muốn điều chế và nghiên cứu sự phối hợp giữa  $C_{60}$  và  $HgI_2$ . Phổ Raman của mẫu chất điều chế có sự thay đổi. Sự thay đổi này liên quan đến sự có mặt của phức thể ( $C_{60}, HgI_2$ ). Sự giảm tần số co giãn CC cho phép chúng tôi suy ra có sự tăng độ dài liên kết hoá học của CC do kết quả của sự chuyển dời điện tử từ phân tử  $C_{60}$  đến phân tử  $HgI_2$ .

Trên phổ của phức thể ( $C_{60}, HgI_2$ ), phổ riêng của  $HgI_2$  không hiện rõ có lẽ chính vì phổ Raman của nó rất yếu so với phổ của  $C_{60}$ .

Kết quả này cần được khẳng định thêm nữa bằng cách nghiên cứu một cách chính xác hơn vùng tần số thấp vì chúng tôi hy vọng rằng vật liệu  $C_{60}$  được pha tạp (doped) với những hợp chất cho hoặc nhận điện tử có thể trở thành vật liệu siêu dẫn [1].

**COMPLEX COMPOUND FULLERENE – MERCURIC IODIDE (C<sub>60</sub>, HgI<sub>2</sub>)  
STUDIED RAMAN MICRO – SPECTROSCOPY**

**Huynh Thanh Dat – Duong Ai Phuong – Nguyen Van Den – Pham Van Huong**

**ABSTRACT :** In recent years the closed cage carbon clusters fullerenes (C<sub>60</sub>) are interest in because of their remarkable physical chemical properties. The fullerene, C<sub>60</sub> will be a superconductor when it is intercalated with simple elements in the solid system. Here we present the micro-Raman spectra of the pure C<sub>60</sub> and of the C<sub>60</sub> intercalated by mecuric iodide. The intercalation is determined by comparision of these spectra.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] Pham V. Huong, *The new carbon structures and their electric conduction*, Spec. Europe, 24, 9, 1997.
- [2] Pham V. Huong, *Diamond and diamond films studied by Raman spectroscopy*, J. Molecular Structure, 81, 292 (1993).
- [3] A. R. Kortan, N. Kopylov, and F. A. Thiel, *Synthesis and doping of fullerenes*, J. Phys. Chem. Solids, vol. 53, No. 12, pp 1683 –1688, 1992.
- [4] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. F1ostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature* 347, 354, 1990.
- [5] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, 1986.
- [6] A. Loewenschuss, A. Ron, and O. Schnepp, *J. Chem. Phys.*, 50, 2502 (1969)
- [7] Nguyễn Văn Đến, Huỳnh Thành Đạt, Dương Ái Phương, *Ứng dụng lý thuyết nhóm trong quang phổ học phân tử*, Đại học Khoa học Tự nhiên, 1998.