

Análisis Espectral: Determinación de las Longitudes de Onda de Distintos Elementos y Determinación de la Constante de Rydberg

Aldo Aliaga, Benjamín Yapur, Fabian Trigo
Departamento de Física y Astronomía, Universidad de Valparaíso

23 de noviembre de 2022

Resumen

Este experimento tiene dos objetivos principales: la determinación de las longitudes de onda y la determinación de la constante de Rydberg, determinada como $R_H = 10701915.8 \pm 2 \times 10^5 m^{-1}$ y con un error porcentual de 2.5 % comparado a la constante teórica. Se comprueba la hipótesis de que una molécula produce líneas espectrales equivalentes a la suma de las líneas espectrales de los átomos que la componen con una confianza estadística del 95 % y la constante de Rydberg para el mercurio mediante regresión lineal $R_{Hg} = 0.011073 \pm 0.005526 m^{-1}$.

1. Introducción

La presente investigación tiene como objetivo calcular experimentalmente la constante de Rydberg para el hidrógeno y utilizarla para realizar un análisis espectral de elementos compuestos de este o similares (un solo electrón libre), para el análisis de una molécula (una composición de átomos) se plantea la hipótesis: **el espectro de emisión de una molécula es la suma de los espectros de los átomos individuales más una desviación producto de interacciones internas**. Para el análisis de hipótesis se utiliza una confianza de 95 % y se aproximan los errores como una variable aleatoria de distribución normal.

Al observar un espectro a través de una red de difracción, [3]:

$$\lambda = \frac{d \sin(\theta)}{n} \quad (1)$$

se puede obtener el espectro mediante la ecuación de Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (2)$$

donde el caso $n=2$ corresponde a la serie de Balmer, se puede derivar mediante el teorema Virial y la regla de cuantización de Bohr y Planck.

1.1. Teorema Virial

Considérese un sistema general con vectores, posición \vec{r}_i y fuerzas \vec{F}_i , el producto escalar:

$$G = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i$$

la derivada temporal

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i + \sum_i \vec{r}_i \cdot \dot{\vec{p}}_i$$

en donde $\vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i^2$, por tanto, el primer término se relaciona a la energía cinética T :

$$\sum_i \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i = \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 = 2T$$

Luego el segundo término, ocurre que $\vec{p}_i = \vec{F}_i$, aplicando en la derivada temporal de G como:

$$\frac{dG}{dt} = 2T + \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \quad (3)$$

a esta cantidad se le calcula el promedio temporal, el lado izquierdo de la ecuación resulta 3:

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dG}{dt} = \frac{G(T) - G(0)}{T} = 0 \quad (4)$$

dado movimiento periódico, a partir de la definición de G ocurre $G(T) = G(0)$. Mientras que el lado derecho de la ecuación 3:

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = \langle 2T \rangle + \left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle \quad (5)$$

igualando al lado izquierdo del promedio temporal de 3 es igual a 0, por tanto se ha de cumplir la ecuación 6, al lado derecho se le llama Virial del sistema

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle \quad (6)$$

para fuerzas radiales $F = -\nabla U$ y energías de la forma $U = kr^{n+1}$, continuaremos con una sola partícula, en el contexto del presente paper:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle \nabla U \cdot \vec{r} \rangle = \frac{n+1}{2} \langle U \rangle \quad (7)$$

Para este experimento, la ley de inverso cuadrado $U = kr^{n+1}|_{n=-2} = \frac{k}{r}$, o sea $n = -2$, resulta en el teorema virial:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle U \rangle \quad (8)$$

así el promedio temporal de la energía se relaciona mediante

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle = -\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle U \rangle \quad (9)$$

esta ecuación será utilizada más adelante para derivar la constante de Rydberg.

1.2. Despejando el radio

La energía cinética del electrón,

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (10)$$

la energía potencial de este electrón de carga $-e$ con relación al núcleo, cargado con $+Ze$

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (11)$$

utilizando 8, se despeja el radio:

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v^2} \quad (12)$$

1.3. Cuantización

La regla de cuantización de Bohr [1]:

$$L = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

donde a su vez $L = mvr$, el cuadrado:

$$L^2 = m^2 v^2 r^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2}$$

y utilizando 12, se consigue la velocidad al cuadrado:

$$v^2 = \frac{Z^2 e^4}{4h^2 \epsilon_0^2 n^2}$$

entonces la energía usando 9:

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e v^2 = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} \quad (13)$$

la diferencia de energía entre las órbitas da lugar a un fotón con energía cuantizada $\Delta E = E_m - E_n = h\nu$, se puede relacionar la velocidad de ese fotón y su longitud de onda $\nu\lambda = c$, despejando λ , con $m > n$:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e Z^2 e^4}{8h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (14)$$

la constante de Rydberg, ($Z = 1$ para el hidrógeno)

$$R = \frac{m_e Z^2 e^4}{8h^3 c}$$

podemos ver aquí una imagen del Zetilli [2] de mecánica cuántica, donde se ven los saltos energéticos:

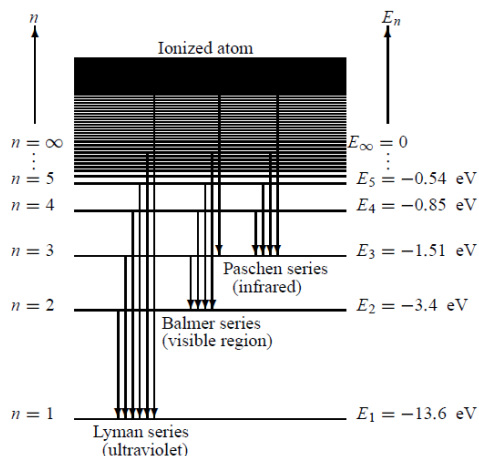


Figura 1: Saltos de energía dentro de un átomo

se ha de tener en cuenta que la relación de Rydberg aplicada en este paper es solo correcta cuando tenemos átomos con solo 1 electrón libre, pues no tiene interacción potencial entre otros; para el agua que es una molécula y se compone de átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, de acuerdo a la hipótesis se habría de observar una combinación del espectro del hidrógeno y oxígeno más un porcentaje de desviación pequeño debido a interacciones internas.

2. Montaje Experimental

2.1. Herramientas

- Telescopio
- Lámpara con distintas ampollitas con elementos a analizar
- Lona para cubrir luz externa
- Colimador
- Lupa
- Red de difracción
- Escala con Vernier
- Regla de Metro

El montaje experimental se separó en dos objetivos, el primer montaje se concentra en medir los ángulos para las líneas espectrales del hidrógeno; el segundo montaje se concentra en utilizar un método más mecánico para observar y medir las líneas espectrales del vapor de agua y mercurio.

2.2. Experimento 1: Constante de Rydberg del Hidrógeno



Figura 2: Montaje experimento constante de Rydberg

Teniendo en cuenta que se desea la menor cantidad de luz se debe de cubrir con una lona todo, el telescopio utilizado posee una escala de Vernier para medir los ángulos, de manera que el experimentador observó las líneas de emisión de la lámpara de hidrógeno cuya luz atravesó el colimador; se ha de notar que entre el telescopio y la lámpara se deja una grilla de difracción tal como muestra el diagrama.

Estas líneas fueron anotadas y entonces en el análisis promediado, con el uso de scripts de Python en [5] es posible despejar la longitud de onda para color. Entonces, mediante la simulación adjunta en los scripts, se consiguieron valores de la constante de Rydberg para cada dato. El lector puede visitar la sección de análisis del Mercurio para ver sobre el método gráfico, esencial cuando no se conoce el segundo nivel de energía del átomo, donde ocurre el salto entre el nivel de energía correspondiente a los electrones de valencia.

2.3. Experimento 2: Vapor de Agua y Mercurio

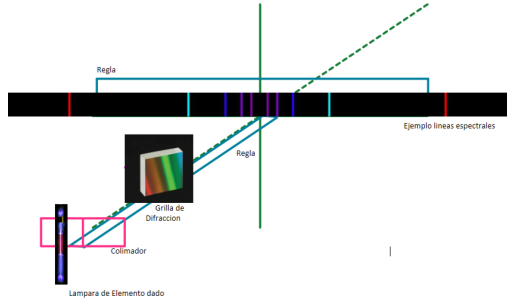


Figura 3: Montaje que proyecta las líneas espectrales

Sígase el esquema presentado, este experimento se realizó sin el telescopio y escala de Vernier para los ángulos, como alternativa menos costosa, conservando un excelente grado de precisión.

Mediante el montaje, al prender la lámpara, la luz atravesó la rejilla y el sistema óptico para alcanzar la barra donde se proyectaron las luces, entonces con la ayuda de un láser y otro experimentador, se consiguió anotar la posición de cada línea espectral, guardando el color y posición.

Las líneas espectrales del agua se compararon con las del hidrógeno, mientras que a las líneas del mercurio se les hizo una regresión lineal luego de linealizar el modelo, todos los errores fueron calculados basándonos en la mitad de la medida mínima de cada instrumento de medición y utilizando el script de Python para propagación de errores: [6]

3. Análisis

Tenemos aquí los datos del hidrógeno trabajados de manera que se observan las distintas longitudes de onda, los cuales fueron observados mediante el montaje del telescopio, promediando los ángulos y utilizando la relación de difracción 1 se calcularon las longitudes de onda

θ_{der}	θ_{izq}	Orden	$\lambda[nm]$	Color
14.4	14.9	1	421.52	violeta
15.4	15.5	1	444.0	violeta
17.4	17.5	1	499.79	celeste
53.4	53.6	1	669.88	rojo
23.4	24.0	2	439.13	violeta
36.2	36.5	2	493.93	celeste
53.4	53.6	2	669.88	rojo

Cuadro 1: Ángulos de las líneas espectrales del Hidrógeno

Y los datos que fueron obtenidos mediante el proceso de proyectar las líneas sobre una superficie, son los siguientes: para el vapor de agua:

color	Diqz[cm]	Dder[cm]
celeste	79.5	20
violeta	75.5	23.8
verde	82.5	17
roja ten	87.5	12.5
roja main	91	8

Cuadro 2: Vapor de Agua Distancias de las líneas espectrales

Para el Mercurio:

color	Diqz[cm]	Dder[cm]
violeta	72.5	28.5
verde	78	22.5
naranja	80	20.5
roja	87.5	13.5

Cuadro 3: Mercurio Distancias de las líneas espectrales

3.1. Trabajando / Limpiando los datos

para el análisis de estos se realiza el corrimiento con el offset medido de 50[cm], de manera que se midan desde el centro, se promedian estas dos medidas que serán casi idénticas y se consigue la distancia desde el centro llamada D , con esta y la distancia del difractor a la superficie $L = 95[cm]$, se calcula el seno del ángulo en que se encuentra la línea proyectada, así las siguientes tablas:

color	D	lambda [m]
violeta	25.85	4.37E-07
celeste	29.75	4.91E-07
verde	32.75	5.49E-07
roja tenue	37.5	6.12E-07
roja fuerte	41.5	6.67E-07

Cuadro 4: Vapor de agua, datos analizados

color	D [cm]	lambda [m]
violeta	22	3.76E-07
verde	27.75	4.67E-07
naranja	29.75	4.98E-07
roja	37	6.05E-07

Cuadro 5: Datos de mercurio analizados

entonces teniendo en cuenta 14 conociendo qué saltos corresponden a cuáles y relacionándolos a la longitud de onda, es posible obtener la constante de Rydberg para dicho elemento.

3.2. Rydberg para Hidrogeno

Asumiendo serie de Balmer y la inversa de la longitud de onda, podemos relacionar cada medida a una constante de Rydberg

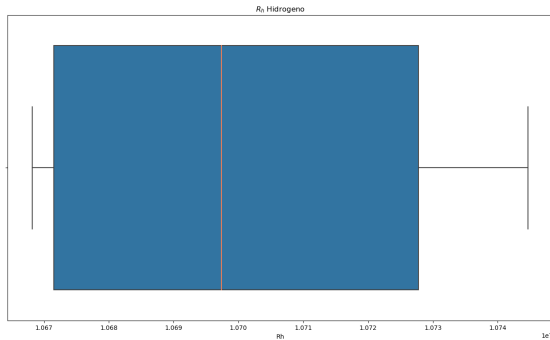


Figura 4: Distribución de la constante de Rydberg para el hidrogeno

si se toma el promedio de las medidas de Rydberg, obtendríamos un promedio: $R_H = 10701915.8$, compara

La propagación de errores, dado que L, D tengan un error de medio centímetro $0.5/100$, entonces la longitud de onda tendrá un error

de $\Delta\lambda = 20[nm]$, con esta información, la constante de Rydberg calculada usando esa incertidumbre posee un error sobre el 95 % de confianza de: $\Delta R_H = 2 \times 10^5[m^{-1}]$

cada medición comparada a la constante de Rydberg teórica 14, $R_H^T = 10973731.6$

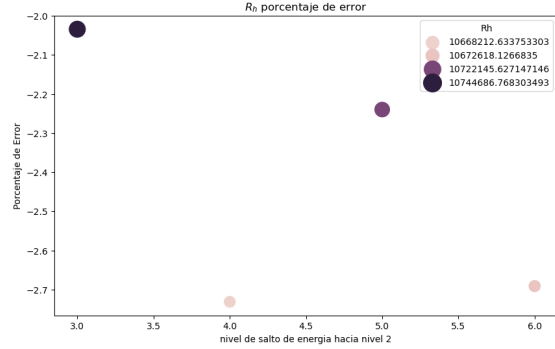


Figura 5: Diferencia de Rydberg calculado comparado a la constante de Rydberg teorica

3.3. Análisis de la Molécula de Agua

En el caso del agua se compone de átomos de hidrógeno y de oxígeno, por tanto, se hizo calzar las líneas espectrales del hidrógeno con las observadas en el agua utilizando un algoritmo de Python que itera en diferencias porcentuales permitidas y entrega un dataframe ordenado, puede encontrar el algoritmo en el github de los escritores: [5]

color H_2O	H_2O [nm]	H [nm]	ϵ
violeta	437.598	443.9956	0.015
celeste	498.078	499.789	0.005
verde	543.19	499.789	0.09
rojo tenue	611.944	669.913	0.09
roj fuerte	667.188	669.913	0.005

Cuadro 6: Fitting Longitud de Ondas Hidrogeno Vapor de Agua

tomando los errores más pequeños, en este caso $0.005 = 0.5\%$, es menor a un 1% , podemos especificar cuales son producto del hidrógeno

contenido en el agua y cuales son producto del átomo de oxígeno, la siguiente tabla compara e incluye la información de los colores:

color H_2O	H_2O [nm]	H [nm]	color H
violeta	437.59	443.99	violeta2
celeste	498.07	499.78	celeste
verde	543.1		
roja 2	611.94		
roja 1	667.18	669.91	rojo

Cuadro 7: Tabla de Color Hidrógeno y Vapor de Agua

3.4. Análisis del Átomo de Mercurio

Por otro lado, átomos tan pesados como el mercurio contiene varios átomos que agregan interacciones complicando el problema, para este caso se opta por el método gráfico, para ello reescribimos la ecuación de Rydberg antes presentada (2):

$$y = mx + b$$

donde utilizamos los datos medidos dentro de y

$$y = \frac{1}{\lambda}$$

luego tomando un rango de valores de n para utilizarlos como x , $x = 1/n^2$, $m = R_{Hg}$ y el intercepto $b = -R_{Hg}/m^2$

$$mx + b = R_{Hg} \frac{1}{n^2} - R_{Hg}/m^2$$

mediante la regresión lineal mediante mínimos cuadrados se obtiene el intercepto, la pendiente, el coeficiente de relación de pearson, que elevado al cuadrado indica cual es el porcentaje de datos que se explican mediante la regresión ($r^2 = 95.3\%$), utilizando test de hipótesis para el intercepto, se despeja el intervalo de confianza del 95 % para la pendiente:

$$m = R_{Hg} = 0.011073 \pm 0.005526$$

4. Conclusión

Se consiguió así, analizar estos 3 casos de emisión utilizando leyes básicas de cuántica, reglas de cuantización en específico. Se consiguió

calcular la constante de Rydberg para el hidrógeno $R_H = 10701915.785 \pm 2 \times 10^5 [m^{-1}]$, sin embargo aun contando el error la constante teórica no se encuentra dentro de ese rango. El error porcentual comparado a la constante teórica es un error de 0.6 %

4.1. Vapor de Agua e Hidrógeno

Observando la tabla *7 teniendo en cuenta los errores, comparado a un grado de confianza del 95 % para el test de hipótesis: los datos se explican, las líneas espectrales de una molécula se comparan a las de sus átomos que la componen. Usando una diferencia relativa entre las longitudes de onda menor al 1.5 % como ideal; notar que diferencias como las del 9 % procedían a tomar datos ya asignados a errores mucho menores, por tanto se recomienda utilizar el algoritmo [5] con un $\epsilon_{Limit} \leq 0.09 - 0.015$ o sea con un $\epsilon_{Limit} \leq 7.5\%$.

4.2. Mercurio

Para el mercurio, debido a interacciones internas y grandes diferencias a como se comporta la emisión del hidrógeno, no se logró un 'fit' con un error dentro de los estándares recomendados; sin embargo el método gráfico consiguió rápidamente la constante de Rydberg para este elemento teniendo en cuenta hasta 6 niveles de energía:

$$R_{Hg} = 0.011073 \pm 0.005526$$

con un 95 % de confianza estadística.

Si el lector gusta complementar información, léase [4]

Referencias

- ¹N. Bohr, «The Spectra of Helium and Hydrogen», *Nature* **92**, 231-232 (1913).
- ²N. Zettili, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications* (Wiley, 2009).
- ³A. Aliaga, B. Yapur y F. Trigo, «Determinación de Líneas de Emisión de Distintos Elementos Mediante el Uso de un Espectrofotómetro.», (2022).

⁴A. Thornton S. T. & Rex, *Modern Physics for Scientists and Engineers, 4th Edition (4.a ed.)* (Cengage Learning, 2022).

⁵F. Trigo, *Algoritmo de Epsilons y Scripts de Lab 4*, <https://bit.ly/trigoEpsilon>.

⁶F. Trigo, *Script Python Propagación de Errores*, <https://bit.ly/trigolab4>.