

Các phương pháp quang phổ ứng dụng trong theo dõi điều chế và đánh giá chất lượng vật liệu quang học lai vô cơ - hữu cơ (Ormosil)

Trần Hồng Nhung¹, Lê Kim Long², Lâm Ngọc Thiềm^{2,*}

¹Viện Vật lý và Điện tử, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 5 tháng 5 năm 2005

Tóm tắt. Dùng phương pháp phổ dao động (phổ hồng ngoại và Raman) để nghiên cứu vật liệu quang học lai vô cơ – hữu cơ (ORMOSIL) được điều chế theo phương pháp Sol-gel với chất đầu là methyltrioxysilan. Thông qua các số liệu phổ thu được đã khẳng định chất lượng vật liệu.

Từ khóa: Quang phổ hồng ngoại và Raman, Vật liệu lai quang học.

1. Mở đầu

Trong các vật liệu dụng cho photonics, vật liệu ormosil (Organically Modified Silicate) được làm bằng phương pháp sol-gel trên cơ sở siloxan thể hiện nhiều ưu điểm: rất nhiều các chất tiền định (precursor) là các chất thương mại trên thị trường hoặc dễ dàng thay đổi hoặc tổng hợp. Các precursor là các hợp chất cơ silic (silic alkoxit) có chứa một nhóm hữu cơ liên kết với silic bằng liên kết bền Si-C không tham gia quá trình tủy phân. Bằng phương pháp sol-gel, các thành phần hữu cơ và vô cơ được trộn với nhau ở thang nanô mét (thang phân tử) với bất kỳ tỉ lệ nào, vì vậy các vật liệu lai này vô cùng đa dạng về thành phần, cách điều chế, và tính chất quang cũng như cơ học [1-3]. Chất lượng quang của mẫu hoàn toàn phụ thuộc vào

phương pháp làm mẫu và các thành phần tham gia quá trình sol-gel bao gồm: precursor, dung môi, lượng nước, chất xúc tác, nhiệt độ... thể hiện qua hai phản ứng chính là thủy phân và ngưng tụ [1]. Do đó, việc theo dõi chặt chẽ quá trình chế tạo mẫu, thông qua đó điều khiển cấu trúc của vật liệu là rất cần thiết.

Các phương pháp quang phổ như hấp thụ, huỳnh quang, dao động v.v... là một công cụ mạnh trong nghiên cứu cấu trúc của vật liệu được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cũng như trong nghiên cứu khoa học [4-6]. Với mục đích khẳng định tính ưu việt của phương pháp quang phổ trong việc nghiên cứu các vật liệu ormosil, báo cáo này trình bày một số kết quả sử dụng phương pháp phổ dao động (tán xạ Raman và hấp thụ hồng ngoại) như là công cụ hữu hiệu trong việc xác định vai trò của các thành phần hoá học tham gia vào quá trình hình thành cấu trúc mạng lai vô cơ hữu cơ của sản

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-8253503.

E-mail: lamngocthiem@yahoo.com.vn

phẩm được chế tạo từ metyltriethoxysilan (MTEOS). Đồng thời các kết quả của việc kết hợp các phương pháp phổ dao động và truyền qua trong đánh giá chất lượng vật liệu cũng được đề cập tới.

2. Thục nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu

Các mẫu ormosil được chế tạo bằng phương pháp sol-gel từ vật liệu ban đầu là metyltriethoxysilan (MTEOS) có công thức là $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)_3$, dung môi etanol, axit HCl, amin và nước trung cất khử ion. Các mẫu chế tạo đều bắt đầu từ MTEOS trong ethanol và nước với các tỷ lệ khác nhau, sau đó hỗn hợp này được axit hóa bằng HCl để tăng quá trình thủy phân. Dung dịch nhận được gọi là sol. Sol được khuấy từ và để ổn định trong khoảng vài giờ. Dung môi được loại bớt bằng cách hút chân không cho tới khi thể tích của sol còn lại bằng một nửa so với sol ban đầu. Sol được pha thêm một lượng amin theo các tỉ lệ yêu cầu, rót vào lọ đậy kín và ủ ở nhiệt độ $<100^\circ\text{C}$. Mẫu được để ở nhiệt độ cố định cho tới khi thành gel và khô hoàn toàn. Các mẫu được làm với các tốc độ thủy phân và ngưng tụ khác nhau và ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

2.2. Các phép đo phổ

a) *Phổ tán xạ Raman* được đo trên máy micro-Raman Labram (Dilor- Jobin-Yvon-Spex-Cộng hoà Pháp) trong vùng từ 100 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} với bước sóng kích thích là 632.8 nm của laser He-Ne. Chùm tia laser được hội tụ trên bề mặt mẫu có kích thước cỡ $1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$.

b) *Phổ hấp thụ hồng ngoại* được ghi trên máy FTIR Nicolet (CHLB Đức) trong vùng từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} .

Toàn bộ phổ Raman và hồng ngoại được đo ở nhiệt độ phòng theo từng giai đoạn chế tạo để theo dõi diễn biến của các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình điều chế mẫu.

c) *Phổ truyền qua* được đo trên thiết bị JASCO UV-VIS 530 trong khoảng từ $200\text{-}1000\text{ nm}$ ở nhiệt độ phòng trên tất cả các mẫu khô được điều chế với tốc độ thủy phân và ngưng tụ khác nhau.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Theo dõi điều chế vật liệu

Hai phản ứng cơ bản xảy ra trong quá trình sol-gel là: thủy phân và ngưng tụ các hợp chất cơ kim để tạo thành mạng ôxít kim loại ba chiều. Để tiện theo dõi quá trình chế tạo, các mẫu nghiên cứu được chia làm hai giai đoạn:

- Quá trình thủy phân

Chất ban đầu (Pr):	MTEOS;
Dung dịch:	Pr + dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Dung dịch:	Pr + dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + nước
- Quá trình ngưng tụ

Sol sau khi đã hút chân không + amin	Gel rắn
	Mẫu khô

3.1.1. Phổ Raman

Quá trình thủy phân:

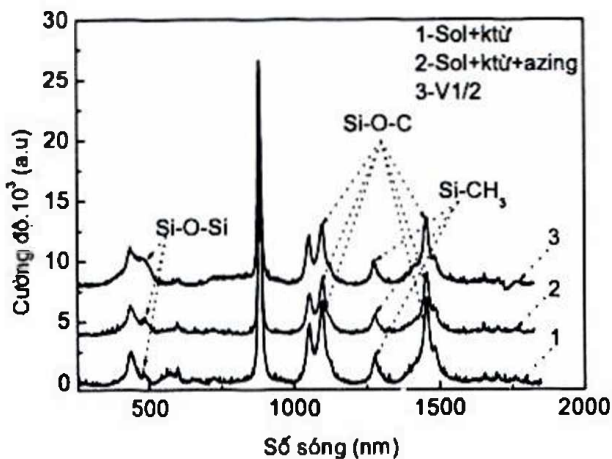
a. Phổ Raman của chất ban đầu MTEOS (Pr) (hình 1.1) bao gồm ba nhóm vạch chính: nhóm thứ nhất được quy cho các dao động của phân tử MTEOS gồm các vạch có đỉnh 639 , 730 , 781 , 826 , 937 cm^{-1} . Trong nhóm này, vạch 639 cm^{-1} có cường độ mạnh nhất đặc trưng cho phân tử Pr: $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)_3$. Nhóm thứ hai là các vạch đặc trưng cho dao động Si-O-CH₂ và O-CH₂-CH₃ của nhóm (Si-O-C₂H₅), đó là:

1456, 1487 và 1090, 2886, 2930 cm^{-1} . Nhóm thứ ba gồm các vạch của liên kết Si-CH₃: 1297, 2913 và 2976 cm^{-1} đặc trưng cho dao động co giãn và biến dạng của nhóm CH₃ liên kết trực tiếp với Si [1,4].

b. Sau khi Pr được pha trong dung môi C₂H₅OH (hình 1(2)) ngoài các vạch đặc trưng cho Pr ra còn xuất hiện thêm hai vạch 883 và 1050 cm^{-1} của liên kết C-O của dung môi ethanol. Trong đó, vạch ở tần số 883 cm^{-1} có cường độ rất mạnh đặc trưng cho sự hiện diện của dung môi trong dung dịch [4].

Dung dịch (sol) sau khi pha thêm nước được axit hoá (hình 1(3)), phản ứng thủy phân xảy ra nên cường độ các vạch đặc trưng cho phân tử Pr giảm hẳn, trên phổ xuất hiện thêm các vạch 653 và 576 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của phân tử Pr sau khi một hoặc hai nhóm OC₂H₅ lên kết với Si được thay thế bởi các nhóm OH [1].

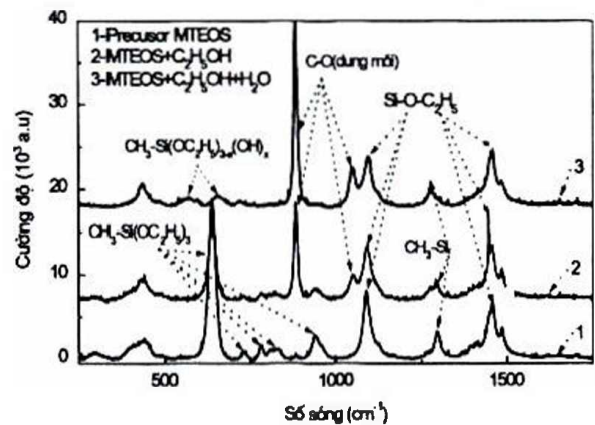
Trong vùng tần số cao, xuất hiện thêm một vạch phổ rộng đặc trưng cho dao động co giãn của nước (OH) là 3400 cm^{-1} [4]. Các kết quả chứng tỏ phản ứng thủy phân chỉ bắt đầu xảy ra khi có nước đã được axit hoá tham gia.



Hình 1. Phổ Raman của: (1) MTEOS, (2) MTEOS sau khi cho dung môi, (3) MTEOS sau khi cho dung môi và nước.

Quá trình ngưng tụ:

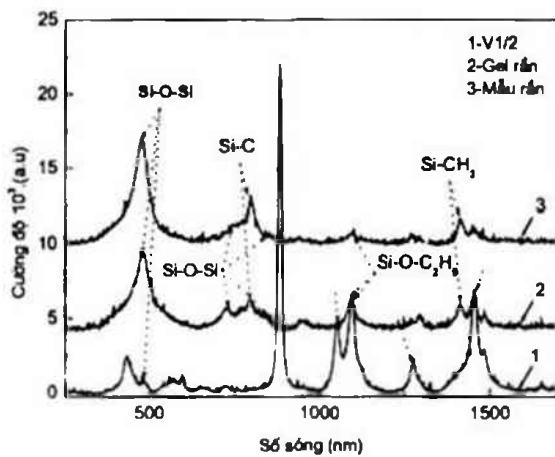
c. Phổ Raman của sol nhận được sau khi cho thêm nước đã axit hoá và khuấy từ (hình 2(2)) cho thấy các vạch đặc trưng cho phân tử Pr dần biến mất do phân tử Pr đã bị thủy phân gần hết. Xuất hiện ở vùng tần số thấp vạch rộng nằm trong khoảng 570-600 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của cầu siloxan $\equiv\text{Si-O-Si-(OH)}_n\text{-}$ (OC₂H₅)_{2-n} và vạch gần 480 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của tứ diện Si-O-Si có cường độ rất yếu [1] (hình 2(3)).



Hình 2. Phổ Raman của: (1) Sol được khuấy từ, (2) Sol được khuấy từ và để lắng, (3) Một nửa thể tích ban đầu sau khi hút chân không.

Phổ Raman của sol sau khi có tác dụng của amin được trình bày trong hình 3. Ta thấy rằng: sau khi hút chân không và cho thêm amin (hình 3(1)) độ pH tăng lên (pH≈8) kéo theo tốc độ ngưng tụ tăng dẫn tới việc tăng sự hình thành các hạt polyme ôxít silic Si-O-Si nhỏ tứ diện, do đó cường độ vạch 480 cm^{-1} ngày càng mạnh hơn. Đặc biệt có sự xuất hiện của đám phổ rộng nằm trong khoảng từ 700-900 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của mạng ôxít silic (silica network) [1], chứng tỏ vai trò xúc tác của amin làm tăng tốc độ ngưng tụ, các hạt polyme ôxít silic lớn dần, kết hợp với nhau thành các đám rời tạo thành mạng.

e. Đối với mẫu gel rắn (hình 3(2)), phổ có những biến đổi rõ rệt: không quan sát thấy vạch 883 cm^{-1} đặc trưng cho dung môi etanol, chứng tỏ dung môi còn lại trong mẫu không đáng kể. Cường độ dải phổ $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động mạng Si-O-Si mạnh hơn chứng tỏ mạng polyme vô cơ SiO_2 đã lớn. Ở đây còn xuất hiện thêm vạch mạnh ở khoảng 465 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết O-Si-O trong mạng SiO_2 . Trong phổ còn có các vạch $728, 951\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dime và trime của liên kết Si-O-Si [1].



Hình 3. Phổ Raman của: (1) V1/2 và amin, (2) Mẫu gel rắn, (3) Mẫu rắn.

f. Phổ Raman của mẫu rắn (hình 3(3)) gồm hai nhóm liên kết chính: nhóm thứ nhất là các vạch ứng với dao động của liên kết SiO_2 gồm: vạch 465 cm^{-1} (O-Si-O) và dải phổ rộng từ $700\text{ - }800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của mạng polyme oxit silic. Nhóm thứ hai là các vạch của liên kết Si-CH₃ gồm: 794 cm^{-1} đặc trưng cho dao động xoắn của liên kết Si-C và các vạch $1276, 1415, 1469, 2840, 2913$ và 2976 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động co giãn và dao động biến dạng của CH₃ liên kết trực tiếp với Si. Các vạch này thường hẹp và nhọn, đặc biệt là vạch 794 và 2913 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ mẫu rắn được chế tạo là vật liệu lai vô cơ - hữu cơ có cấu trúc mạng ba chiều (polyme oxit silic 3D)

với các lỗ xốp có nhóm hữu cơ CH₃ nằm trên bề mặt. Ngoài ra còn các vạch của nhóm liên kết Si-OC₂H₅ và Si-OCH₃ rất yếu. Các kết quả trên cho thấy quá trình điều chế vật liệu ormosil từ MTEOS là hoàn toàn có thể giám sát và kiểm tra thông qua việc đo phổ Raman ở mỗi giai đoạn chế tạo. Tuy vậy, các mẫu khô có các chất lượng quang học khác nhau lại có các phổ Raman tương tự nhau. Vì vậy, không thể sử dụng phổ Raman để đánh giá chất lượng mẫu trong trường hợp này.

3.1.2. Phổ hồng ngoại

Các phép đo hấp thụ hồng ngoại cũng được thực hiện theo từng giai đoạn liên tiếp xảy ra như trong phép đo phổ Raman. Các kết quả cho thấy: tương tự như trong phổ Raman, phổ hồng ngoại cũng có những vạch đặc trưng cho các chất tham gia vào các phản ứng hóa học trong quá trình chế tạo mẫu qua từng giai đoạn, thí dụ như các vạch 780 và 824 cm^{-1} đặc trưng cho phân tử Pr, vạch 880 cm^{-1} đặc trưng cho dung môi etanol, đám phổ rộng nằm ở vùng 3400 cm^{-1} đặc trưng cho nước. Các nhóm vạch $1264, 2915$ và 2977 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Si-CH₃ và nhóm $957, 1084, 1165, 1389, 1443$ và 2889 cm^{-1} là của các dao động của liên kết Si-O-C₂H₅... Phổ của mẫu rắn bao gồm hai nhóm vạch chính đặc trưng cho liên kết Si-CH₃ và liên kết Si-O-C₂H₅ không tham gia quá trình thủy phân và ngưng tụ, còn dư lại trong mẫu. Không quan sát thấy các vạch của các dao động liên kết SiO_2 ngoài vạch 1030 cm^{-1} là dao động của chuỗi Si-O-Si nhưng bị chồng chập với vạch 1084 cm^{-1} của liên kết Si-O-C₂H₅. Điều này có thể giải thích bằng sự đối xứng của phân tử SiO_2 mà các dao động qua tâm đối xứng bị cấm trong phổ hồng ngoại [4]. Như vậy, có thể nói rằng phổ hồng ngoại không thích hợp để theo dõi quá trình tạo mẫu. Các vạch đặc trưng của phổ Raman và hồng ngoại của mẫu rắn được tóm tắt trong bảng 1.

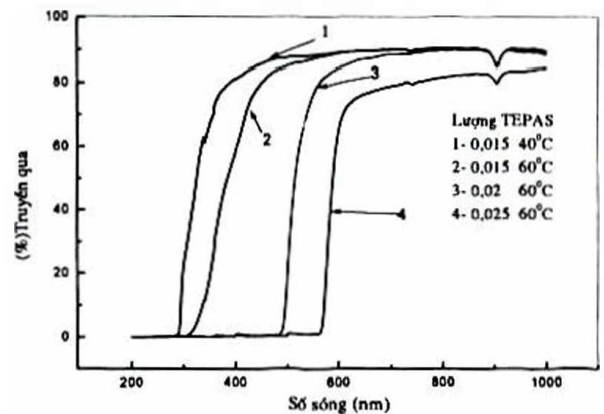
Bảng 1. Các số sóng đặc trưng của phổ raman và hồng ngoại của mẫu ormosil được điều chế từ metyltriethoxysilan

Loại phổ	Các liên kết và số sóng dao động đặc trưng của chúng (cm ⁻¹)						
	H ₂ O OH	SiO ₂ O-Si-O	Si-O-Si	Si-CH ₃ Si-C	vCH ₃	Si-O-C ₂ H ₅ Si-O-CH ₂	CH ₃
Raman		464 (rất mạnh)	700-800 (đám vạch)	790 (mạnh, hẹp)	1265, 1410, 1458 (yếu) 2914, 2975 (rất mạnh, hẹp)	1095 (lẫn với đám phổ 1000-1200, rất yếu)	
Hồng ngoại	3303 (trung bình)	563 (rất yếu)	1030 (lẫn với vạch Si-O-CH ₂)	770 (mạnh, hẹp)	1270, 2970 (rất mạnh, hẹp)	1125 (mạnh, lẫn với vạch của chuỗi Si-O-Si)	2990, 2960 (lẫn với vạch của Si-CH ₃)

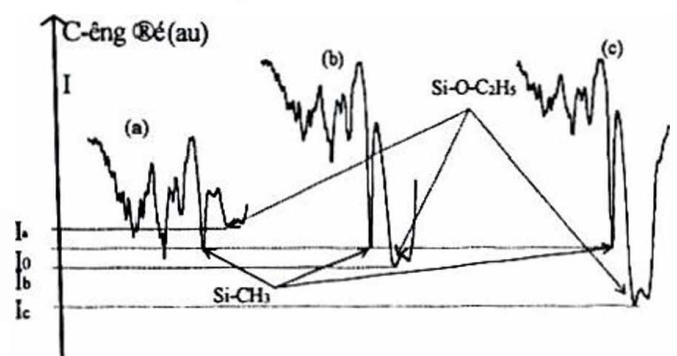
3.2. Đánh giá chất lượng vật liệu

Phép đo truyền qua được thực hiện trên tất cả các mẫu khô. Hình 4 biểu diễn phổ truyền qua của các mẫu được là với các lượng amin khác nhau. Lượng amin càng nhiều thì tốc độ ngưng tụ càng nhanh, mẫu càng ngả vàng. Kết quả cho thấy các mẫu trong suốt (được làm với tốc độ ngưng tụ chậm) có bờ vùng hấp thụ nằm trong khoảng 300-400 nm và độ truyền qua ≈ 90%. Các mẫu có ánh vàng (tốc độ ngưng tụ nhanh) cũng có độ truyền qua ≈ 90% nhưng bờ vùng hấp thụ bị dịch về phía sóng dài. Mẫu càng ngả vàng thì bờ vùng hấp thụ càng dịch xa về phía sóng dài. Phổ hồng ngoại của các mẫu trên được trình bày trong hình 5 cho thấy vạch 1265 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động của nhóm CH₃ liên kết trực tiếp với nguyên tử Si [4]. Nhóm CH₃ không tham gia quá trình thủy phân, vì vậy số lượng liên kết là không đổi trong một phân tử. Có thể lấy cường độ của vạch đặc trưng cho liên kết CH₃-Si làm vạch chuẩn để đánh giá định tính các liên kết khác. Trên hình 5 ta thấy tồn tại sự khác biệt trong các phổ của các mẫu với các thành phần amin khác nhau: lượng amin càng lớn thì tỉ lệ giữa cường độ của đám phổ 1030-1122cm⁻¹ với cường độ vạch 1265 cm⁻¹ càng lớn. Đám phổ đó là các vạch của các dao động của Si-OCH₂ và chuỗi Si-O-Si có tỉ lệ cường độ giữa hai vạch không đổi với các lượng amin được khảo sát. Vì vậy, có thể nói là lượng amin càng lớn thì lượng liên kết Si-OC₂H₅ còn lại trong mẫu càng nhiều. Phối hợp với kết quả đo truyền qua, ta thấy rằng các liên kết Si-OC₂H₅ chính là

nguyên nhân làm vàng mẫu khi điều chế vật liệu ormosil CH₃SiO_{3/2} từ metyltriethoxysilan. Do đó, để chế tạo được các mẫu trong suốt có chất lượng quang học tốt, phải tìm cách làm giảm thiểu lượng liên kết Si-OC₂H₅ còn dư trong mẫu khô.



Hình 4. Phổ truyền qua của các mẫu rắn được chế tạo với các lượng amin (ml/5mlPr) khác nhau: (1) 0.015 40°C, (2) 0.015 60°C, (3) 0.02 60°C, (4) 0.025 60°C.



Hình 5. So sánh cường độ tương đối giữa vạch làm chuẩn Si-CH₃ và vạch Si-OC₂H₅ của các mẫu theo nồng độ.

4. Kết luận

Phổ tán xạ Raman, hấp thụ hồng ngoại được sử dụng để theo dõi quá trình điều chế vật liệu ormosil bằng phương pháp sol-gel từ methyltriethoxysilan. Các kết quả đã khẳng định vai trò của phổ Raman trong theo dõi điều chế vật liệu: phổ Raman đó thể hiện được các đặc trưng của các vật liệu tham gia vào quá trình điều chế như precursor, nước, dung môi v.v...cũng như vai trò của các tác nhân như nước, axit trong giai đoạn thủy phân và amin trong quá trình ngưng tụ. Đồng thời, quá trình hình thành và phát triển của các cầu siloxan Si-O-Si tạo thành khung polyme SiO₂ xốp có các nhóm CH₃ nằm trên bề mặt các lỗ xốp cũng được khắc họa rõ bằng phổ Raman.

Sử dụng phổ hồng ngoại và truyền qua để đánh giá chất lượng mẫu đã xác định được các nhóm liên kết Si-OC₂H₅ còn dư trong mẫu là nguyên nhân làm giảm chất lượng quang học của mẫu.

Các tác giả chân thành cảm ơn PSG. TS. Vũ Thị Bích và TS. Nguyễn Xuân Nghĩa trong các phép đo tán xạ Raman. Công trình được tài trợ từ chương trình KT04 - Bộ Khoa học và Công nghệ.

Tài liệu tham khảo

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, Sol-Gel Science, San Diego, Academic Press, 1990.
- [2] P. Judenstein, C. Sanchez, J. Mater, *Chem*, 6 (1996) 511.
- [3] B. Lebeau, C. Sanchez, *Current Opinion in Solid-State & Materials Science* 4, No 1 (1999) 11.
- [4] Bernhard Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Weinheim, New York Basel Cambridge Tokyo, 1990.
- [5] Xiaochun Li, A. Terence King, *J. Non-Cryst. Sol.* 204 (1996) 235.
- [6] J. T. Kohli, R. A. Condrate, Snr., J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glass.* 34, 3 (1993) 81.

Spectroscopic studies of synthesis process and quality of sol-gel derived organically modified silicates (Ormosil) optical materials

Tran Hong Nhung¹, Le Kim Long², Lam Ngoc Thiem²

¹*Institute of Physics and Electronics, Vietnamese Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

²*Department of Chemistry, College of Science, VNU, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam*

Vibrational spectroscopy (Micro-Raman and FT-Infrared) has been used to investigate Organically Modified Silicate (ORMOSIL) hybrid optical materials prepared by sol-gel process using Methyltriethoxysilane (MTEOS) as precursor. FT-Infrared and UV-visible spectroscopies have been applied to estimate the quality of prepared materials.

Keywords: Infrared and Raman spectroscopy, Hybrid optical materials.

Flora of the Research Forest in Yen Tu, Quang Ninh

Nguyen Trung Thanh^{1,*}, Phung Van Phe², Nguyen Nghia Thin¹

¹*Department of Biology, College of Science, VNU, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

²*Department of Forest Plant, Forest University of Vietnam, Xuan Mai, Chuong My, Ha Tay*

Received 14 November 2006

Abstract. The vascular flora of the Research Forest in Yen Tu, Quang Ninh was assessed between 2005 and 2006. In the area under review, 721 species belonging to 425 genera and 154 families were identified. Among these species, there are 9 Lycopodiophyta, 34 Polypodiophyta, 8 Gymnospermae and 670 Angiospermae species (577 Dicotyledonae, 93 Monocotyledonae). The richest 3 families are Euphorbiaceae with 52 (7.2%) species, Asteraceae with 30 (4.2%) species and Moraceae with 30 (4.2%) species. The richest genus is *Ficus* L., (22 species) followed by *Syzygium* Gaertn., (8 species) and *Dioscorea* L., (7 species). When the flora of the area is analysed by Raunkiaer's life form system, the results are as follows: phanerophytes 596 (82.7%), chamaephytes 20 (2.8%), hemicryptophytes 15 (2.1%), cryptophytes 37 (5.1%), therophytes 37 (5.1%), and unknown 16 (2.2%) species, respectively.

Keywords: Vascular plant, Flora, Yen Tu, Quang Ninh Research Forest.

1. Introduction

This research was carried out to determine the flora of the Research Forest in Yen Tu, Quang Ninh. The vegetation of the area has been extensively destroyed by anthropogenic effects and, therefore, plants try to survive under unsuitable conditions. On the other hand, there are not publish in here. Therefore, new report should be prepared for the conservation of plant species.

The Research Area is located within the borders of the North by Son Dong district (Bac Giang province), in the East by Vang Danh village, in the West by Trang Luong, Dong Trieu district, and in South by Dong Thi, Uong Bi district (Quang Ninh province). It is about

2686 ha in size, and is located at latitudes 21°05' - 21°09' N, and longitudes 106°43' - 108°45' E.

Yen Tu, Quang Ninh Research Forest is covered two mainly mountain chains toward to North from 660m peak to 908m peak and two junior mountain chains toward North-South. West is from 660m peak to Vang Tan stream, and East is from 908m peak to Bai Dau stream. Altitude in the study area ranges from 50m Nam Mau plain to 1068m Yen Tu peak. The study area consist three mainly stream systems as Vang Tan, Giai Oan and Bai Dau.

Geology

The geological structure of the research area mostly consists of aged calcareous rocks, paleo-allvium and sand gravel. There are 4 large soil groups in the study area as follows:

* Corresponding author. Tel.: 84-4-8582178.
E-mail: thanhtaxon@yahoo.com

Yellow ferallitic soil developed in sandstone in low areas; yellow ferallitic soil developed in stone gravel belong to hill areas; yellow-red soil developed in paleoalluvium; cultivated soil in Nam Mau plain, due to the climate, topography and differences in the main substance.

Climate

The typical climate of the region is clearly two seasons. It characterized by hot, humidity and rainy summer which starts from May to October, meanwhile cool and dry winter which starts from November to April of the next year. The temperature decreases gradually and the rain increases towards the upper parts of the mountains. This characteristic is observed clearly at 680 - 800m altitude. The temperature on the area rarely falls below 0°C. The annual average precipitation rate is 1785mm. The maximum and minimum precipitations were 2700mm and 1423mm, respectively. The climatic data for this area are based on observations made by the Region Meteorology Station. Meanwhile, the annual mean temperature is 23.4°C. The maximum mean temperature is 33.4°C, in June. The minimum mean temperature is 14°C, in December. However, the temperature also falls down 5°C or lower, sometime. The annual average maximum and minimum humid rate is 86% and 62%, respectively.

2. Materials and methods

The research material consists of some 2015 plant specimens collected from the research area. Efforts were made to collect both flowering and fruiting specimens. The specimens were prepared according to established herbarium

techniques. Subsequently, the Flora of Vietnam [1-4] and the other related floras [5-9] and monographs [10-12] were used in the identification of the specimens.

Moreover, some of the specimens were compared with the type specimens which have been keeping at the Herbarium of Forest University and National University of Hanoi (HNU) during the study period between 2005 and 2006. Some other specimens were determined by expert, Vu Van Can (Forest Inventory and Planning institute). The most of the plant specimens are kept at the Herbarium of University Forest and other are kept at the Herbarium of National University of Hanoi (HNU). The flora list and authors were corrected and given according to the order in [4,13,14].

3. Results and discussion

This study was carried out with approximately 2015 vascular plant specimens collected between 2005 and 2006. As a result of the identification of the plant specimens, 154 families, 425 genera, and 721 species were determined. Nine of the 721 species belonging to the Lycopodiophyta and 34 are Polypodiophyta and the other 678 belonging to the spermatophyte plant. Eight species are Gymnospermae and the others 670 are Angiospermae, (Table 1).

The dispersion of the plant taxa belonging to Angiospermae that were defined in the study area according to the large taxonomical groups is shown in Table 2. The Dicotyledonae group are contained by 577 (86.0%) of species, 340 (85.0%) of genus and 110 (83.0%) of family, meanwhile the Monocotyledonae are included by 93 (14.0%) of species, 58 (15.0%) of genus and 23 (17.0%) of family, respectively in the study area.

Table 1. The dispersion of taxa into large taxonomic groups

Divisions	Number of families		Number of genera		Number of species	
	No	%	No	%	No	%
Lycopodiophyta	2	1.3	2	0.5	9	1.2
Polypodiophyta	15	9.7	19	4.5	34	4.7
Gymnospermae	4	2.6	6	1.4	8	1.1
Angiospermae	133	86.4	398	93.6	670	93.0
Total	154	100	425	100	721	100

Table 2. The distribution of the species according to the class of Angiospermae

Class	Number of families		Number of genera		Number of species	
	No	%	No	%	No	%
Dicotyledoneae	110	83	340	85	577	86
Monocotyledoneae	23	17	58	15	93	14
Total	133	100	398	100	670	100

As can be seen from Table 3, with 596 (82.7%) of the species are phanerophytes, 20 (2.8%) are chamaephytes, 37 (5.1%) are cryptophytes, 15 (2.1%) are hemicryptophytes, 37 (5.1%) are therophytes, and 16 (2.2%) are unknown, respectively. The level of phanerophyte species is dominate in area study, others groups are relatively high. Although the average rainfall per year is 1785mm, most of the rain falls in August, September and November. The weather is hot, humid and rainy from the beginning of May until the end of October, as a whole. For this reason, it is normal for the life-forms to be distributed as they [15].

Table 3. Life-forms

Order	Life-form	Species number	Rates (%)
1	Phanerophytes	596	82.7
2	Chamaephytes	20	2.8
3	Cryptophytes	37	5.1
4	Hemicryptophytes	15	2.1
5	Therophytes	37	5.1
6	Unknown	16	2.2
Total		721	100

The family Euphorbiaceae is the largest in the study area with 52 (7.2%) species. The next largest is Asteraceae and Moraceae, represented as the same by 30 (4.2%) species, followed by Rubiaceae with 28 (3.9%) species, Lauraceae with 25 (3.5%) species, Fabaceae with 23 (3.2%) species, Poaceae with 20 (2.8%) species, Caesalpiniaceae with 18 (2.5%) species, Fagaceae with 15 (2.1%) species and Verbenaceae with 13 (1.8%) species. The Euphorbiaceae are the largest family here, because they are one of the largest families in Vietnam. The Asteraceae family is the second largest family in this area, partly because they are the largest family in the world as well as in Vietnam and partly because of the large number of wild chrysanthemum plants growing in cultivated areas.

The 10 largest families according to number of species in this study and the studies mentioned above are compared in Table 4.

Table 4. The richest families within the areas being compared

Order	Family	Studies performed (species)			
		Yen Tu	Cat Ba	Huu Lung	Vietnam
1	Euphorbiaceae	52	50	31	425
2	Asteraceae	30	25	20	325
3	Moraceae	30	30	17	-
4	Rubiaceae	28	30	30	400
5	Lauraceae	25	20	14	246
6	Fabaceae	23	30	14	470
7	Poaceae	20	35	17	400
8	Caesalpiniaceae	18	-	-	-
9	Fagaceae	15	14	-	-
10	Verbenaceae	13	18	14	-
11	Acanthaceae	-	-	-	217
12	Cyperaceae	-	-	-	303
13	Orchidaceae	-	-	18	800
14	Apocynaceae	-	15	13	170

The order of the largest families varies only slightly between studies. In the studies of the Yen Tu area, the Acanthaceae, Cyperaceae, Orchidaceae, and Apocynaceae families are not listed as one of the 10 largest families although they are one of the 10 largest in Vietnam as a whole. Meanwhile, the family Euphorbiaceae is the largest family in the studies carried out in Yen Tu, Cat Ba and Huu Lung areas and is one of the 10 largest in Vietnam as a whole. The family Asteraceae is the 2nd largest family in the studies carried out in Yen Tu and Huu Lung and is the 6th largest in Cat Ba. In contrast, in the studies of the Yen Tu, Huu Lung and Cat Ba areas, the family Moraceae is listed as one of the 10 largest families although it is not one of the 10 largest in Vietnam as a whole. The Moraceae family is 3rd in the list from the Yen Tu, Cat Ba, and 5th in the list from Huu Lung area. Although this appears to be a significant divergence from the general distribution of Vietnam flora, the family Moraceae is, in fact, one of the 10 largest families in East-North region of Vietnam. As the same Caesalpiniaceae, Fagaceae, and Verbenaceae occupied 8th, 9th, 10th, in Yen Tu area, respectively. But they are not listed one of the 10 largest in Vietnam as a whole. It could be explained by differences in the habitats of the study area. The other position

in the lists is occupied by Rubiaceae, Lauraceae, Fabaceae and Poaceae families. This result was expected because they are one of the 10 largest families in Vietnam as a whole.

The genera containing the highest number of species in this study and the other studies are listed in Table 5. The 10 genera containing the highest number of species vary significantly. However, each list includes contains between 4 and 8 of the 10 genera containing the highest number of species. The genera *Blumea* DC., *Desmodium* Desv., *Calamus* L., *Smilax* L., *Polygonum* L., *Elaeocarpus* L., *Sauropus* Blume, *Mallotus* Lour., which are not among the 10 largest genera, are also included in the lists. The genus *Calamus* L., *Cinnamomum* Schaeff., *Smilax* L., occupy 6th, 8th, 10th position in Yen Tu, respectively, but it is not listed as one of the 10 largest genera in the studies compared. This discrepancy can be explained by differences in the habitats of the study areas. As the same, the genus *Lithocarpus* Blume was ranked 6th in Yen Tu area and *Ardisia* Sw., was ranked 4th in Huu Lung area. They are one of 10 largest genera in Vietnam, but they are not occupied in other compared. This discrepancy also can be explained by differences in the habitats of the study areas.

Table 5. The richest genera in the studies compared

Order	Genera/Family	Studies performed (species)			
		Yen Tu	Cat Ba	Huu Lung	Vietnam
1	Ficus (Moraceae)	22	12	10	97
2	Syzygium (Myrtaceae)	8	-	6	60
3	Dioscorea (Dioscoreaceae)	7	8	5	39
4	Blumea (Asteraceae)	6	4	-	33
5	Desmodium (Fabaceae)	6	5	8	29
6	Calamus (Poaceae)	6	-	-	18
7	Lithocarpus (Fagaceae)	6	-	9	112
8	Cinnamomum (Lauraceae)	6	-	-	44
9	Litsea (Lauraceae)	6	6	7	46
10	Smilax (Smilacaceae)	6	-	-	29
11	Polygonum (Polygonaceae)	-	6	-	36
12	Elaeocarpus (Elaeocarpaceae)	-	6	-	39
13	Mallotus (Euphorbiaceae)	-	5	6	39
14	Ardisia (Myrsinaceae)	-	-	7	101
15	Diospyros (Ebenaceae)	-	-	7	75
16	Sauropus (Euphorbiaceae)	-	5	-	23
17	Phyllanthus (Euphorbiaceae)	-	5	6	48

The research area is a designated protection area and is located in one of the centres of plant diversity in Northern Vietnam. The aim of this study, now that its total flora has been assessed, is to help the general population understand the importance of botanical and environmental assessment and also to the biodiversity conservation.

Acknowledgements

The author wishes to thank the Manage Board of the Yen Tu, Quang Ninh Research Forest for help during our sample collecting. I am also grateful to Dr. Niranjana H. Murthy, Department of Botany, Karnatak University, India for checking the English manuscript during the preparation of this paper.

References

- [1] L.V. Averyanov., *Identification guide to Vietnam orchids* (Orchidaceae Juss.) St. Petersburg, Russian, World and Family, 1994.
- [2] P.H. Ho, *Flora of Vietnam*, Vol., 1-3, Young Publishing House of Ho Chi Minh, Vietnam, 1999-2000 (in Vietnamese).
- [3] Forest Inventory and Planning institute, *Vietnam Forest Trees*, Agriculture Publishing House, Hanoi, 1971-1988 (in Vietnamese).
- [4] The Center for Natural Resources and Environmental Studies, VNU; Institute of Ecology and Biological Resources, VAST; The Netherlands Development Organisation, *Checklist of Plant Species of Vietnam*, Vol., 1-3, Agriculture Publishing House, Hanoi, 2001-2005 (in Vietnamese).
- [5] Anonymous, *Flora Yunnanica*, Vol., 1-7, Yunnan Science Technology Press, Kunming, China, 1979-1997.
- [6] A. Aubreville, M.L. Tardieu, J.E. Vidal et Ph. Mora (Reds.), *Flora du Cambodge, du Laos et du Vietnam*, Fasc. 1-29, Paris, France, 1960-1996.
- [7] H. Lecomte (Edit.), *Flore generale de l Indochine*, 7 tomes, Paris, France, 1907-1951.
- [8] A. Petelot, *Les plants medicinales du Cambodge, du Laos et du Vietnam*, Archives des Recherches agronomiques et pastorales du Saigon, Vietnam, 1952-1954.
- [9] P. Wu, P. Raven (Eds.), *Flora of China*. Vol., 3-79. Beijing & Louis, China, 1994-2002.
- [10] D.J. Mabberley, *The Plant Book*, Cambridge University Press, UK, 1987.

- [11] N.N. Thin, *The Manual on Research of Biodiversity*, Agriculture Publishing House, Hanoi, 1997 (in Vietnamese).
- [12] N.T. Thanh, N.N. Thin, D.V. Xy, Floristical Characteristics of Cham Chu Nature Reserve Area, *J. Science* 22, No. 3 (2006) 45, Hanoi, Vietnam,
- [13] R.K. Brummitt, *Vascular Plant Families and Genera*, Royal Botanic Gardens, Kew, UK, 1992.
- [14] R.K. Brummitt, C.E. Powell, *Authors of Plant Names*, Royal Botanic Gardens, Kew, UK, 1992.
- [15] C. Raunkiaer, *The life forms of plants and statistical plant geography*, Oxford, Clarendon Press, 1934, 104 pp.

Kết quả nghiên cứu bước đầu về hệ thực vật tại rừng đặc dụng Yên Tử, Quảng Ninh

Nguyễn Trung Thành¹, Phùng Văn Phê², Nguyễn Nghĩa Thìn¹

¹ Khoa Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

² Bộ môn Thực vật Rừng, Trường Đại học Lâm nghiệp, Xuân Mai, Chương Mỹ, Hà Tây

Rừng đặc dụng Yên Tử, Quảng Ninh cách thành phố Hạ Long khoảng 40Km và Hà Nội 150Km. Rừng ở đây được bao bởi hệ giông chính Yên Tử về phía Bắc từ đỉnh 660m đến đỉnh 908m và hai giông phụ theo hướng Bắc Nam. Đỉnh cao nhất là Yên Tử với độ cao 1068m và thấp nhất là Cách đồng năm mẫu 50m.

Hệ thực vật tại rừng đặc dụng Yên Tử, Quảng Ninh đã được tiến hành nghiên cứu từ năm 2005-2006. Kết quả ban đầu thu được bao gồm 4 ngành với 721 loài thuộc 425 chi và 154 họ. Sự phân bố các taxon như sau: ngành Thông đất có 9 loài, tiếp đến ngành Dương xỉ với 34 loài, ngành Hạt trần chiếm 8 loài và ngành Hạt kín chiếm số lượng loài lớn nhất với 670 loài (bao gồm 577 loài thuộc lớp Hai lá mầm và 93 loài thuộc lớp Một lá mầm). Khi đánh giá 10 họ giàu loài thì 3 họ có số loài lớn nhất là: họ Thầu dầu với 52 (7,2%), tiếp đến 2 họ Cúc và Dâu tằm có số loài bằng nhau chiếm 30 (4,2%). Ba chi giàu loài nhất trong số 10 chi giàu loài đã được xác định, chi *Ficus* L. (22 loài), tiếp đến chi *Syzygium* Gaertn., (8 loài) và *Dioscorea* L., (7 loài). Phân tích dạng sống đã áp dụng theo Raunkiaer, kết quả thu được gồm nhóm chồi trên (Ph) chiếm 596 (82,7%), chồi sát đất (Ch) với 20 (2,8%), chồi nửa ẩn (Hm) gồm 15 (2,1%), chồi ẩn (Cr) chiếm 37 (5,1%), cây một năm (Th) có 37 (5,1%) và chưa xác định (Unk) chiếm 16 (2,2%) loài.