THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CONTOUR OF ABSORPTION SPECTRUM

Huỳnh Thành Đạt, Nguyễn Văn Đến, Dương Ái Phương
Department of Physics
College of Natural Sciences
(Received Dec.30,1997)

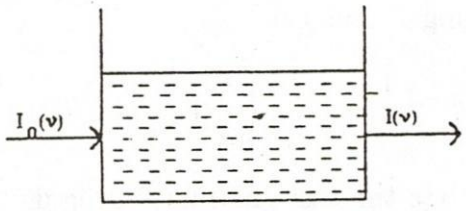
Abstract: The shape of contour of absorpsion spectra is affected deeply by experimental conditions such as temperature, pressure...In this paper only temperature dependence is investigated. The experiments show that the temperature decreases make the shape of contour sharper and sharper. This results in decreasing the half-width of spectral contours and increasing the maximum optical desity (D max). Therefore, impurities with very low concentration were determined easily at low temperature. We carried out the experiments with SF6 at 90K. In order to calculate the concentration which is proportional to the area of contour we use Pascal language.

KHẢO SÁT SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÊN CONTOUR PHỔ HẤP THU

(Nhận được ngày 30/12/1997)

Tóm tắt: Nhiệt độ và áp suất có ảnh hưởng rất nhiều đến tình trạng contour của phổ hấp thu. Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi chỉ khảo sát sự phụ thuộc của nó vào nhiệt độ. Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng contour của phổ hấp thu sẽ ngày càng nhọn khi nhiệt độ càng giảm. Khi đó độ bán rộng giảm, mật độ quang cực đại (Dmax) tăng. Với điều kiện này, các tạp chất với nồng độ rất thấp cũng có thể được phát hiện. Chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm với SF6 với nhiệt độ 90K. Trong bài báo này chúng tôi đã dùng ngôn ngữ Pascal để lập trình tính toán diện tích contour và suy ra nồng độ tương ứng.

1 Cơ sở lý thuyết



Hình 1

Như ta biết phương pháp phân tích định lượng trong phổ hấp thu hồng ngoại chủ yếu dựa trên định luận thực nghiệm Lambert-Beer. Nếu gọi I(v) cường độ tia sáng có tần số v sau khi truyền qua mẫu, ta có (Hình 1):

Biểu thức của định luật như sau:

$$I(\nu) = I_0(\nu)exp[-K(\nu)Cl] \quad (1)$$

Trong đó:

$I_0(\nu)$: cường độ nguồn sáng trước khi qua mẫu.

C: nồng độ các phân tử hấp thu trong mẫu.

I: Chiều dài của đường truyền quang học trong mẫu.

$K(\nu)$: hệ số hấp thu ở tần số ν.

Hệ thức (1) có thể được viết lại như sau:

$$K(\nu) = \frac{1}{Cl} Ln \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

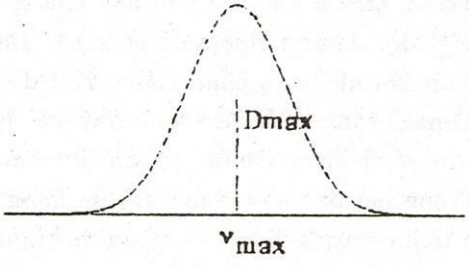
Đại lượng $Ln\frac{I_0}{I}$ tỷ lệ với nồng độ và độ dày của lớp hấp thu, gọi là mật độ quang. Từ (2) suy ra:

$$D = Ln\frac{I_0}{I} = KCl \quad (3)$$

Các giá trị I, I_0, K, phụ thuộc vào chùm tia sáng mà ta khảo sát, do đó người ta viết(3) dưới dạng:

$$D(\nu) = Ln\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = K(\nu)Cl \quad (4)$$

Đường biểu diễn của mật độ quang D như sau:



Hình 2

Để đặc trưng cho cường độ đám hấp thu tương ứng với hệ số hấp thu $K(\nu)$, người ta thường sử dụng đại lượng A như sau:

$$A = \frac{1}{Cl}\int_{\nu_1}^{\nu_2} Ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda = \int_{\nu_1}^{\nu_2} K(\nu)d\nu \quad (5)$$

A được gọi là hệ số hấp thu tích phân hay cường độ tích phân của đám. Giá trị tích phân được lấy theo số sóng từ đầu cho đến cuối đám hấp thu. Đơn vị của A là "đơn vị tuyệt đối" có thứ nguyên là: $10^{-8}\frac{cm^2}{Molec.gy}$

Ngoài ra ta cũng có thể ứng dụng hệ số cường độ tích phân để làm cơ sở cho việc phân tích định lượng, vì hệ số cường tích phân là một đại lượng ít bị ảnh hưởng do sự

sai lệch của thiết bị ghi phổ và điều kiện ghi phổ nhất là các dung dịch lạnh[7]. Các đám hấp thu ghi trong dung môi Argon hoá lỏng đã tách ra khỏi tình trạng choàng phủ lên nhau như trong pha khí. Các giá trị của cường độ tích phân A có thể tìm thấy trong các ATLAS đã được lập sẵn.

Ứng dụng phân tích định lượng: Cơ sở của việc phân tích định lượng chủ yếu dựa vào hệ số cường độ tích phân A. Khi đã có giá trị của A của một đám hấp thu thuộc một thành phần nào đó ta có thể dễ dàng xác định nồng độ của chất đó theo công thức:

$$C = \frac{S}{\frac{N}{c}10^3 AL} Mol/l \qquad (6)$$

Trong đó: N: số Avogadro; c: vận tốc ánh sáng; S: diện tích đám hấp thu; L: độ dài cuvet; A: hệ số cường độ tích phân.

Từ (6) ta nhận thấy rằng để xác định nồng độ C ta chỉ cần tính diện tích S của đám hấp thu mà thôi. Có nhiều phương pháp để tính diện tích này.

Theo [1] thì có thể đo diện tích bằng một số phương pháp sau:

→ Một loại thước đo đặc biệt.

→ Cắt theo contour của đám hấp thu và sau đó đem cân.

→ Tính diện tích theo các công thức:

* Trường hợp ở nhiệt độ phòng:

$$S(cm^{-1}) = \Delta\nu_{1/2} D\max \qquad (7)$$

* Trường hợp nhiệt độ thấp:

$$S(cm^{-1}) = \pi/2\Delta\nu_{1/2} D\max \qquad (8)$$

Nhận xét: Phương pháp 1 và 3 có độ chính xác khá tốt nhưng phải mất nhiều thời gian đo đạc. Còn phương pháp 2 thì kém chính xác vì cấu tạo giấy thường không đồng đều.

Trong đề tài báo cáo khoa học này chúng tôi xin đề nghị một phương pháp nhanh hơn, chính xác hơn, đó là đo diện tích và xử lý số liệu đo được bằng máy vi tính.

2 Phương pháp xử lý bằng máy vi tính:

Mạch giao tiếp AD nhận tín hiệu phổ dạng analog từ máy quang phổ IR. Mạch AD sẽ biến đổi tín hiệu này thành dạng digital và sau đó đưa vào máy vi tính để vẽ phổ và xử lý số liệu. Chương trình vẽ phổ và xử lý số liệu được viết bằng ngôn ngữ PASCAL (xin xem phụ lục).

Đáng tiếc rằng ở đơn vị không có điều kiện ghi phổ ở nhiệt độ thấp (90^0K). Nên chúng tôi đã lấy các phổ được ghi ở nhiệt độ thấp từ [1]. Chúng tôi đo đạc các giá trị I và I_0 và sau đó đưa chúng vào máy tính từ bàn phím.

Chúng tôi tiến hành ở nhiều mũi hấp thu khác nhau của SF_6. Kết quả tính toán rất chính xác (so với các số liệu tính toán trong [1]). Và các đường biểu diễn của mật độ quang D rất giống các đường Lorentz lý thuyết. Dưới đây là số mũi điển hình của SF_6.

Chú thích

S: diện tích tính theo đường (9) (xin xem phía dưới).

St: diện tích tính theo thực nghiệm.

SS: sai số giữa 2 cách tính.

Từ các đường phổ vẽ bằng máy tính chúng tôi nhận thấy các đường thực nghiệm rất trùng với đường biểu diễn của hàm:

$$f(x) = 5D \max \frac{1}{x^2 + 5} \tag{9}$$

(*Xin xem các đường phổ thực nghiệm và lý thuyết ở phần Phụ lục*).

MŨI 2152 ($I_0 = 200$)

STT	I	$D = Ln(I_0/I)$	Ghi chú
01	55	1.29	
02	80	0.92	
03	110	0.60	
04	127	0.45	
05	141	0.35	
06	151	0.28	
07	159	0.23	
08	164	0.20	$S = 8.949$
09	169	0.17	$St = 8.721$
10	174	0.14	$SS = 2.62\%$
11	178	0.12	
12	182	0.09	
13	185	0.08	
14	190	0.05	
15	194	0.03	
16	198	0.01	
17	200	0.00	

MŨI 2800 ($I_0 = 150$)

STT	I	$D = Ln(I_0/I)$	Ghi chú
01	90	0.51	
02	99	0.42	
03	114	0.27	
04	125	0.18	$S = 3.086$
05	134	0.11	$St = 2.990$
06	137	0.09	$SS = 3.09\%$
07	140	0.07	
08	143	0.05	
09	145	0.03	
10	148	0.01	
11	150	0.00	

MŨI 1460 ($I_0 = 160$)

STT	I	$D = Ln(I_0/I)$	Ghi chú
01	30	1.67	
02	60	0.98	
03	75	0.76	
04	90	0.58	
05	100	0.47	
06	110	0.37	$S = 10.72$
07	120	0.29	$St = 10.31$
08	130	0.21	$SS = 3.79\%$
09	135	0.17	
10	140	0.13	
11	144	0.11	
12	148	0.08	
13	150	0.06	
14	152	0.05	
15	154	0.04	
16	156	0.03	
17	160	0.00	

3 Kết luận:

1. Phương pháp vẽ phổ và xử lý số liệu bằng máy vi tính là chính xác, nhanh chóng và đáng tin cậy hơn các phương pháp cũ.

2. Lưu trữ, sao chép phổ và các số liệu dễ dàng, nhanh chóng.

Nhưng đáng tiếc rằng hiện nay chúng tôi thiếu những thiết bị cần thiết, cho nên đề tài thực hiện không được trọn vẹn.

4 Phụ lục

```
Program Lay_pho;

Uses crt, graph;
Var
    a, b, x, y, Gd, Gm, i: integer;
    value: array[1..640] of integer;
    Ch: Char;
Begin

    Gd:=detect;
    InitGraph (Gd, Gm. 'C:\TP\BGI');
    if GraphResult <> GrOk then Halt (1);
    Cleardevice;
    SetTextStyle (1,0,2);
    SetBkColor (blue);
    Outtextxy (20,400, '--- DEPARTMENT OF OPTICS AND OPTICAL
    SPECTROSCOPY ---');
    OutTextXY(5,365,'0');
    OutTextXY(5,5,'Y');
    OutTextXY(625,365,'X');
    Rectangle(0,40,635,360);
    SetViewPort(1,41,634,359,Clipon);
    Repeat
    ClearViewPort;
    x:=0;y=300;
    for x:=0 to 634 do
    Begin
        a:=0;
        port[$300]:=a;
        a:=port[$300];
        Value[x]:=a-100;
        Putpixel(x,y-value[x],13);
        Delay(100);
    End;
    Until keypressed;
    Ch:=ReadKey;
    CloseGraph;
End.
```

```
Program Ve_pho;
Uses Graph, Crt, Tool6;
Type
    String80=String[80];
    Const
        XORG=0;
        YORG=0;
        ScaleX=5;
        ScaleY=100;
Var
    i, n, x0, y0, xx, yy, mui: integer;
    xa, xb, x, y, h, s, tich_phan, Dmax: Real;
    A, D: array[0..100] of real;
    I0, Fi, Ff, s1, h1, dien_tich: real;
    Str4: String[4];
    Str10: String[10];
    Str80: String[80];
    Ch: Char;
    {$|C:\TP\Report\indata.pas}
    {$|C:\TP\InitGr.pas}
    {$|C:\TP\DrawTex.pas}
    {$|C:\TP\DrawLine.pas}
    {$|C:\TP\Muiten.pas}
FUNCTION HAM (Dmax, x: real): real;
Begin
        y:=Dmax*5/(x*x+5);
        HAM:=y;
End;
{Main Program}
Begin
    ClrScr;
    INDATA(N);
    For i:=0 to N do
    Begin
        D[i]:=Ln(I0)-Ln(A[i]);
    End;
    Dmax:=D[0];
Fi:=D[0];
Ff:=D[N];
xa:=-N;
xb:=N;
k:=100;
h:=(xb-xa)/k;
```

```
    x:=xa;
    s:=(Ham(Dmax, xa)+ Ham(Dmax, xb))/2;
    For i:=1 to k-1 do
    Begin
        x:=x+h;
        s:=s+Ham(Dmax, x);
    End;
    Tich\_phan:=S*h;
{=====================================================}
    s1:=(Fi+Ff)/2;
    h1:=(N-0)/N;
    For i:=1 to N-1 do
    Begin
        s1:=s1+D[i];
    End;
    Dien_tich:=2*s1*h1;
    TestBackGround(blue);
    Frame2Colorbong(30, 10, 55, 16, green, black);
    Writeln('LY THUYET :', Tich_phan:6:3);
    Writeln('THUC NGHIEM :', dien_tich:6:3);
    Writeln('SAI SO :', abs(tich_phan - dien_tich)*
                100/tich\_phan:5:2, '%');
    Writeln('Dmax :', Dmax:2:3);
    Readln;
{=====================================================}
    InitGr;
    SetViewPort(GetMaxX  Div 2, GetMaxY Div 2, GetMaxX,
                                    GetMaxY, ClifOff);
    SetColor(Green);
{========= Truc X====================================}
    DrawLine(-(GetMaxX Div 2),0, GetMaxX Div 2, 0, 5);
{========= Truc Y====================================}
    DrawLine(0, -100, 0, GetMaxY Div 2, 9);
    SetBkColor(white);
    {SetTextJustify(1,1);}
    SetColor(blue);
    DrawText(10, -10, '0');
    MuitrntrucX(GetMaxX Div 2, 0);
    MuitentrucY(0, -(GetMaxY Div 2 ));
{=====================================================}
    x0:=round(0*ScaleX);
    y0:=Round(Dmax*ScaleY);
    For i:=0 to N do
```

```
Begin
    xx:=Round(i*ScaleX);
    yy:=Round(D[i]*ScaleY);
    DrawLine(x0, y0, xx, yy, cyan);
    x0:=xx;
    y0:=yy;
End;
x0:=0;
y0:=Round(Dmax*ScaleY);
For i:=0 to N do
Begin
    xx:=Round(i*ScaleX);
    yy:=Round(D[i]*ScaleY);
    DrawLine(x0, y0, -xx, yy, cyan);
    x0:=-xx;
    y0:=yy;
End;
x0:=round(-25*ScaleX);
y0:=Round(Dmax*5)/(i*i+5))*ScaleY);
For i:=-25 to 25 do
Begin
    xx:=Round(i*ScaleX);
    yy:=Round(Dmax*5)/(i*i+5))*ScaleY);
    DrawLine(x0, y0, xx, yy, red);
    x0:=xx;
    y0:=yy;
End;
SetColor(2);
SetColor(cyan);
Str(mui, Str10);
DrawText(120, 150, 'MUI'+Str10);
Str(N, Str4);
Str80:='SO DIEM TINH N = '  + Str4;
SetColor(4);
DrawText(120, 120, 'MUI'+Str80);
Repeat
until KeyPressed;
Ch:=ReadKey;
CloseGraph;
End.
```

Tài liệu tham khảo

[1] Đỗ Phúc, Tạ Minh Châu, Hà Quang Lộc: Ngôn ngữ Pascal và Turbo Pascal Version 5.0 (1990)

[2] Đỗ Ngọc Phương: "Giáo trình Pascal" tập 1, 2 (1993).

[3] Dương Ái Phương: Luận án PTS "Nghiên cứu các đặc điểm của Phương pháp phân tích các chất khí bằng quang phổ Hồng ngoại trong dung môi Argon hoá lỏng" (1991).

[4] Melikova. C. M., Dương Ái Phương: "Nghiên cứu tạp chất trong SF_6 bằng phương pháp phổ Hồng ngoại" (Journal optics and Spectroscopy, V6, pages 145-147; 1990).

[5] Bulnalin M. O.: opt. spektrosk 19, P. 258 (1965)