

Determinación de la concentración en una muestra a partir de espectro de absorción.

Daniel Felipe Forero Sánchez
Juan Sebastián Parada Beltrán
Asesor: Mayerlin Núñez

Departamento de Física, Universidad de los Andes

7 de septiembre de 2017

1. Introducción

El proceso de *Two Photon Absorption* (TPA) es un proceso mediante el cual una cierta molécula, accede a un estado excitado a través de la absorción de dos fotones. Usualmente, el proceso es poco probable, lo cual se ve representado en una sección transversal del orden de $\sigma \sim 10^{-50} \text{ cm}^2/\text{molécula}$ [1]. Últimamente, ha surgido un interés por el estudio de TPA con fotones enredados, como en la referencia [2]. En el estudio [2] se pretendió estudiar la sección transversal de TPA con fotones enredados en el laboratorio de óptica cuántica de la Universidad de los Andes, denominada σ_E . Para esto se realizaron experimentos de iluminación de muestras de Zinc terafenilporfinina (ZnTPP) disuelto en Tolueno y Rodamina B (RhB) en Metanol.

Las mediciones del estudio [2] se enfocaron en la medición de R_{abs} , definida como la fracción de fotones absorbidos por el sistema molecular en función de $R_{solvent}$, la fracción de fotones transmitidos a través del solvente. La relación entre estas cantidades es lineal con constante proporcional al producto $\sigma_E c$, donde c es la concentración de ZnTPP o RhB. De acá que el conocimiento preciso de la concentración de estas dos sustancias es de suma importancia para el desarrollo de los experimentos como el detallado en la referencia [2]. Más aún, una mejor comprensión de esta relación de proporcionalidad es de gran importancia en el desarrollo de técnicas espectroscópicas y microscópicas utilizando fotones enredados.

Por lo tanto, este trabajo se enfoca en determinar la concentración de muestras de ZnTPP y RhB. Mediante un análisis experimental se espera encontrar la relación que existe entre estas concentraciones y su espectro de absorción, obtenido a partir del espectrómetro *Specord 50 Plus Spectrometer*. Dicha relación permitirá llevar a cabo experimentos espectroscópicos con valores confiables de concentración de ZnTPP y RhB en futuras investigaciones.

2. Objetivo general

El objetivo general del presente proyecto consiste en medir la concentración de ZnTPP y RhB en una muestra a partir de la medición de su espectro de absorción.

3. Objetivos específicos

- Comprender la estructura y comportamiento de los espectros de absorción para las sustancias estudiadas.
- Adquirir habilidades en la preparación de muestras de ZnTPP y RhB en solución.
- Familiarizarse con el uso del espectrómetro.
- Comprender el funcionamiento del espectrómetro en términos de la física (interacciones) que dan como resultado el espectro.
- Realizar mediciones de las concentraciones de ZnTPP y RhB.

4. Marco teórico

Para comprender totalmente el estudio a realizar, en esta sección se definen algunos conceptos teóricos relacionados con TPA. Posteriormente, se presentan las leyes más importantes relacionadas con la medición de concentración a partir de espectros de absorción. Por último, se expone el funcionamiento básico del *Specord 50 Plus Spectrometer* a partir del cual se obtendrán los espectros de las muestras de ZnTPP y RhB a analizar.

4.1. Two Photon Absorption

El proceso por el cual una molécula o sistema material absorbe instantáneamente un par de fotones se denomina *Two Photon Absorption* (TPA). Este proceso ocurre cuando la suma de las energías de los dos fotones está en resonancia con uno de los estados electrónicos del sistema. Como resultado de la absorción, los dos fotones desaparecen de los haces excitados, reduciendo su intensidad y la molécula alcanza un estado excitado [3]. El TPA es un proceso no lineal que satisface la conservación de la energía ya que la energía de transición de la molécula es equivalente a la suma entre las energías de los dos fotones [2]. El TPA fue descrito teóricamente por Goeppert Mayer en 1931 [4] y, posteriormente, se comprobó experimentalmente con la creación del láser [5].

La probabilidad de que una molécula experimente TPA cuando se expone a una luz con una energía de fotón específica depende de características intrínsecas del material y del ambiente en el que la molécula está inmersa [3]. Esta probabilidad se cuantifica mediante la sección transversal, σ_E , que puede ser inferida mediante la señal de absorción o la concentración molecular [2].

El proceso de TPA tiene múltiples aplicaciones en la actualidad [3]. Por ejemplo, este proceso permite probar propiedades moleculares como la energía de los estados excitados activados de los dos fotones y la diferencia en la estructura electrónica entre los estados base y excitado de la molécula. Además, materiales que exhiben TPA son implementados en la microfabricación 3D [6], en almacenamiento óptico de datos [7, 8], en la obtención de imágenes de fluorescencia de dos fotones [6, 9], en *limiting optics* y en espectroscopía [10, 11].

El interés en el proceso de TPA se ha incrementado en los últimos 20 años. La causa de este incremento es que para cada aplicación se requiere probar que los materiales cumplen con una probabilidad considerable de TPA en la longitud de onda de interés y que cumplen con una sensibilidad alta que permite que ocurran procesos posteriores a la absorción de los dos fotones [3]. Entre estos procesos posteriores se encuentran la emisión de fluorescencia, reacciones fotoquímicas

o la sensibilización de otro material. Por lo tanto, es necesario cuantificar la fuerza con la que ocurre el TPA y los parámetros del material y condiciones experimentales que lo controlan [3].

Para medir el espectro de TPA de los materiales se implementan distintos métodos, que pueden ser clasificados en métodos directos e indirectos [3]. Los métodos directos permiten observar la atenuación del haz excitado directamente. En contraste, los métodos indirectos estudian fenómenos secundarios del TPA como la fluorescencia inducida, la fosforescencia o el cambio de temperatura en la muestra. Tanto el método directo como el indirecto han permitido establecer aplicaciones tecnológicas avanzadas de múltiples materiales y brindan gran cantidad de información espectroscópica de compuestos en la actualidad.

4.2. Medición de concentración a partir de espectros de absorción

En 1729, Pierre Bouguer descubrió una relación entre la atenuación de la luz y el material a través del cual la luz viaja, conocida como la ley de Beer-Lambert [12]. Posteriormente, Johann Lambert citó el trabajo de Bouguer y estableció la ley de Lambert, según la cual la absorbancia de un material se incrementa con su grosor [13]. Posteriormente, August Beer descubre en 1852 que la absorbancia es proporcional a la concentración en una muestra de material, lo que se conoce como la ley de Beer [14]. A partir de las leyes de Lambert y Beer se establece una ley más general: la ley de Beer-Lambert. Esta ley combina las dos deducciones, es decir, establece una relación directamente proporcional entre la absorbancia y la concentración y grosor de una muestra de material. Esta ley permite la medición de la concentración de distintas sustancias a partir de espectros de absorción y es una práctica muy común en la ciencia.

Matemáticamente, la ley de Beer-Lambert se expresa a partir de la intensidad I que atraviesa una muestra y la intensidad I_0 de referencia. La transmitancia se define en este caso como [15]

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (1)$$

A partir de esta transmitancia se define la absorbancia A de la muestra como

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (2)$$

Como la ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una muestra varía linealmente con la concentración de la sustancia en ésta, el camino recorrido (ancho de la muestra) y la naturaleza de la sustancia en solución, se puede escribir la relación de proporcionalidad como

$$A = \epsilon cl, \quad (3)$$

donde ϵ corresponde a absortividad molar de la sustancia en solución, c es la concentración y l la longitud del camino recorrido.

4.3. *SPECORD 50 PLUS* Spectrophotometer

Un espectrofotómetro es un instrumento que mide la cantidad de fotones absorbidos al pasar a través de una muestra de solución. Este instrumento es ampliamente utilizado en análisis cuantitativos físicos, biológicos, químicos, clínicos e industriales [16]. Un espectrofotómetro está compuesto por un espectrómetro y un fotómetro. El espectrómetro se encarga de producir un rango deseado de

longitud de onda de la luz. Para ello, un colimador transmite un haz de fotones que pasa a través de un monocromador (un prisma) para dividir el haz en distintas longitudes de onda. Después, un selector de longitud de onda transmite solo la longitud deseada. Por su parte, el fotómetro detecta la cantidad de fotones absorbidos por una muestra con la solución de interés. Esta señal se transmite a un galvanómetro, donde se puede observar la medición digital [16].

El *SPECORD 50 PLUS* [17] es un espectrofotómetro de doble rayo, caracterizado por dos compartimientos, a partir de los que se determina simultáneamente la energía absorbida por una matriz y la energía absorbida por una muestra construida a partir de la combinación entre la matriz y una sustancia de interés. Esta característica le otorga una mayor estabilidad, ya que se pueden medir simultáneamente el haz que no atraviesa una muestra, junto con el haz que si la atraviesa. Lo anterior se logra gracias a la tecnología *Split-Beam* que divide el rayo antes de que entre en contacto con la muestra. Este espectrofotómetro se caracteriza por una buena proporción señal-ruido y contiene un filtro interno de óxido de holmio para la calibración automática de la longitud de onda.

5. Marco experimental

Inicialmente, se realizará una búsqueda bibliográfica que permita establecer los conceptos teóricos relacionados con la obtención de concentraciones y espectros de absorción. A partir de esta información se espera aumentar el marco teórico establecido y familiarizarse con la terminología necesaria para llevar a cabo la parte experimental.

Posteriormente, se llevará a cabo una etapa de familiarización con equipos y técnicas experimentales, tanto de preparación de muestras como manejo del espectrómetro. Una vez se tenga claro esto, se prepararán muestras con concentraciones bien conocidas en un rango suficientemente amplio, el cual aún debe establecerse. Con estas muestras se realizarán análisis de los espectros, de manera que se logren observar variaciones correspondientes a los cambios en concentración entre dos medidas distintas. Se pretende cuantificar estas variaciones para obtener un método eficiente y confiable para la medición de concentraciones. Los espectros de absorción serán obtenidos mediante el *SPECORD 50 PLUS Spectrophotometer* disponible en el laboratorio de óptica cuántica de la Universidad de los Andes.

Finalmente, con las relaciones encontradas entre las concentraciones y los espectros de absorción de ZnTPP y RhB se realizará un informe escrito, donde se expliquen detalladamente los procedimientos experimentales y análisis realizados durante el transcurso del trabajo.

6. Cronograma

En el cuadro 1 se presenta el cronograma que se seguirá.

- Tarea 1: Revisión bibliográfica
- Tarea 2: Familiarización con equipos y técnicas experimentales
- Tarea 3: Preparación de muestras de ZnTPP y RhB
- Tarea 4: Análisis de espectros y medición de concentraciones
- Tarea 5: Escritura del documento final

Cuadro 1: Cronograma de actividades

Tareas \ Semanas	1	2	3	4	5	6	7
Tarea 1	X						
Tarea 2	X	X					
Tarea 3			X	X			
Tarea 4				X	X	X	
Tarea 5							X

7. Contactos adicionales

- Mayerlin Nuñez m.nunez@uniandes.edu.co

Referencias

- ¹L. Upton, M. Harpham, O. Suzer, M. Richter, S. Mukamel y T. Goodson III, “Optically excited entangled states in organic molecules illuminate the dark”, The journal of physical chemistry letters **4**, 2046-2052 (2013).
- ²J. Villabona-Monsalve, O. Calderón-Losada, M. N. Portela, A. Valencia y col., “Entangled two photon absorption cross section on the 808 nm region for the common dyes zinc tetraphenylporphyrin and rhodamine b”, arXiv preprint arXiv:1611.05089 (2016).
- ³M. Rumi y J. W. Perry, “Two-photon absorption: an overview of measurements and principles”, Advances in Optics and Photonics **2**, 451-518 (2010).
- ⁴M. Göppert-Mayer, “Über elementarakte mit zwei quantensprüngen”, Annalen der Physik **401**, 273-294 (1931).
- ⁵W. Kaiser y C. Garrett, “Two-photon excitation in ca f 2: eu 2+”, Physical review letters **7**, 229 (1961).
- ⁶J. H. Strickler y W. W. Webb, “Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy”, en Rochester, can-am (International Society for Optics y Photonics, 1991), págs. 107-118.
- ⁷D. A. Parthenopoulos y P. M. Rentxepis, “Three-dimensional optical storage memory”, Science **245**, 843 (1989).
- ⁸J. H. Strickler y W. W. Webb, “Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation”, Optics letters **16**, 1780-1782 (1991).
- ⁹W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb y col., “Two-photon laser scanning fluorescence microscopy”, Science **248**, 73-76 (1990).
- ¹⁰P. Sperber y A. Penzkofer, “S 0-s n two-photon absorption dynamics of rhodamine dyes”, Optical and quantum electronics **18**, 381-401 (1986).
- ¹¹L. W. Tutt y T. F. Boggess, “A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials”, Progress in quantum electronics **17**, 299-338 (1993).
- ¹²P. Bouguer, *Essai d’optique sur la gradation de la lumière* (chez Claude Jombert, ruë S. Jacques, au coin de la ruë des Mathurins, à l’Image Notre-Dame, 1729).

- ¹³J. H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae* (Klett, 1760).
- ¹⁴*Spectrophotometry*, https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry, Accessed: 2017-09-06.
- ¹⁵A. Beer, “Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flussigkeiten”, *Ann. Physik* **162**, 78-88 (1852).
- ¹⁶*Spectrophotometry*, https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry, Accessed: 2017-09-06.
- ¹⁷*SPECORD PLUS*, <https://www.analytik-jena.de/en/analytical-instrumentation/products/uvvis-spectrophotometers/double-beam/specordr-plus.html>, Accessed: 2017-09-06.

Firma Estudiante

Firma Estudiante

Firma Asesor