

Estudio de espectros de emisión y absorción de distintos elementos mediante espectroscopia óptica

Anibal Varela, Juan Laurnagaray, Tomás Rey Deutsch

7 de mayo de 2019

Este es un trabajo de espectroscopia difractiva en el cual se construyó un espectrómetro a partir de un monocromador y una cámara CCD, y se lo comparó con un espectrómetro construido por Thorlabs. Estos se usaron para medir los espectros de emisión de diversas lámparas de gas, se resolvió el doblete de una lámpara de sodio y se observaron los espectros de scattering y de transmitancia de una solución de nanoesferas de oro. Esto último se modeló con la teoría de Mie

1. Introducción

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. A partir del perfil espectroscópico de distintos materiales, considerando espectros de emisión y de absorción, se puede determinar un gran número de características de este, siendo una de las más importantes su composición química. Para estudiar precisamente este perfil se puede utilizar un espectrómetro óptico.

1.1. Espectrómetro

Un espectrómetro es un instrumento que se utiliza para medir las propiedades de la luz en una región determinada del espectro de radiación que incide sobre él. Por lo general da información de la intensidad y la longitud de onda de los haces dispersados. Se compone básicamente por un objeto difractor, como pueden ser un prisma o un monocromador, y un detector como un fotomultiplicador, fotodiodo o arreglo de fotodiodos. En la figura 1 se puede ver un esquema de este instrumento.

Con el propósito de poder dispersar la onda de luz incidente en vez de un prisma se utilizan a menudo redes de difracción. Un monocromador es un instrumento que posee una red de difracción en su interior y una serie de espejos con una cierta disposición,

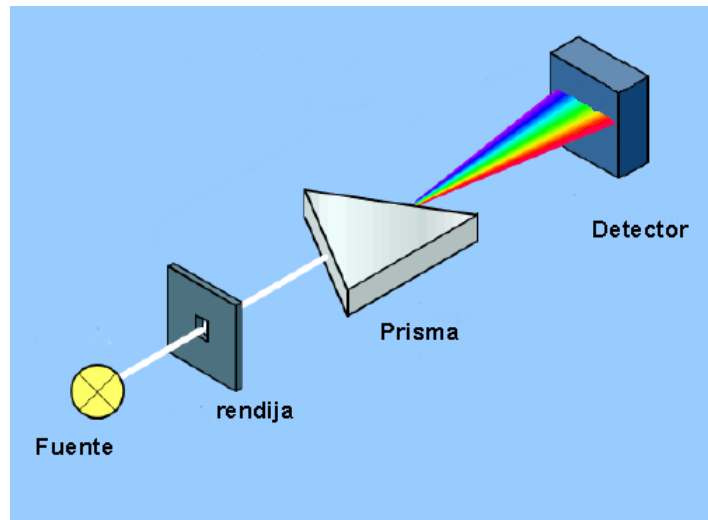


Figura 1: Esquema de un espectrómetro. La luz incidente atraviesa una rendija, un difractor y un detector. Existen muchas variedades de espectrómetros con este funcionamiento.

dependiendo del modelo, con el fin de dirigir el haz de luz incidente a través de la red y luego hacia una zona donde es proyectado el haz dispersado.

1.2. Monocromador Czerny-Turner

El laboratorio cuenta con tres modelos de monocromadores del tipo Czerny-Turner. En la figura 2 puede verse un esquema de cómo es el interior de un monocromador de este tipo. Este modelo consta de dos rendijas, una de entrada y una de salida (B y F en la figura), dos espejos cóncavos (C y E) y una red de difracción (D). La luz de la fuente (A) ingresa por la rendija de entrada y al reflejarse en el primer espejo cóncavo el haz sale como un frente de onda plano que atraviesa la red de difracción y, luego de reflejarse nuevamente en el segundo espejo cóncavo, se dirige a la rendija de salida, en donde se encuentra el foco de este espejo.

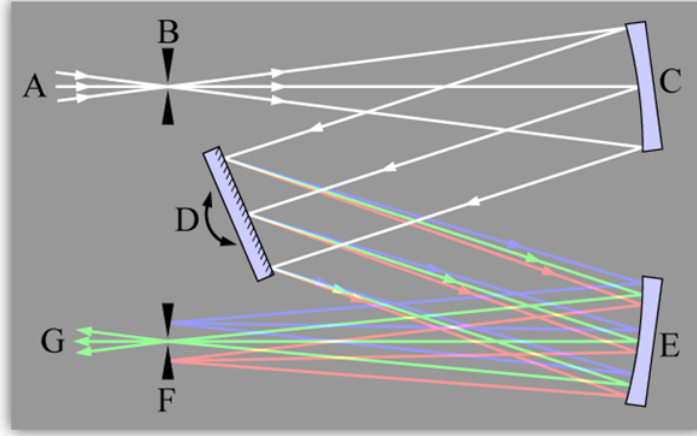


Figura 2: Esquema del funcionamiento de un monocromador del tipo Czerny-Turner. B es la rendija de entrada, C y E los espejos cóncavos y D la red de difracción giratoria.

Los monocromadores disponibles pueden rotar la red de difracción, lo cual permite mover linealmente el espectro de la fuente a la salida y observar diferentes órdenes de difracción de la red.

1.3. Modelo de Mie

El modelo de Mie es una solución exacta de las ecuaciones de Maxwell que describe la dispersión de la luz que incide en una partícula esférica. Esta solución se obtiene al resolver el problema de una onda plana, linealmente polarizada y con una longitud de onda λ , que incide en una esfera descargada y uniforme, de radio r e índice de refracción N_1 como muestra la figura 3.

Para obtener esta solución, se expande la función de onda incidente en una serie de Fourier utilizando una base de funciones apropiada que satisfacen las ecuaciones de Maxwell en coordenadas esféricas y se aplican las condiciones de contorno. A partir de esta serie se calculan los coeficientes de Mie, a_n y b_n , los cuales están escritos en las ecuaciones 1 y 2. Estos coeficientes provienen de unas series infinitas de funciones esféricas de Bessel.

$$a_n = \frac{\left[\frac{A_n(mx)}{m} + \frac{n}{x}\right]\Psi_n(x) - \Psi_{n-1}(x)}{\left[\frac{A_n(mx)}{m} + \frac{n}{x}\right]\zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad (1)$$

$$b_n = \frac{[mA_n(mx) + \frac{n}{x}]\Psi_n(x) - \Psi_{n-1}(x)}{[mA_n(mx) + \frac{n}{x}]\zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad (2)$$

donde $A_n(z) = \frac{\Psi'_n(z)}{\Psi_n(z)}$, $\Psi_n(x) = xj_n(x)$, $\chi_n(x) = -xy_n(x)$ y $\zeta_n(x) = \Psi_n(x) + i\chi_n(x)$.

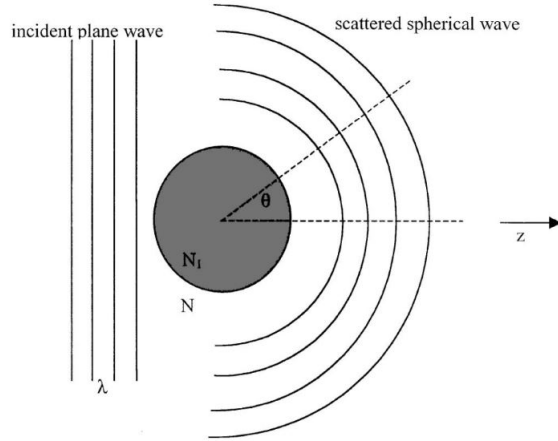


Figura 3: Luz incidente y dispersada por una partícula esférica según el modelo de Mie.

Los parámetros del problema que uno puede variar en estos coeficientes son, el parámetro de tamaño (ecuación 3) y el índice de refracción complejo (ecuación 4).

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (3)$$

$$m = n - ik \quad (4)$$

Estas son las variables que se ajustaron para modelar los resultados de la sección 3.2.

2. Espectros de emisión de distintas lámparas de gas

En esta sección se describen los dos espectrómetros que se utilizaron para medir y estudiar los espectros de emisión de gases formados por diferentes elementos. A su vez, se analizó la respuesta y la resolución de cada uno de ellos para compararlos y usar el más conveniente.

2.1. Desarrollo experimental

Para medir los espectros de emisión de las distintas lámparas de gas que se encontraban en el laboratorio se utilizaron dos espectrómetros distintos aunque ambos tenían el mismo principio de funcionamiento descrito en la sección 1.1.

Por un lado, se construyó un espectrómetro utilizando un monocromador *Andor Shamrock 163* que dispersa la luz en sus distintas longitudes de onda (ver sección 1.2) y una cámara *Sony CCD-Iris* para captar la imagen del espectro a la salida del monocromador (ver figura 4). Esta imagen fue luego analizada con el programa *ImageJ* para poder

graficar los espectros deseados. Fue importante colocar la cámara en el plano focal del segundo espejo para poder observar correctamente las líneas espectrales. A través de dos perillas milimétricas (posicionadores) se regulaba el ancho de la rendija por la que ingresaba la luz al monocromador y la inclinación de la red de difracción, lo que permitía variar el orden de difracción que se observaba del espectro. Todos estos elementos fueron fijados firmemente a la mesa de trabajo para que no se movieran. Esto último es muy importante, ya que la calibración de la cámara se realiza para una inclinación de la red determinada y pequeños movimientos del sistema agregaban mucho error a las mediciones.

Por otro lado, se utilizó un espectrómetro *Thorlabs CCS200/M* como segundo instrumento para medir los diferentes espectros de emisión, esquematizado en la figura 4. Este espectrómetro es mucho más compacto que el anterior y tiene un funcionamiento análogo. La luz llega al *Thorlabs* a través de un cable de fibra óptica. En su interior cuenta con una red de difracción curva que dispersa y colima la luz al mismo tiempo sin necesidad de agregar espejos. Esta luz llega dividida a un arreglo de fotodiodos que el mismo software de *Thorlabs* interpreta con su propio programa y devuelve el espectro medido. Es decir, este instrumento no requiere de ninguna calibración.

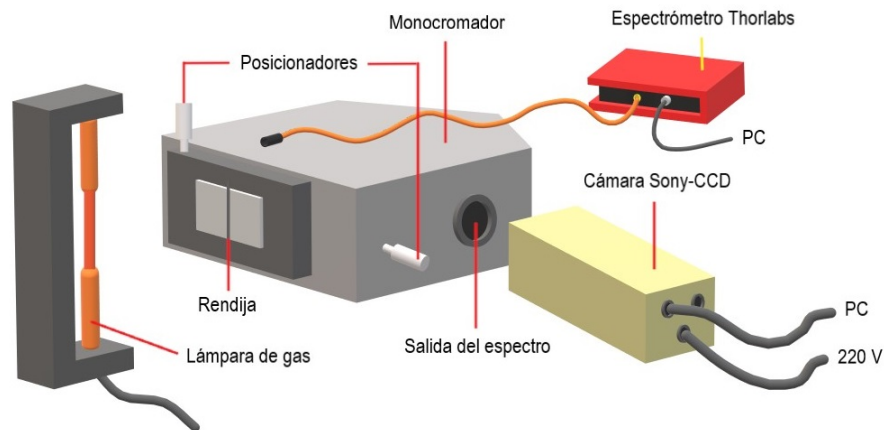


Figura 4: Dispositivo experimental utilizado para la medición de los espectros de emisión de distintas lámparas de gases.

Sin embargo, el sistema monocromador-cámara requiere de una calibración para que pueda utilizarse correctamente como un espectrómetro ya que para medir los espectros deseados se debe obtener un gráfico de intensidad en función de longitud de onda a partir de una fotografía.

2.2. Calibración monocromador-cámara

Para poder calibrar este instrumento es necesario tomar como parámetro una lámpara cuyo espectro sea conocido. Se eligió la lámpara de helio ya que tiene suficientes líneas espectrales, y bien separadas, como para hacer un buen ajuste. En la figura 5 se observa la imagen obtenida para el espectro del helio y el gráfico de intensidad en función del número de píxel en la dirección horizontal (como indica el rectángulo amarillo en la imagen 5) que devuelve el *ImageJ*.

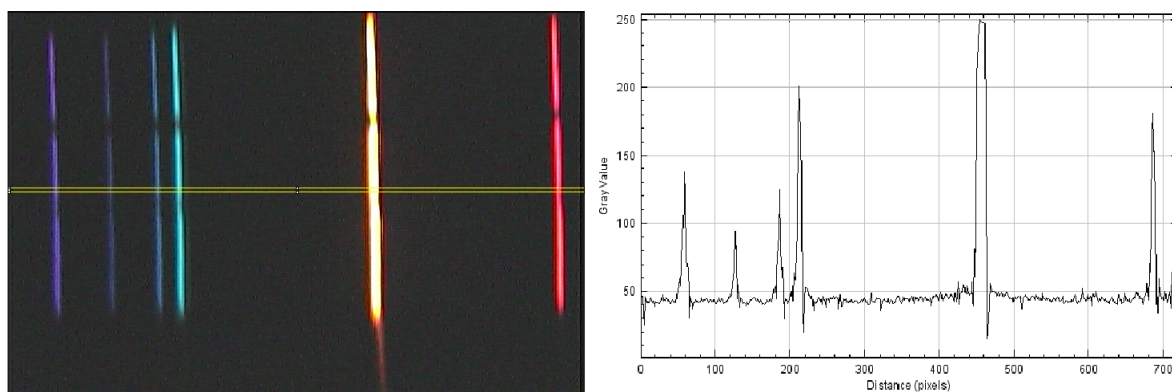


Figura 5: A la izquierda, imagen del espectro de emisión del helio obtenida con la cámara *Sony CCD-Iris*. A la derecha, gráfico de intensidad en función del número de píxel obtenido con el programa *ImageJ*

La cámara *Sony CCD-Iris* consta de un arreglo de fotodiodos con filtros que son sensibles a la luz roja, verde y azul. El software *ImageJ* mide intensidad mediante una escala de grises, en donde el 0 representa el negro y 255 representa el blanco, la imagen entonces se debió pasar a escala de grises. Es decir, no importa si la luz que llega es roja, verde o azul, si el programa mide una intensidad de 255, este lo interpreta como el color blanco. Estos valores de intensidad también dependen del área sobre el que se esté promediando. En este caso se tomó una sección (rectángulo amarillo en la figura 5) lo suficientemente fina como para que la intensidad no variara demasiado en el eje vertical de la imagen. A su vez, se puede despreciar el hecho de que la imagen esté levemente torcida ya que, no importa a qué altura se coloque el área de integración, la distancia entre los picos va a ser siempre la misma.

Los datos de la longitud de onda que le corresponde a cada línea espectral se tomaron de la página oficial del *National Institute of Standards and Technology* (NIST)². A cada pico del gráfico de la figura 5, en la derecha, se le asignó dicha longitud de onda tabulada y se hizo un gráfico de λ en función del número de píxel que le corresponde a cada pico para ver la relación que hay entre ambas variables. Es decir, habrá tantos puntos en el ajuste como líneas en el espectro. Este gráfico se muestra en la figura 6.

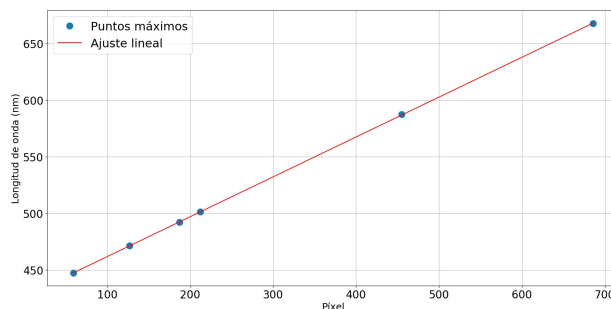


Figura 6: Ajuste lineal sobre los puntos de máxima intensidad

Se observa que hay una relación lineal entre longitud de onda y el número de píxel de la imagen por lo que es fácil pasar de una variable a la otra. Esto es útil porque permite medir las líneas espectrales de otros elementos, si no se varía la inclinación de la red de difracción o la posición de la cámara. El error en el número de píxeles es despreciable. De esta forma, el error en la calibración del eje en el que se representan las longitudes de onda está dado por la desviación estándar del ajuste lineal, que en este caso es de 0.8 nm.

Con esta calibración se obtuvo el espectro de emisión de la lámpara de helio, que se muestra en la figura 7.

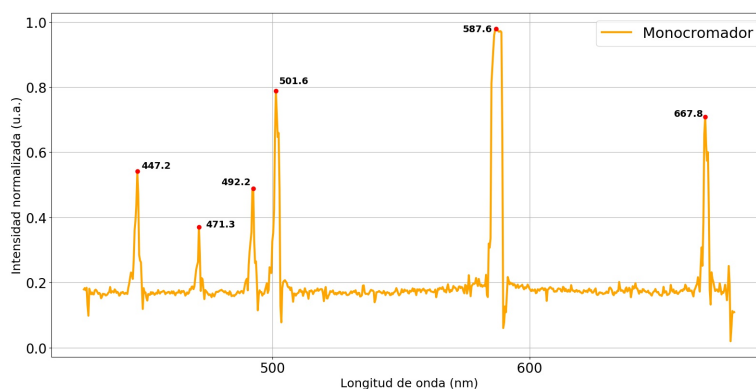


Figura 7: Espectro de emisión de la lámpara de helio obtenido luego de la calibración.

Es importante remarcar que esta calibración solo es útil para imágenes que se tomen con todos los elementos del dispositivo en la misma posición ya que la relación píxel- λ es uno a uno. Es decir, si se varía el foco de la cámara, la posición del monocromador o la inclinación de la red de difracción, se tendrá que calibrar nuevamente el espectrómetro utilizando una imagen del espectro del helio con el dispositivo en su nueva configuración.

2.3. Respuesta espectral de los espectrómetros

Antes de poder utilizar cualquiera de los dos espectrómetros es necesario caracterizar su respuesta espectral ya que la intensidad que mide cada uno de ellos puede depender de la longitud de onda de la luz incidente y no tienen por qué ser iguales entre sí.

Para hacer esta medición se utilizó como fuente de luz una lámpara halógena *Thorlabs SLS201/M* ya que emite en un espectro continuo y bastante amplio, abarcando el rango visible como muestra el gráfico de la figura 8 dado por el fabricante de la lámpara. Allí se ve también una parte del espectro de la lámpara captada por la cámara *Sony*.

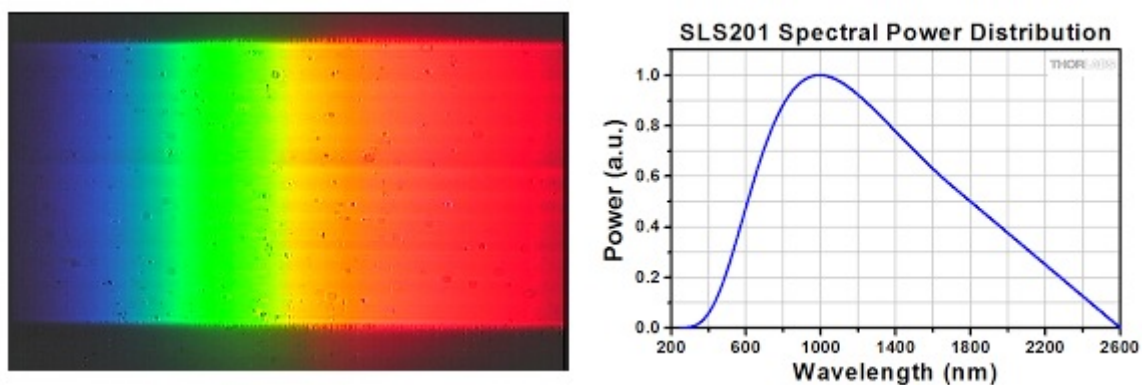


Figura 8: A la izquierda, espectro de emisión de la lámpara halógena fotografiado con la cámara. A la derecha, espectro de emisión de la lámpara halógena especificado por el fabricante, Thorlabs.

Utilizando el *ImageJ* se calibró la foto de la figura 8 como se explicó en la sección 2.3 para poder obtener el gráfico de intensidad en función de longitud de onda. Por el otro lado, se midió el mismo espectro de la lámpara halógena con el espectrómetro de *Thorlabs*. Se graficaron ambos espectros en la figura 9 a modo de comparación. La intensidad medida con el espectrómetro monocromador-cámara fue normalizada a 1 dividiendo los datos medidos por 255 (el valor de saturación).

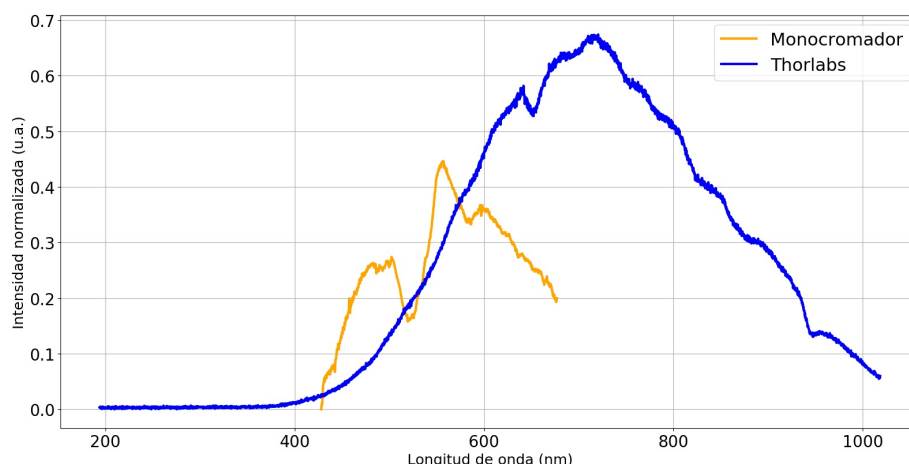


Figura 9: Respuesta espectral de ambos espectrómetros para una lámpara halógena

El gráfico de la respuesta del monocromador está cortado por la derecha ya que no se pudo adquirir todo el espectro en una sola fotografía. Sin embargo, se vio en el laboratorio que rápidamente caía a intensidad cero. Se observa que el espectrómetro de *Thorlabs* mide en un rango mucho mayor que el espectrómetro formado por el sistema monocromador-cámara aunque no abarca todo el rango de emisión de la lámpara. Comparándolo con el gráfico de la figura 8 se observa que el *Thorlabs* responde aproximadamente bien hasta los 630 nm. A partir de los 710 nm la intensidad decae de forma continua por lo que este espectrómetro no responde bien para estas longitudes de onda. Por otro lado, la curva de la respuesta espectral del monocromador-cámara no se asemeja en nada a la curva de la figura 8 por lo que este instrumento no es bueno para medir la intensidad de los espectros o la intensidad relativa entre dos líneas espectrales.

Ambos instrumentos parecen funcionar bien en el visible por lo que se deberían poder medir y estudiar los espectros de emisión de otras lámparas de gases dentro de este rango.

2.4. Espectros medidos

En esta parte se buscó, luego de haber realizado la calibración apropiada del espectrómetro monocromador-cámara, observar y determinar los gráficos de intensidad en función de longitud de onda de distintos gases y contrastarlos con los espectros obtenidos con el espectrómetro de *Thorlabs* y los tabulados en la página del NIST².

En la figura 10 se observa en la parte de arriba parte de la imagen obtenida con la cámara CCD del espectro de la lámpara de hidrógeno. Debajo de ella se graficaron los respectivos gráficos de intensidad en función de λ . Se nota un pequeño corrimiento entre los picos de ambos de aproximadamente 2 nm aunque, considerando sus rangos de incerteza, las tres líneas medidas coinciden con las tabuladas.

Para poder observar el pico menos intenso del espectro con el *Thorlabs* fue necesario aumentar el tiempo de integración del instrumento. Esto es, medir durante más tiempo, lo que significa una mayor entrada de luz y por ende un aumento en la intensidad medida. Al hacer esto el pico más intenso del hidrógeno (la línea roja) saturó en 1.

Se observa además que las mediciones del *Thorlabs* parecen tener menos ruido. De cualquier forma, todas las líneas de emisión del hidrógeno son distinguibles con los dos espectrómetros.

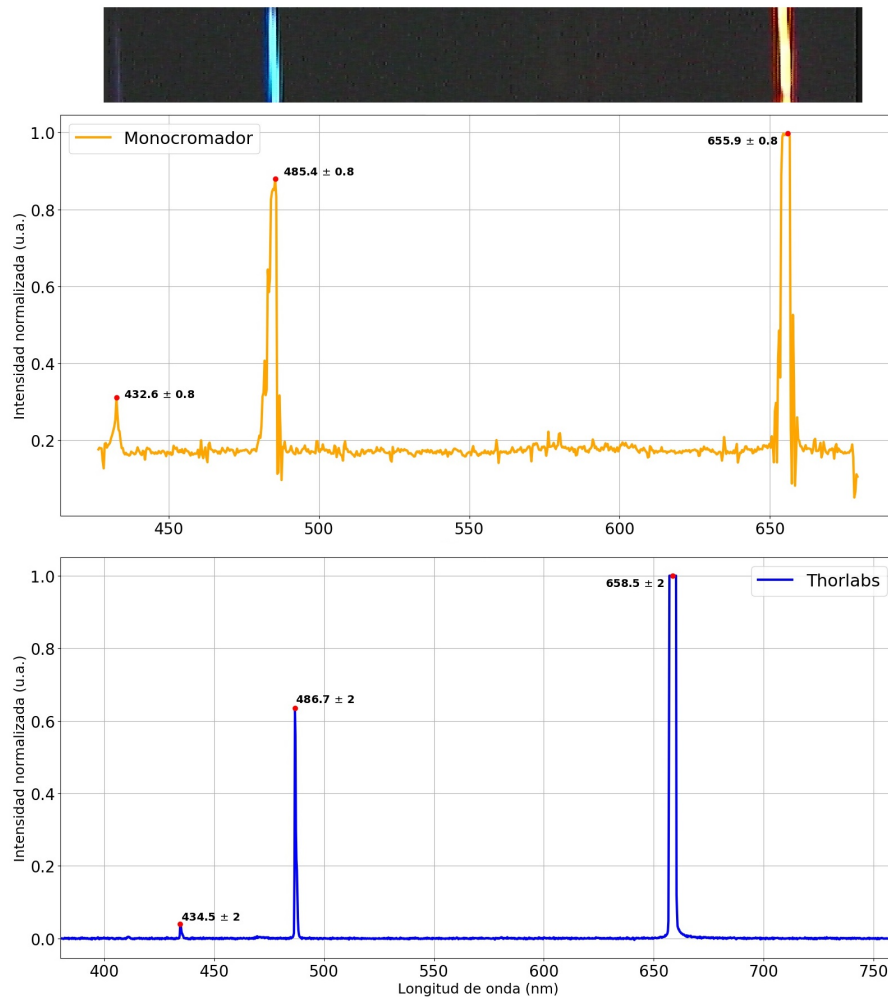


Figura 10: Espectro de emisión de la lámpara de hidrógeno medido con los dos espectrómetros

En la figura 11 puede observarse la imagen tomada del espectro de una lámpara de neón y sus perfiles de intensidades. Aquí se nota más claramente, al comparar ambos gráficos, cómo las respuestas espectrales de ambos instrumentos son distintas ya que para los mismos picos de λ , las intensidades relativas entre los máximos son distintas.

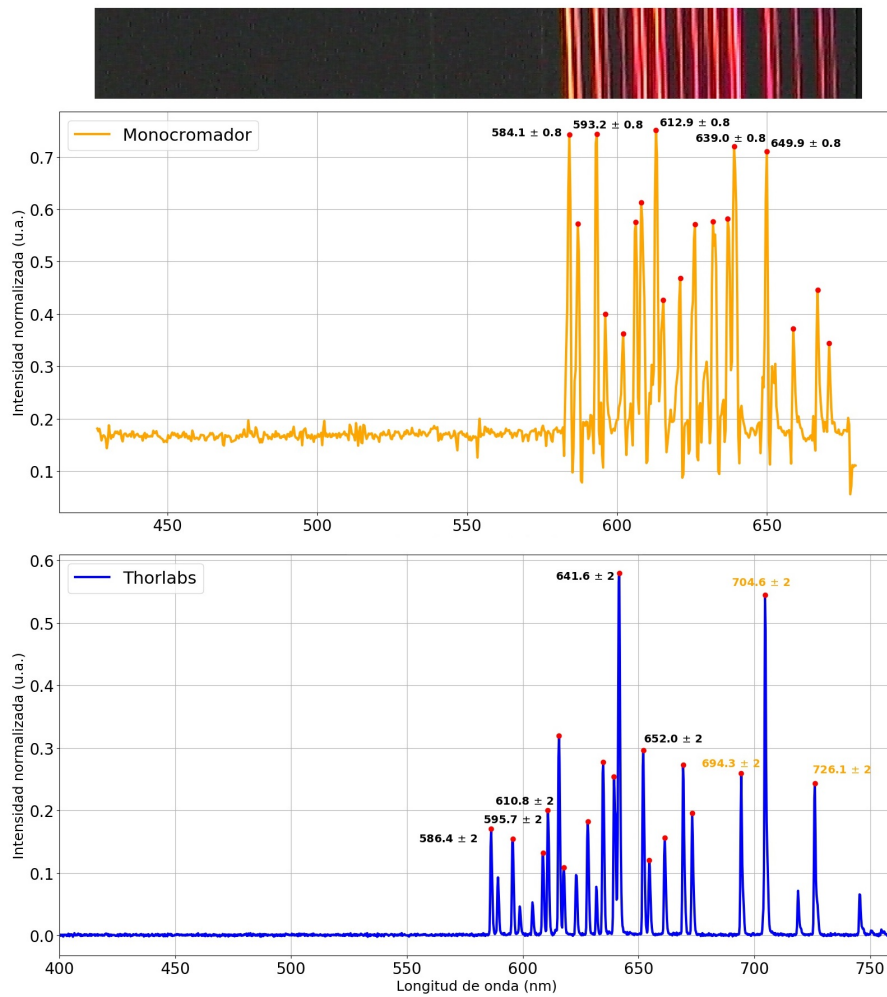


Figura 11: Espectro de emisión de la lámpara de neón medido con los dos espectrómetros

En este caso, las líneas de neón se hayan muy juntas pero aún son distinguibles unas respecto a las otras con cualquiera de los dos espectrómetros. Ahora es necesario saber cuál de los dos instrumentos resuelve más finamente la distancia entre dos líneas espectrales muy juntas.

2.5. Resolución de los espectrómetros: doblete de sodio

A fin de comprobar el poder de resolución del equipo monocromador-cámara, se decidió medir el espectro de una lámpara de sodio y observar si es que podía resolver el doblete de la misma ya que en el espectro de sodio se hallan dos líneas muy próximas en $588,99 \text{ nm}$ y $589,59 \text{ nm}$ según NIST.² A priori, al ver el espectro de la lámpara de sodio, se observó que no era posible resolver el doblete, es decir este se ve como una sola línea. Dado que el

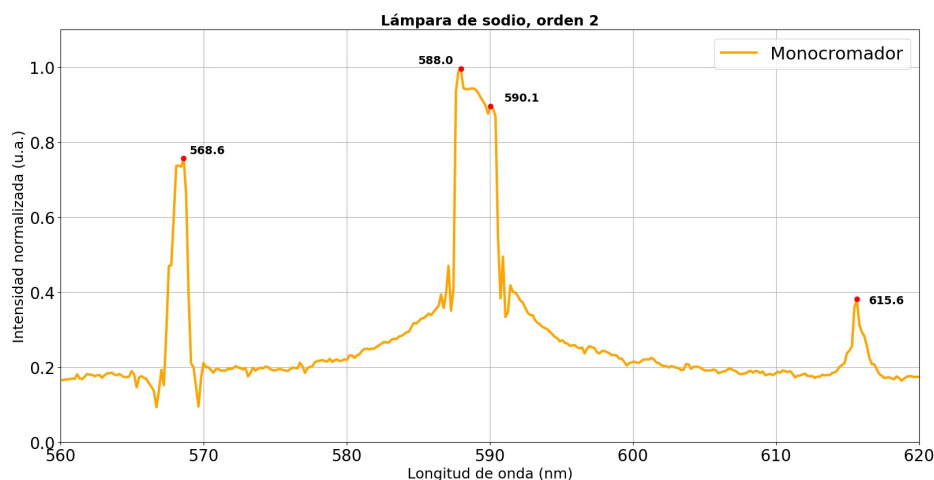


Figura 12: Espectro de sodio, orden 2, se puede ver que el equipo monocromador-cámara no logra resolver el doblete.

monocromador utilizado puede rotar la red de difracción, que se traduce en un corrimiento horizontal del espectro sobre el detector, es posible llegar a otros órdenes de difracción. Esto es muy útil porque a medida que se va a órdenes mayores en el patrón de difracción el espectro crece horizontalmente y las líneas espectrales se ven más separadas entre sí. Sin embargo, al hacer esto se pierde intensidad en la medición. A su vez, se puede achicar el ancho de la rendija de entrada, que se traduce también en una pérdida de intensidad sumada a una mejora en la resolución. Al llegar al orden tres en el patrón se resuelve completamente el doblete. El orden dos y tres de difracción se observan en las figuras 12 y 13 respectivamente. Allí se ve que en el orden 2 no es posible observar las dos líneas mientras que en el orden 3, sí lo es.

Cabe aclarar que para realizar cada medición de un espectro en otro orden de difracción es necesario hacer una nueva calibración. Esto se hace con otra lámpara de un gas que tenga varias líneas visibles en ese orden, para este caso se utilizó una lámpara de neón.

En contraste, utilizando el espectrómetro de *Thorlabs* se realizó el mismo procedimiento, con la diferencia de que este espectrómetro no permite llegar a órdenes mas altos, es decir no existe la posibilidad de correr horizontalmente el espectro. Como se puede ver en la figura 14, este instrumento no llega a resolver el doblete del sodio. Esto se hizo solo para obtener una representación mas clara a fin de que al lector le resulte fácil comprender el contraste entre las resoluciones de los equipos, ya que el fabricante asegura que este equipo no resuelve menos de 2nm, y la diferencia entre estas líneas según la medición realizada previamente con el monocromador es de 0.7 nm.

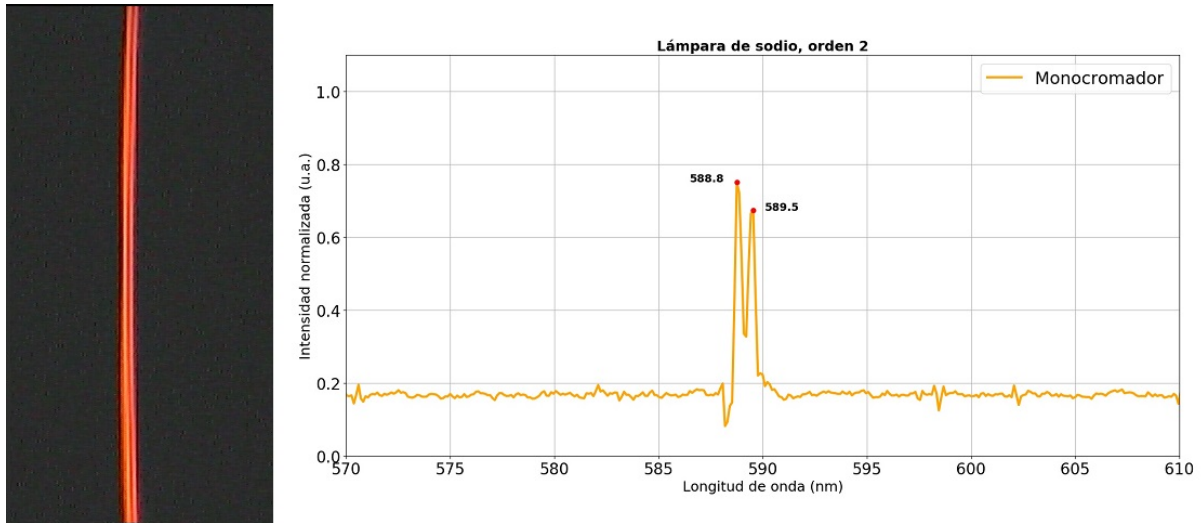


Figura 13: Espectro de sodio para el orden 3 de difracción. Se pueden distinguir los dos máximos del doblete.

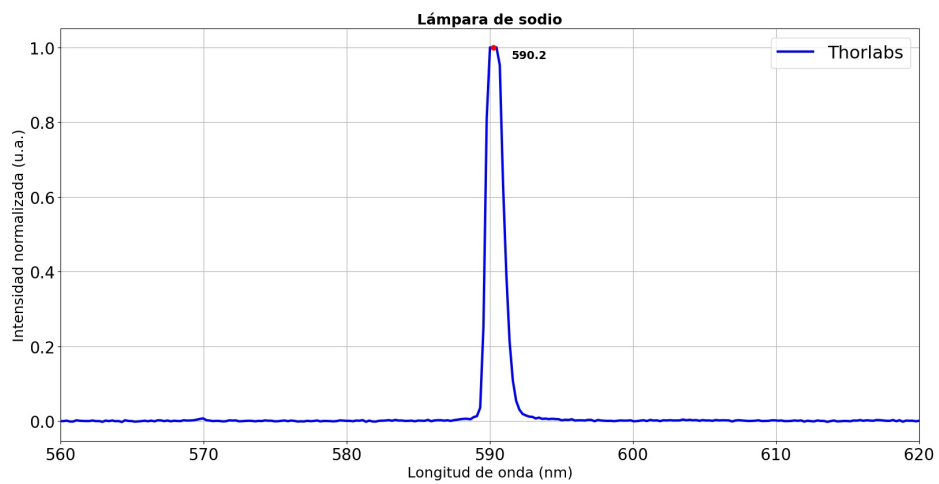


Figura 14: Espectro de sodio adquirido con el espectrómetro CCS200 Thorlabs, no resuelve el doblete

3. Transmitancia y scattering de nanopartículas de oro y plata

3.1. Desarrollo experimental

Se decidió observar el scattering de ondas electromagnéticas en el espectro visible al interactuar con una solución de agua mQ y nanopartículas (nanoesferas de oro). Para esto se utilizó el espectrómetro de *Thorlabs*, mencionado previamente, en lugar del monocrómador junto con la cámara fotográfica. Como puede verse en la figura 15 se conectaron la lámpara halógena y el espectrómetro a un portacubetas, que contenía la solución, a través de los cables de fibra óptica.

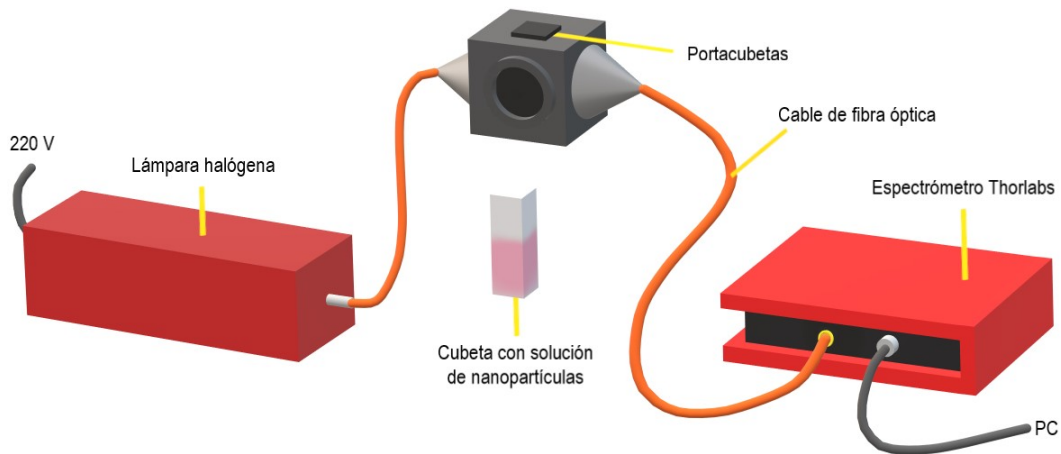


Figura 15: Montaje utilizado para observar el scattering de ondas electromagnéticas en el espectro visible con esferas de oro de distintos diámetros.

Para observar este fenómeno se midió el espectro de la luz dispersada (a 90°) y el espectro de la luz transmitida (a 180°). Los tiempos de integración necesarios en cada uno fueron distintos ya que la luz que seguía de largo era mucho más intensa que la luz que se dispersaba. Para la medición a 90 grados se usó un tiempo de integración de 1100 ms mientras que para la medición a 180 grados se utilizó un tiempo de 4 ms ya que para tiempos mayores la señal se saturaba.

Además se midió una muestra únicamente con agua mQ, lo que permite considerar cuánto dispersa y cuánto transmite la luz, las partículas de agua, ya que es el medio en el cual se encuentran las esferas. A partir de esto calcularon las eficiencias de transmitancia (Q_{trans}) y de scattering (Q_{sca}), las cuáles se definen a partir de las intensidades medidas

para cada longitud de onda como

$$Q_i = -\log\left(\frac{I_{\text{solución_con_nanopart.}}}{I_{\text{agua_mQ}}}\right). \quad (5)$$

donde el subíndice i hace referencia a la medición de transmitancia o de scattering.

Cabe destacar que el modelo de Mie pide que la luz incidente sea linealmente polarizada, mientras que la fuente utilizada (no se caracterizó su estado de polarización) puede tener una polarización arbitraria que cambie en el tiempo. Esto no supone un problema al momento de considerar el modelo de Mie en este caso ya que la simetría de la esferas en todas las direcciones, se comporta como linealmente polarizada.

3.2. Espectros medidos

Los modelos numéricos para el cálculo de los coeficientes de Mie no son sencillos. En este trabajo se utilizó un código de Python,⁴ basado en un código de Fortran en un trabajo de 1979⁶. Los datos del índice de refracción del oro se tomaron de la *Refractive Index Database*⁵.

El objetivo de esto fue comparar y contrastar los datos obtenidos con la predicción del modelo. En las figuras 16 y 17 se puede ver en amarillo los valores obtenidos con el espectrómetro *Thorlabs* a la salida del portacubetas, siendo la medición a 90° el scattering y a 180° el transmitancia mientras que en azul se puede ver el resultado del modelo numérico. Estas se corresponden a esferas de oro de 15nm de diámetro.

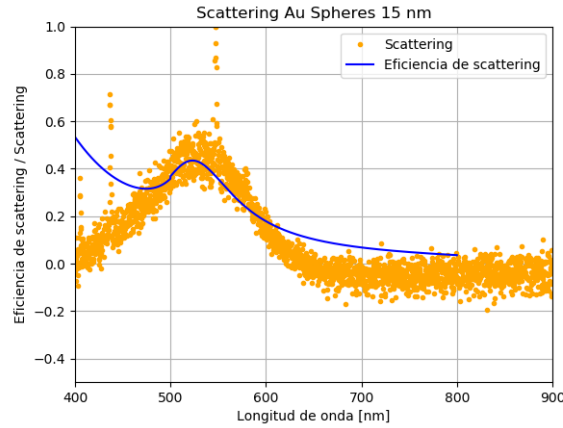


Figura 16: En amarillo se pueden ver los datos obtenidos para la medición de scattering a 90° . En azul la predicción del modelo numérico de Mie.

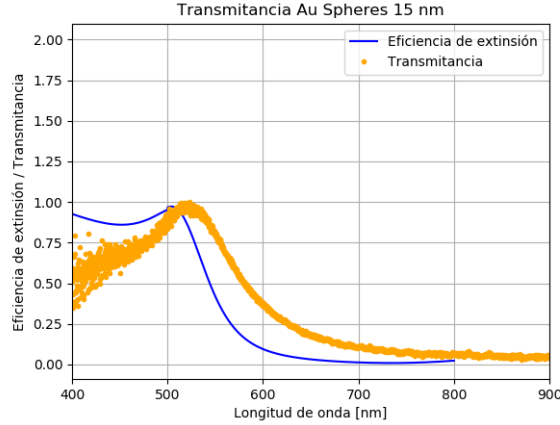


Figura 17: En amarillo se pueden ver los datos obtenidos para la medición de transmitancia a 180° . En azul la predicción del modelo numérico de Mie.

En general se observó que el pico de los datos obtenidos está desplazado hacia la derecha en valores de longitudes de onda respecto al devuelto por el modelo pero que los valores de los radios que predice el modelo son los que se esperaban medir para nanopartículas de 15 nm.

4. Conclusiones

Se pudieron caracterizar los dos espectrómetros utilizados en esta experiencia. En primer lugar, al construir el espectrómetro mediante el monocromador y la cámara, se encontró que la calibración debe hacerse para cada inclinación de la red de difracción y ancho de la rendija. Esto puede tomar un tiempo que el espectrómetro de *Thorlabs* no necesita ya que este entrega un espectro mas amplio y la información de las longitudes de onda de forma automática. En este punto el espectrómetro de *Thorlabs* da una respuesta mas rápida al no necesitar esta calibración.

Al intentar resolver el doblete de sodio se encontró que el espectrómetro construido, aprovechando el hecho de que para órdenes mayores la distancia entre longitudes de onda es mayor, permitió ganar resolución. En este punto poder modificar la inclinación de la red y el ancho de la rendija es una ventaja en cuanto a la resolución.

Con respecto al estudio del modelo de Mie, se ve que el modelo se ajusta al comportamiento de los datos experimentales, a pesar de observarse el corrimiento de los picos, debido a una falta de tiempo este tema no se pudo profundizar. Se recomienda ahondar en esta teoría buscando más resultados para contrastar con el modelo.

Referencias

- ¹ I. WEINER, M. RUST, AND T. D. DONNELLY. *Particle size determination: An undergraduate lab in Mie scattering*. Harvey Mudd College, Department of Physics, Claremont, California 91711, June 2000.
- ² BASE DE DATOS DE LÍNEAS ESPECTRALES (NIST)
http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm
- ³ WARREN WISCOMBE. NATIONAL CENTER FOR ATMOSPHERIC RESEARCH. BOULDER, COLORADO *Mie Scattering Calculations: Advances in Technique and Fast, Vector-Speed Computer Codes*.
- ⁴ SCOTT PRAHL. MIT *miepython 1.3.0* <https://pypi.org/project/miepython/>
- ⁵ *Refractive Index Database* <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Ag&page=Johnson>
- ⁶ I. WEINER, M. RUST, D. DONNELLY *Particle size determination: An undergraduate lab in Mie scattering* Am. J. Phys 69 129 (2001)