

Exploración de los principios y aplicaciones de la espectroscopía atómica: investigación experimental de niveles de energía, láminas delgadas y fenómenos de fluorescencia

Lionel Ezequiel Martínez, Nicolás Agustín Molina, Maximiliano Pablo Murgia

22 de marzo de 2023

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina

Laboratorio 5 - Grupo 1
Profesor: Grinblat, Gustavo

Resumen

En este trabajo se proporciona una descripción general de la espectroscopia atómica y sus aplicaciones en varios campos. Se presentan los resultados de experimentos con hidrógeno, helio y sodio, incluida la determinación de la constante de Rydberg y la identificación de series de emisión para los mismos; los resultados mostraron una buena relación con los valores esperados. Además, se determina el espesor de láminas delgadas mediante el fenómeno de interferencia con la utilización de dos espectrómetros diferentes y comparando los resultados obtenidos; Se demostró que se cumple la relación de proporcionalidad general de espesor vs RPM. También, se investigó la fluorescencia y el fenómeno de FRET de la fluoresceína y la rodamina. Sin embargo, la baja emisión de fluoresceína bajo el láser utilizado dificultó determinar si se produce el fenómeno de FRET.

1. Introducción

La espectroscopía consiste en el estudio de la interacción de la materia con la radiación electromagnética y se basa en el principio de que los materiales absorben, emiten o dispersan la misma de manera única, lo que permite identificar y cuantificar los elementos o compuestos presentes en una muestra. Su importancia radica en su capacidad para analizar y comprender la naturaleza de la materia a niveles atómico y molecular, siendo hoy en día una herramienta fundamental en la ciencia moderna ya que cuenta con aplicaciones en diversas áreas como la física, la medicina, la biología y la farmacéutica.

Un espectrómetro es un instrumento utilizado frecuentemente en estas técnicas. El mismo consta de una red de difracción que, al incidir la luz, produce la descomposición en forma de haces en sus diferentes longitudes de onda. La dispersión que tenga cada haz depende de su longitud de onda e impactan sobre un detector (o una pantalla) formando una colección de líneas muy angostas.

Una gran parte del conocimiento de la estructura atómica proviene de la observación en que estos átomos absorben o emiten luz. Si a la luz proveniente de alguno de estos procesos se la separa en colores, con un prisma o una red de difracción, se evidenciará la existencia de *líneas espectrales* que

son características de cada átomo en cuestión. Esto es una manifestación directa de la cuantización de los niveles electrónicos.

En el caso más simple, el átomo de hidrogeno, en donde solamente existe un electrón orbitando alrededor del núcleo, las líneas espectrales pueden utilizarse para verificar el modelo de Bohr. Según este modelo, los orbitales tienen valores cuantizados de energía y se identifican con el número cuántico principal n . Para una transición entre un estado inicial n a otro estado final n_f , el fotón emitido o absorbido tendrá la energía ΔE dada por la fórmula de Rydberg para el hidrógeno:

$$\Delta E = R_H hc \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{hc}{\lambda}$$

donde h es la constante de Plank, c la velocidad de la luz, R_H la constante de Rydberg para el hidrógeno ($R_H \approx 109,74 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$) y λ la longitud de onda [1].

En la emisión del fotón, dependiendo del estado final n_f al que decae el electrón, se desarrollan distintas series para el hidrógeno: para $n_f = 1$ está la serie de Lyman (emisión es el ultravioleta), para $n_f = 2$ se encuentra la serie de Balmer (emisión en el espectro visible) y para $n_f = 3$ se denomina la serie de Paschen (emisión en el infrarrojo). Así, se tiene que la serie de Balmer para el hidrógeno es:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1)$$

donde, en este caso, para que el electrón decaiga, el estado inicial debe ser $n > 2$. Estos resultados obtenidos por Bohr, mediante un cálculo semiclásico, pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger para una función de onda electrónica en un potencial esférico de Coulomb.

Sin embargo, otros átomos con estructura más complicada mostrarán efectos que el modelo simple de Bohr no puede explicar (grados de libertad vibracionales y rotaciones en moléculas, apantallamiento nuclear debido a electrones interiores, interacción del *spin* del electrón con el momento angular del mismo y/o interacciones con campos magnéticos) y deberán involucrarse los números cuánticos l (que representa el momento angular total) y m (que es la proyección del momento angular) mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger.

En el caso de los metales alcalinos (como el litio, sodio y potasio), poseen un electrón en su orbital externo (o de valencia). Aquí, la probabilidad de que un electrón en las capas interiores vaya a otro nivel cuántico es prácticamente nula debido a la gran estabilidad que presentan. Por lo cual, el espectro de emisión está dominado por ese único electrón externo y es por ello que estos átomos también son llamados como *átomos hidrogenoides*. Este único electrón externo está sometido al potencial de Coulomb del núcleo, pero se encuentra también apantallado por las cargas de las capas interiores del átomo. Esto produce que, respecto al electrón de valencia, exista un carga efectiva Z (cuyo valor es cercano a 1) que dependerá del orbital y nivel en el que se encuentre.

En el caso del átomo de sodio, el electrón decaerá a un estado final n_f a partir de un estado inicial n ; además, se debe considerar que puede encontrarse el mismo en un orbital s , p ó d . Existen diferentes series dependiendo del orbital y nivel del mismo: para la serie de Sharp del sodio [2], se considera que el estado final del electrón es $n_f = 3$ en un orbital p a partir de un nivel inicial n en un orbital s :

$$\frac{1}{\lambda} = R_{Na} \left(\frac{Z_{3p}^2}{9} - \frac{Z_{ns}^2}{n^2} \right) \quad (2)$$

donde R_{Na} es la constante de Rydberg del sodio y las magnitudes Z_{3p} y Z_{ns} son las cargas efectivas respecto del electrón en el nivel-orbital $3p$ y ns , respectivamente. En esta serie, de acuerdo a las reglas de selección, el nivel inicial debe ser $n > 3$. Por otro lado, se tiene la serie Diffuse para el

sodio, que considera que el estado final del electrón es $n_f = 3$ en un orbital p a partir de un nivel inicial n en un orbital d :

$$\frac{1}{\lambda} = R_{Na} \left(\frac{Z_{3p}^2}{9} - \frac{Z_{nd}^2}{n^2} \right) \quad (3)$$

donde Z_{nd} es la carga efectiva respecto del electrón en el nivel-orbital nd . En esta serie, el nivel inicial puede abarcar los valores de $n \geq 3$ según las reglas de selección.

Otra característica en el espectro de emisión del átomo de sodio es que se encuentran líneas separadas en *dobletes*; este desdoblamiento de las líneas es causado por una propiedad puramente cuántica: el *spin* electrónico y por la interacción *spin*-órbita, es decir, la interacción entre el momento magnético intrínseco del electrón y el campo magnético local creado por el átomo. Esto produce que, dentro del espectro visible, puedan detectarse dos longitudes de onda diferentes muy pegadas en el espectro de emisión correspondientes a 589 nm y 589,6 nm [2]; es decir, un desdoblamiento de 0,6 nm.

En el caso del átomo de helio, es un elemento que presenta su orbital de valencia completo por dos electrones. Aquí, es posible dos acontecimientos: que solamente un electrón termine en otro nivel de energía o que los dos lo hagan. Resulta prácticamente improbable que los dos electrones decaigan a otro nivel de energía al mismo tiempo, por lo que se interesa estudiar el caso donde uno lo hace. Para la serie del helio, se toma una *corrección* [1] empírica de la serie de Balmer del hidrógeno (1) dada por:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{He} \left(\frac{1}{(2 - \delta_{3p})^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4)$$

donde R_{He} es la constante de Rydberg para el helio y δ_{3p} es el parámetro de corrección. El valor de δ_{3p} dependerá del *spin* que tengan ambos electrones en el estado final; esto puede generar un estado singlete ($\delta_{3p} = -0,0099$) o triplete ($\delta_{3p} = 0,063$). Respecto a las constantes de Rydberg para el helio R_{He} y el sodio R_{Na} , ambas difieren en la sexta cifra significativa respecto a la constante de Rydberg del hidrógeno R_H . Por ende, puede considerarse que $R_{He} \approx R_{Na} \approx R_H$.

Resulta útil estudiar la absorbancia que tiene un material que permite parcialmente el paso de la luz incidente a través de él, de acuerdo a su longitud de onda, para la determinación del espesor del mismo. Con esta técnica se permite, por ejemplo, calcular espesores de láminas muy delgadas del orden de los μm o nm. En la figura 1, se observa el esquema de una lámina delgada de espesor d e índice de refracción n apoyada sobre un vidrio (cuyo espesor es mucho mayor a d), y todo ello rodeada por un medio (en este caso, aire). Si se incide sobre la muestra con un haz de luz de longitud de onda λ_0 , ésta se va a transmitir a través del vidrio y de la lámina, pero una parte de ella se va a reflejar en cada interfaz. Si la luz que se utiliza posee longitudes de onda menores al espesor de la lámina delgada, se generarán reflexiones internas que terminarán interfiriendo con el haz a través de toda la muestra (interferencia constructiva y destructiva).

La diferencia de camino óptico entre el haz que se transmite directamente y el haz que se transmite luego de dos reflexiones internas en el film es $2d$. La superposición de ambas ondas nos da el patrón de interferencia y la absorción A estará modulada por:

$$A(\lambda_0) \sim \cos \left(4\pi d \frac{n}{\lambda_0} \right) \quad (5)$$

donde el índice de refracción $n = n(\lambda)$ depende de la longitud de onda λ del haz dentro de la lámina. El vidrio también genera este fenómeno de interferencia, aunque no es observable por ser de mayor espesor en órdenes de magnitud; la absorción total del vidrio es mucho mayor a la absorción total de la lámina. Además, no interesa las demás reflexiones que ocurran dentro de la lámina debido a la gran pérdida de intensidad respecto a la primera que es reflejada en la interfaz lámina-aire.

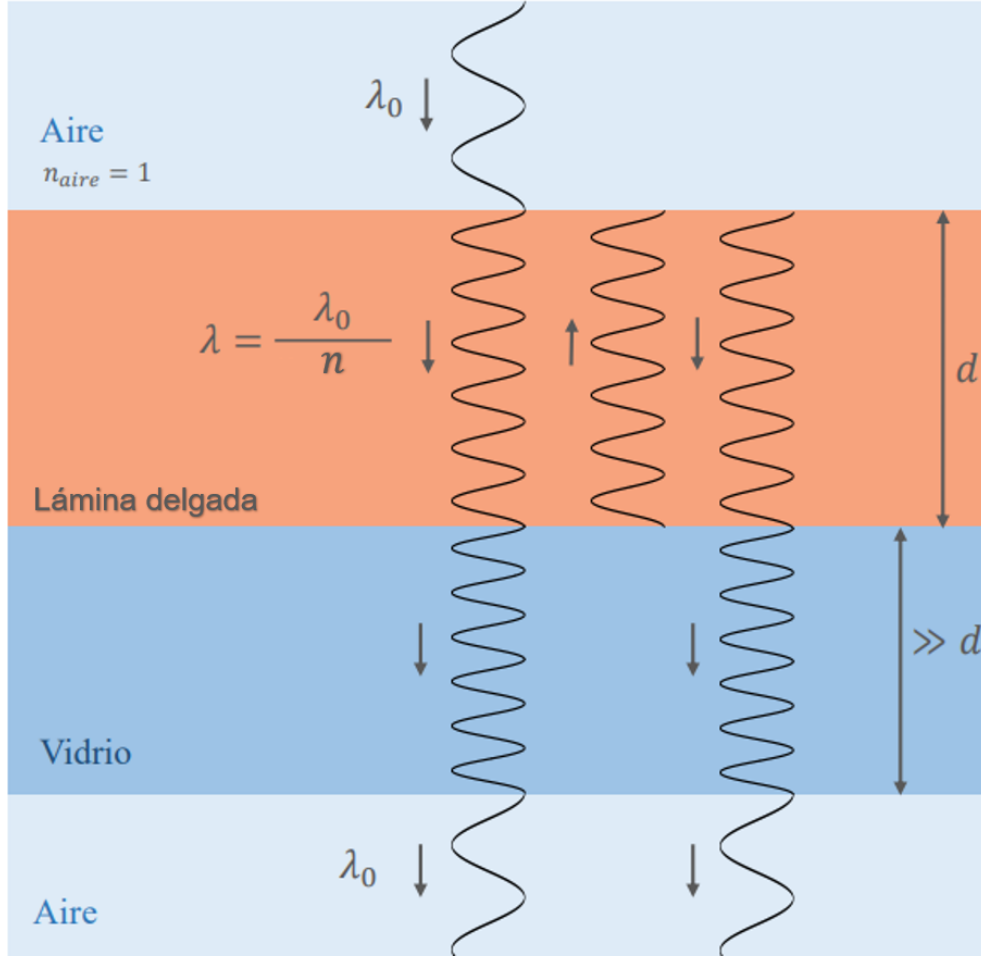


Figura 1: Representación de las capas de la muestra conformada por una lámina delgada sobre un vidrio. Aquí se muestra el caso en el que la diferencia de camino óptico entre un haz y otro es proporcional a la longitud de onda, por lo que ambas ondas están en fase y se tiene interferencia constructiva [3].

La absorbancia que presente la lámina se define por medio de la intensidad incidente I_0 y la intensidad I_l que transmite la lámina por medio de la expresión [3]:

$$A(\lambda_0) = \ln \left(\frac{I_0}{I_l} \right) \quad (6)$$

La intensidad I_l puede relacionarse a través de la intensidad I que atraviesa el conjunto lámina-vidrio y la intensidad I_v que atravesaría el haz si únicamente estuviese el vidrio:

$$I_l = I_v - I \quad (7)$$

reemplazando la expresión (7) en (6), e igualando con la ecuación (5), se obtiene que:

$$A(\lambda_0) = \ln \left(\frac{I_0}{I_v - I} \right) \sim \cos \left(4\pi d \frac{n}{\lambda_0} \right) \quad (8)$$

donde existe una relación entre las intensidades transmitida I , I_v , la intensidad incidente I_0 y la longitud de onda incidente λ_0 . Tomando un caso general, se aprecia que puede tener un parámetro constante, acompañada por un término lineal:

$$A(\lambda_0) = \ln \left(\frac{I_0}{I_v - I} \right) = B \cos \left(4\pi d \frac{n}{\lambda_0} \right) + C \lambda_0 + D \quad (9)$$

Pueden obtenerse láminas delgadas de polímeros mediante la utilización de un *spin coater*. Se trata de un método que utiliza la fuerza centrífuga para producir capas delgadas uniformes. El ancho de estas capas dependerá principalmente de las propiedades de las muestras utilizadas, como ser la viscosidad, concentración, la rugosidad del cubre objetos o el coeficiente de vaporización. Existen varios modelos experimentales que tienen en cuenta estos factores (Emsile, Bonner y Peck, Meyerhofer). Sin embargo, existe una relación general que determina que el espesor de la lámina depende inversamente de la raíz cuadrada de la velocidad angular de rotación ω . Se propone el modelo:

$$d = \frac{a}{\sqrt{\omega}} + b \quad (10)$$

siendo a, b parámetros que dependen del material y sus propiedades antes mencionadas.

Otro tipo de interacción entre luz-materia ocurre con los fluoróforos. La fluorescencia es un tipo particular de luminiscencia que caracteriza a las sustancias que son capaces de absorber radiación electromagnética con cierta longitud de onda y luego emitir parte de esa energía en otra longitud de onda diferente. Este fenómeno transcurre en tiempos del orden de los nanosegundos, por lo que puede considerarse prácticamente instantáneo. Este tiempo tan corto es lo que diferencia a la fluorescencia de otros fenómenos luminosos, como lo es la fosforescencia.

La energía total emitida en forma de luz es siempre menor a la energía total absorbida y la diferencia entre ambas es disipada en forma de calor. En la mayoría de los casos, la longitud de onda emitida es mayor (y por lo tanto de menor energía) que la absorbida. Sin embargo, si la radiación de excitación es intensa, es posible para un electrón absorber dos fotones: en esta absorción bifotónica, la longitud de onda emitida es más corta que la absorbida, pero la energía total emitida es menor que la absorbida.

Cada fluoróforo tiene una curva de absorción y emisión característica; cada material absorbe y emite con distinta intensidad en función de la longitud de onda. Gracias a esta propiedad, se puede estudiar fenómenos referidos a fluorescencia. El fenómeno de FRET (Transferencia de energía de resonancia de Förster) es un mecanismo de transferencia de energía entre dos fluoróforos (donador y aceptor) cuyos espectros de emisión (donador) y de emisión (aceptor) se superponen lo suficiente para lograr la excitación del aceptor a partir de una longitud de onda que no excitaría originalmente a este último. Además, la transferencia de energía conduce a una reducción de la intensidad de fluorescencia del donante y de la vida útil del estado excitado, acompañada de un aumento de la intensidad de emisión del aceptor. La tasa de transferencia de energía depende de varios factores, incluido el rendimiento cuántico de fluorescencia del donante en ausencia del aceptor, el índice de refracción de la solución, la orientación angular del dipolo de cada molécula, la integral de superposición espectral de la emisión del donante y la absorción del aceptor. Si alguno de estos factores cambia debido a la presencia de cualquier agente externo, la eficiencia de transferencia de energía también lo hará [4].

En este trabajo se tiene como objetivo obtener la constante de Rydberg para el hidrógeno, así como estudiar sus espectros atómicos junto a los del helio y el sodio, relacionando los niveles de energía con las series de Balmer (hidrógeno), Sharp y Diffuse (sodio) con sus cargas efectivas y la corrección para el modelo del helio con sus parámetros para el estado singlete y triplete. Además, se busca determinar el espesor de láminas o films delgados de polímero, fabricadas en un *spin-coater*, mediante la absorción de la luz incidente sobre las mismas y estudiar la relación entre las RPM utilizadas para su fabricación y el espesor conseguido. También, se analiza las curvas de absorción y emisión para distintos fluoróforos y con ellos obtener el fenómeno de FRET.

2. Desarrollo experimental

2.1. Espectros atómicos

Se utiliza una fuente de alta tensión sobre lámparas de descarga de hidrógeno (H) y helio (He), estableciéndose una corriente eléctrica entre los dos electrodos situados en los extremos del tubo, donde la luz emitida llega a la fibra óptica del espectrómetro ThorLabs CCS220 mediante dos lentes convergentes (una lente se usó para colimar el haz y la otra para enfocarla a la fibra óptica) y así obtener sus espectros atómicos, tal como se muestra en la figura 2.

También, utilizando el mismo montaje experimental, se usa una lámpara de sodio (Na). Para este caso, se tuvo que agregar un filtro ThorLabs Absorptive NE520A OD = 3.0 de tres órdenes de magnitud debido a la saturación de la intensidad de la lámpara de sodio sobre la adquisición del espectrómetro.

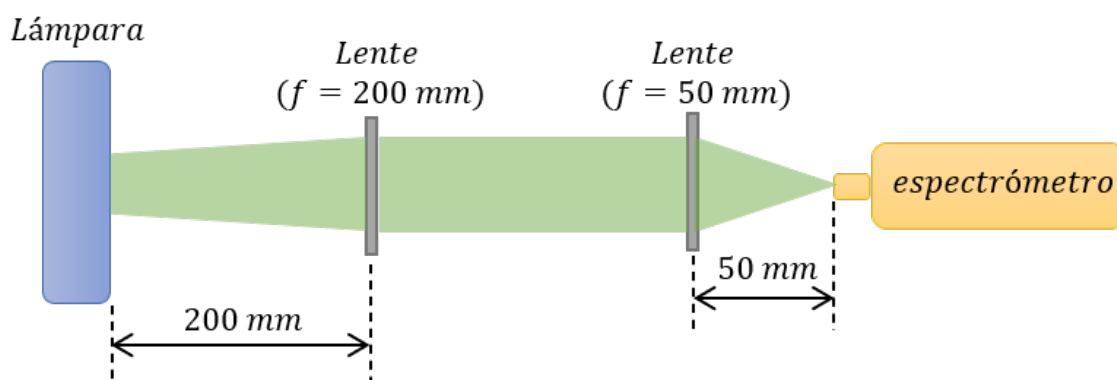


Figura 2: Disposición experimental para la medición del espectro de emisión para el H, He y Na. La primera lente ($f = 200\text{ mm}$) se utiliza para obtener un haz plano y la segunda lente ($f = 50\text{ mm}$) para que converja hacia la fibra óptica del espectrómetro.

2.2. Films delgados

Se colocaron varias muestras de vidrio de $2.5 \times 2.5\text{ cm}$ en un recipiente lleno de agua miliQ y se lo cerró con papel parafinado. Se las llevó a una sonicadora Lavador Ultrasónico TESTLAB-TB24 durante 10 minutos a 40°C , con el fin de quitar las impurezas más significativas, y ser bañadas con etanol puro. Se las sopló con aire comprimido para que terminaran de secarse y fueron colocadas en un *spin coating* WS-650MZ-23NPPB. El mismo se encuentra conectado a una bomba de vacío para dejar fija la muestra y un compresor de aire para presurizar la cabina.

Se utilizaron $(350 \pm 1)\text{ }\mu\text{l}$ del polímero VDT731 [5] (cuyo índice de refracción es $n = 1.419$ y puede considerársele constante dentro del espectro visible) sobre cada una de las muestras de vidrio, utilizando una pipeta, para la fabricación de los film delgados. Inicialmente, se los hizo girar durante 15 segundos a 350 RPM, con el fin de dispersar lo mejor posible el polímero sobre toda la superficie. Luego, cada muestra giró a una velocidad determinada durante 60 segundos; las mismas fueron 2000 RPM, 3000 RPM, 4000 RPM, 4500 RPM, 5000 RPM y 6000 RPM.

Se utilizaron dos espectrómetros diferentes para la determinación de los espesores de los films delgados: UV-1800 Shimadzu y ThorLabs CCS220. Para el espectrómetro ThorLabs CCS220 se utilizó la disposición experimental que se muestra en la figura 3 utilizando una lámpara de halógena ThorLabs SLS201/M como fuente, una lente convergente con distancia focal de 200 mm y un portacubetas ThorLabsCVH100 para la colocación de las muestras fabricadas.

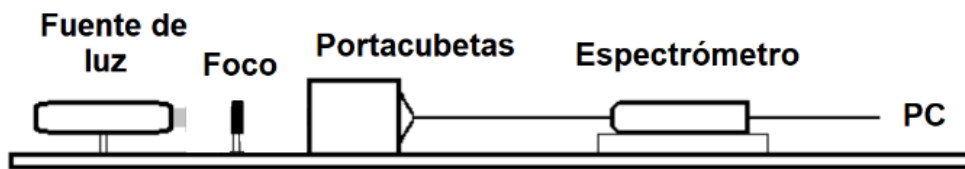


Figura 3: Montaje experimental para la medición del espesor de films delgados utilizando el espectrómetro ThorLabs CCS220. La lente permite que la luz incida de manera normal sobre las muestras fabricadas.

2.3. Fluorescencia y fenómeno de FRET

Se colocaron en cubetas separadas muestras de $(2500 \pm 5) \mu\text{l}$ de fluoresceína sódica (concentración $25 \mu\text{M}$) y $(2500 \pm 5) \mu\text{l}$ de rodamina (concentración $78 \mu\text{M}$) para estudiar los espectros de absorción y emisión de las mismas. Se las colocó en un portacubetas ThorLabsCVH100 y fueron iluminadas por una lámpara halógena ThorLabs SLS201/M para adquirir con el espectrómetro ThorLabs CCS220, como se muestra en la Figura 4.

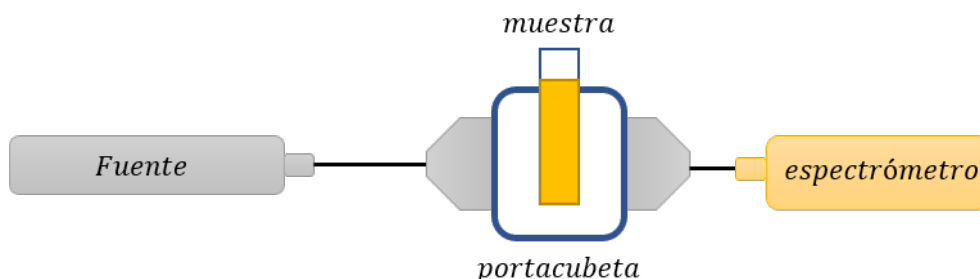


Figura 4: Disposición experimental para la medición del espectro de absorción y emisión de la fluoresceína y rodamina. Se utiliza el mismo montaje para la detección del fenómeno del FRET entre estos dos fluoróforos.

Para la detección del fenómeno de FRET, se realizó una solución de $(2000 \pm 4) \mu\text{l}$ compuesta de $(1000 \pm 2) \mu\text{l}$ de fluoresceína sódica y $(1000 \pm 2) \mu\text{l}$ de rodamina. Para la comparación de la intensidad emitida respecto a las muestras por separado, se prepararon dos soluciones de $(2000 \pm 4) \mu\text{l}$: una de ellas está compuesta por $(1000 \pm 2) \mu\text{l}$ de fluoresceína sódica y $(1000 \pm 2) \mu\text{l}$ de agua miliQ, mientras que la otra está compuesta por $(1000 \pm 2) \mu\text{l}$ de rodamina y $(1000 \pm 2) \mu\text{l}$ de agua miliQ. La disposición experimental es la misma que se muestra en la Figura 4 utilizando como fuente un láser violeta de 405 nm .

3. Resultados

3.1. Espectros atómicos

Los espectros obtenidos para el átomo de hidrógeno correspondientes con los saltos de energía del electrón de valencia se muestran en la figura 5. En naranja se marcaron las emisiones correspondientes a la serie de Balmer que coinciden con los valores tabulados en la base de datos del NIST [6].

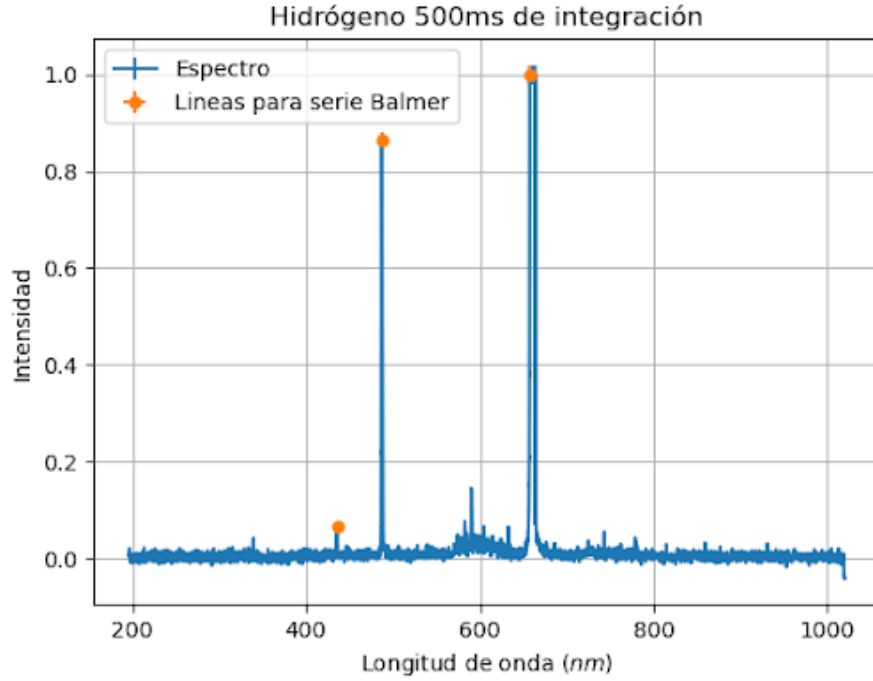


Figura 5: Datos obtenidos para el espectro del Hidrogeno: en naranja se marcan los máximos pertenecientes a la serie de Balmer estimados desde la base de datos del NIST [6]

Se ajustó linealmente las longitudes de onda obtenidas (ver figura 6) teniendo en cuenta la ecuación (1), donde se tomó como variable independiente $\frac{1}{n^2}$. El valor de n se obtuvo determinando, en la base de datos, el nivel excitado en el que se encontraba el electrón para cada emisión.

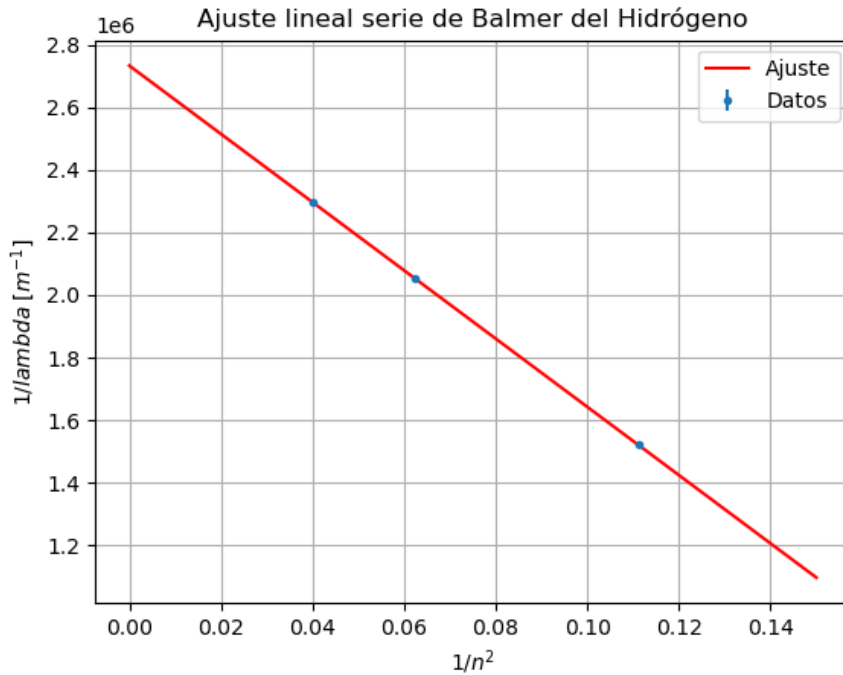


Figura 6: Ajuste lineal para las longitudes de onda correspondientes a la serie de Balmer. El ajuste se realizo teniendo en cuenta la ecuación (1), tomando $\frac{1}{n^2}$ como variable independiente.

Como puede observarse, los datos presentan una tendencia lineal y el ajuste pasa por los puntos

obtenidos experimentalmente, obteniéndose un valor de χ_r^2 cercano a 1. Por otra parte, de la ecuación (1) se obtuvo una constante de Rydberg del hidrógeno de $(108,97 \pm 0,19) \times 10^5 m^{-1}$, que si bien no coincide con el valor esperado [1] de $109,74 \times 10^5 m^{-1}$, presenta una discrepancia menor al 1 %.

Por otro lado, en el caso del helio, se asume que las emisiones observadas (ver figura 7) son producto de desexcitación de un solo electrón dado (cuya emisión pertenece al rango visible).

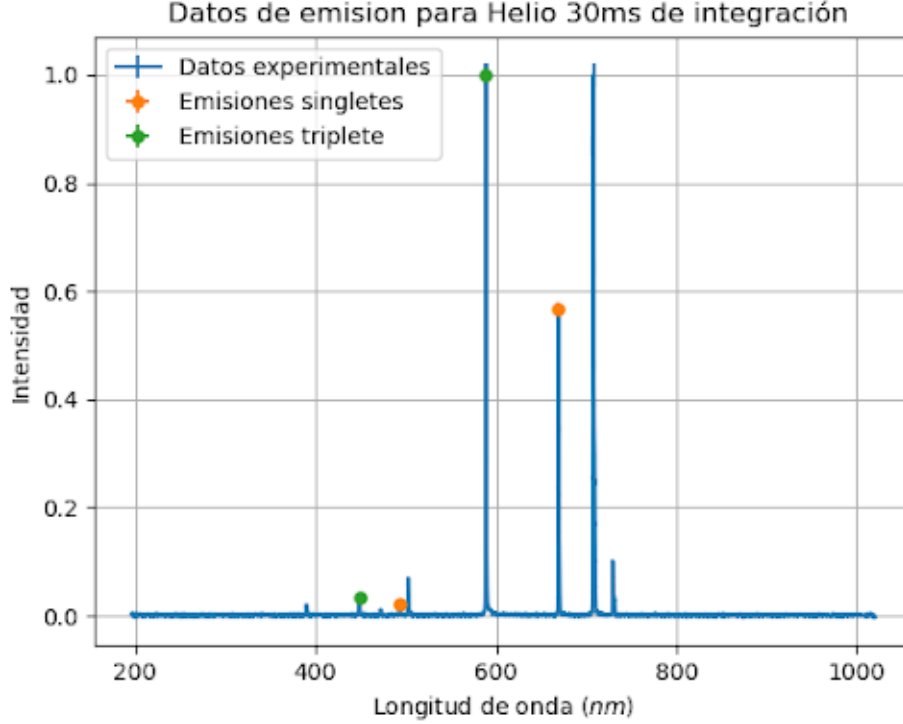


Figura 7: Espectro obtenido para el Helio. En verde se marcan las emisiones correspondientes a un estado excitado en un orbital d para el caso de spín triplete y en naranja para el caso de spín singlete. Estos datos fueron corroborados con la base de datos del NIST [6] para las emisiones del Helio.

En verde se puede observar las emisiones provenientes de un orbital nd hacia el $3p$ para el caso triplete, y en naranja para el estado de *spin* singlete. Los demás picos corresponden a saltos en los orbitales ns y np , pero sin tener alguna serie asociada. Se puede asumir que las emisiones marcadas corresponden a una *corrección* respecto de la serie de Balmer para el hidrógeno, dada según la ecuación (4). Con ello, y con el n determinado por el nivel de energía excitado, se obtienen la constante de Rydberg y el factor de corrección para ambos casos (ver Tabla 1).

Caso	Constante de Rydberg ($10^5 m^{-1}$)	δ_{3p} experimental	δ_{3p} esperado
Singlete	$109,77 \pm 0,16$	$-0,0109 \pm 0,0019$	$-0,0099$
Triplete	$109,55 \pm 0,30$	$0,0615 \pm 0,0030$	$0,063$

Tabla 1: Constante de Rydberg y corrección a la serie de Balmer para el helio obtenidas a partir de la ecuación (4) con un n determinado por los niveles de energía de los estados excitados de las emisiones.

Las constante de Rydberg obtenidas coinciden con los valores esperados y esto también sucede para los parámetros de corrección δ_{3p} . Nótese que esta corrección es similar al producto de tener una carga efectiva, como lo estipulado para el sodio en las ecuaciones (3) y (2); todo se reduce a un apantallamiento de carga dado por el electrón en el orbital $1s$.

En particular, para el caso del sodio se obtuvo un espectro (ver figura 8) donde se logró identificar emisiones para la serie Sharp (naranja) y la serie Diffuse (verde), considerando el nivel de energía n de excitación según la base de datos del NIST para el sodio.

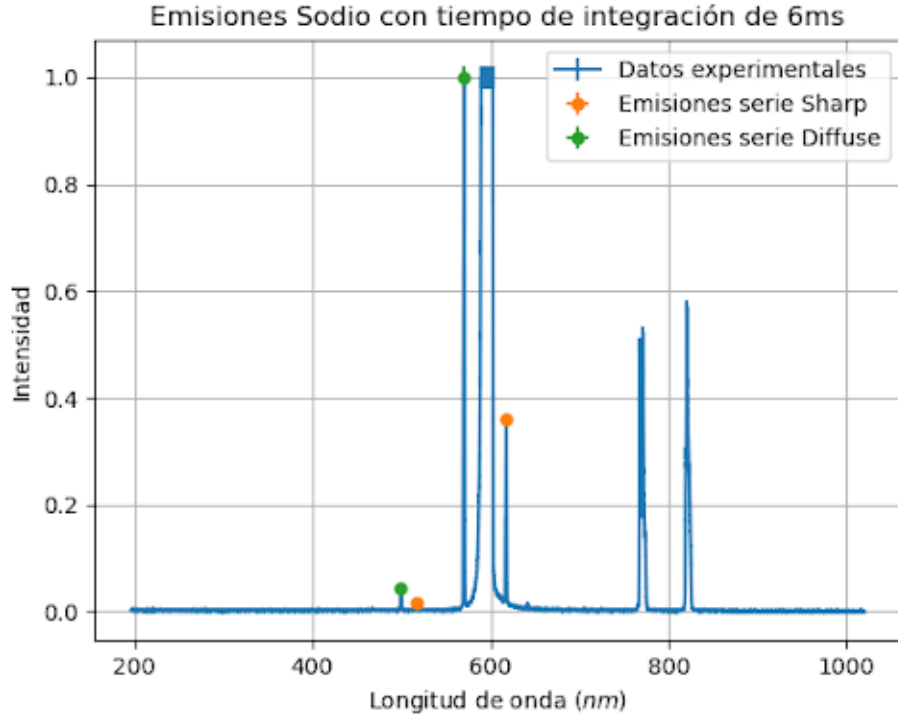


Figura 8: Espectro de emisiones del sodio, en naranja se marca las emisiones correspondientes a la serie Sharp y en verde a la serie Diffuse.

Ya determinadas las longitudes de onda correspondiente a cada serie y sus respectivos niveles de energía n , se puede usar la ecuación (3) para determinar el Z_{3p} y la constante de Rydberg, donde se asume que $Z_{nd} = 1$ para todo valor de n ; esto es debido a que los orbitales d tienen baja penetración [2]. La constante de Rydberg obtenida para el sodio es de $(111,1 \pm 2,2)10^5 m^{-1}$ que coincide con el valor esperado. Luego, haciendo uso de la ecuación (2), y de los valores ya obtenidos, se obtienen las cargas efectivas para los orbitales $5s$ y $6s$ (ver tabla2).

Carga efectiva por orbital	Carga efectiva obtenida	Carga efectiva esperada
Z_{3p}	$1,4084 \pm 0,0041$	1,41
Z_{5s}	$1,366 \pm 0,030$	1,37
Z_{6s}	$1,289 \pm 0,049$	1,29

Tabla 2: Cargas efectivas Z_{nl} a las que esta sometido el electrón de valencia del sodio en la capa nl , siendo l el orbital en el que se encuentran (s o p), con sus valores esperados [2].

Como se puede observar, los valores obtenidos experimentalmente concuerdan con los valores obtenidos por la literatura [2] y, además, la constante de Rydberg coincide con el valor esperado. Se concluye que el método de asumir una carga efectiva como corrección al potencial eléctrico para la obtención de la energía del electrón de valencia en un orbital nl , siendo l el orbital en el que se encuentran (s o p), resulta efectivo y reproduce los datos experimentales.

En el espectro del sodio (ver figura 8), se pudo observar (ver figura 9) dos líneas distintas separadas por $(0,45 \pm 2)$ nm. Estos dobletes también se observan en otras emisiones y es distinguible por el espectrómetro debido al alto número atómico. Por otra parte, estas emisiones corresponden a su serie Principal.

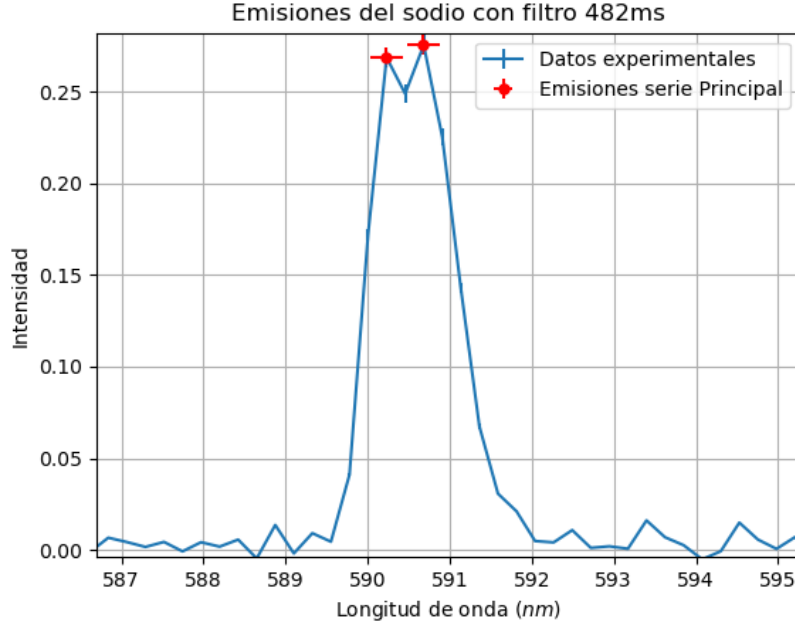
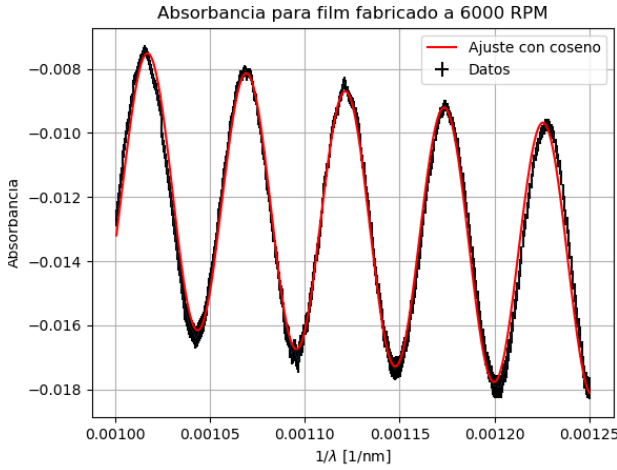


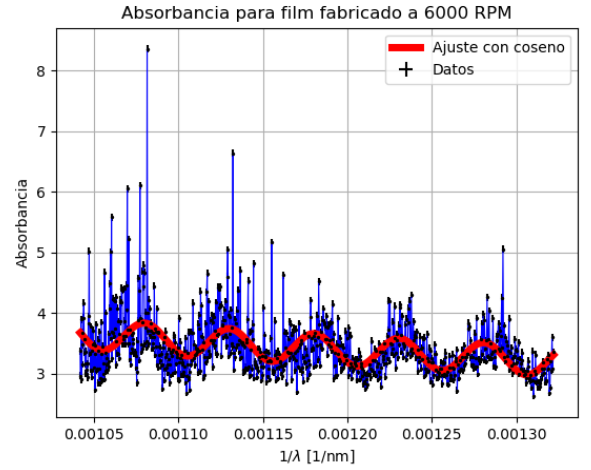
Figura 9: Emisión principal del sodio; se divisan dos picos producto del acoplamiento spin-órbita.

3.2. Films delgados

Se obtuvo la absorbancia utilizando los dos espectrómetros diferentes, que pueden ser visualizadas en la figura 10, ajustados por la ecuación (9).



(a) Espectrómetro Shimadzu UV-1800



(b) Espectrómetro Thorlabs CCS200

Figura 10: Espectros ajustados por (9) para obtener el espesor del film realizado a 6000 RPM. En (a) se muestra la absorbancia obtenida con el espectrómetro Shimadzu UV-1800, mientras que en (b) se muestra la absorbancia para el espectrómetro de Thorlabs CCS200, alumbrando la muestra con una lampara halógena.

En este caso, se muestran los resultados obtenidos para un film preparado a 6000 RPM. Puede observarse que el espectrómetro comercial tiene mayor precisión que el instrumental armado en el laboratorio. Sin embargo, el ajuste es bueno en ambos casos dando un χ_r^2 que reporta un buen ajuste. Los datos de espesores para cada film construido se observan en la tabla 3 junto con su parámetro estadístico asociado.

	UV-1800		CCS200	
RPM	d (μm)	$\chi_r^2 \times 10^{-7}$	d (μm)	χ_r^2
2000	$20,39 \pm 0,31$	371.12	$21,19 \pm 0,32$	0.17
3000	$12,66 \pm 0,18$	40.36	$12,28 \pm 0,15$	0.25
4000	$9,89 \pm 0,16$	4.96	$8,98 \pm 0,12$	0.21
4500	$8,42 \pm 0,11$	40.35	$8,42 \pm 0,13$	0.12
5000	$7,71 \pm 0,10$	336.10	$7,22 \pm 0,08$	0.09
6000	$6,76 \pm 0,08$	135.04	$7,01 \pm 0,08$	0.05

Tabla 3: Resultados obtenidos para los espesores d , según cada espectrómetro utilizado, por medio del ajuste utilizando la ecuación (9).

Si bien en algunos casos los espesores no coinciden, la máxima diferencia obtenida entre ambos instrumentales fue del 10 %. Esto indica que es posible estimar el espesor en ambos métodos. En el caso del UV-1800, el bajo χ_r^2 se debe al error reportado por el fabricante, mientras que en el CCS200 se haya dispersión de datos alrededor del ajuste debido al ruido del instrumental y la propagación del mismo en el cálculo de la absorbancia, según la ecuación (9). Por otro lado, se realizó una comparación del espesor d versus las RPM utilizadas (ver figura 11), ajustándose por la relación (10) y un parámetro de offset.

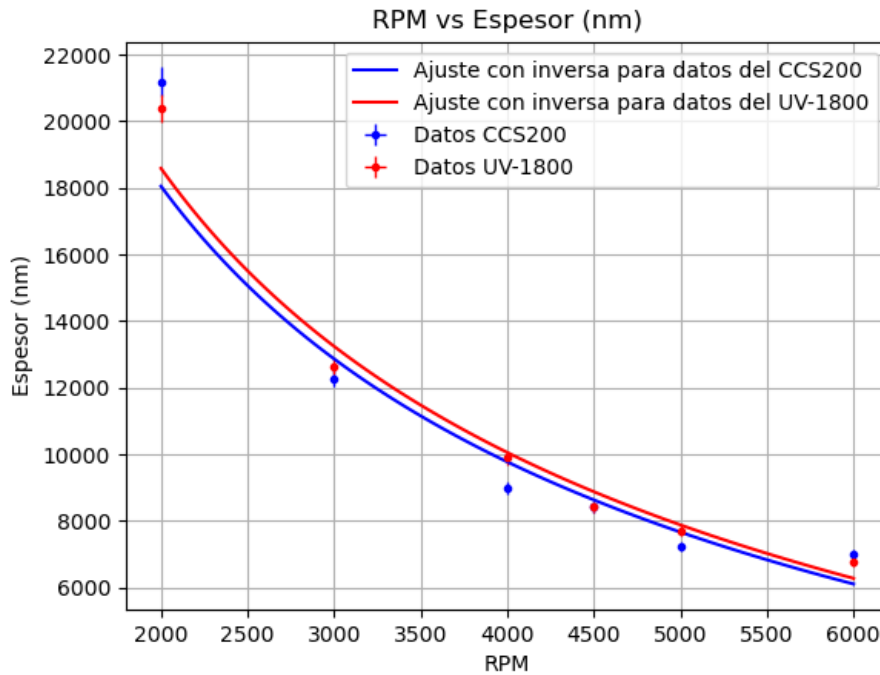


Figura 11: Curvas de proporcionalidad del espesor de los films versus las RPM para cada espectrómetro utilizado.

Es apreciable la semejanza de ambas curvas ajustadas. Observando los parámetros y las gráficas, ninguno de los ajustes pasa por todos los puntos (resultando en un χ_r^2 alto). Ergo, se aprecia una tendencia decreciente aproximada a la relación (10). Los valores de los parámetros (ver Anexo) se solapan entre sí, lo que indica que en ambos espectrómetros obtenemos resultados sin diferencias significativas. En conclusión, ambos espectrómetros no presentan altas discrepancias (mayores al 10 %) en los resultados y el modelo teórico logra predecir el comportamiento general del espesor en función del número de vueltas por minuto.

3.3. Fluorescencia y fenómeno de FRET

Se obtuvo los espectros de emisión y absorción para la rodamina (R6G) y la fluoresceína (ver figura 12). Para la R6G se obtuvieron picos de $(550,7 \pm 6,2)$ nm y $(569,1 \pm 7,0)$ nm de absorción y emisión, respectivamente; para la fluoresceína, los picos se encontraron en $(506,4 \pm 5,5)$ nm y $(521,5 \pm 5,1)$ nm.

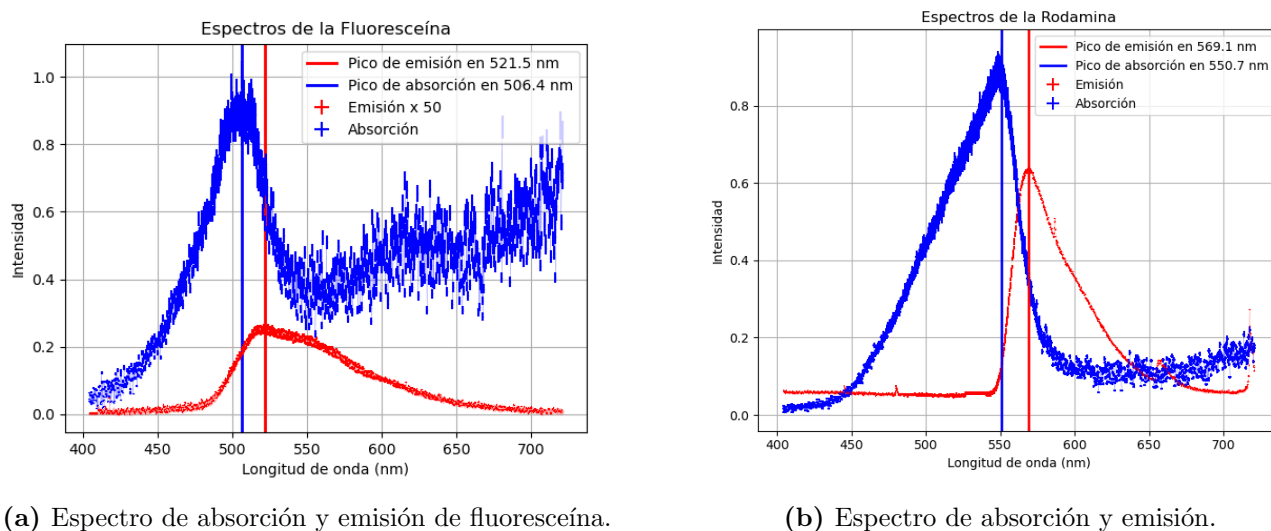


Figura 12: En (a) el espectro de absorción y emisión (ampliado 50 veces para este último) de la fluoresceína; en (b), para la rodamina. Las líneas verticales marcan los máximos de absorción y emisión.

Estos valores difieren de trabajos anteriores [4], en los que se obtuvo picos de absorción en 475 nm y 525 nm, y de emisión en 510 nm y 552 nm para la fluoresceína y rodamina, respectivamente, desconociéndose la causa de este fenómeno. Aun así, se tiene un solapamiento entre el espectro de emisión de la fluoresceína y la absorción de la rodamina, por lo que se presentan las condiciones para observar transferencia de energía del fenómeno FRET. Se aclara que la emisión de la fluoresceína resulta baja y, por ello, es ampliada en el gráfico (50 veces) debido a que el láser empleado para adquirir el espectro es de 405 nm, y se encuentra cercano al límite inferior del espectro de absorción de la fluoresceína. Esto provoca que la fluoresceína absorba poca cantidad de luz y, por lo tanto, la emisión resulte baja. Se espera una curva de emisión mayor si se utiliza un láser acorde al pico de absorción. Debido a esto, el efecto esperado de FRET no llega a divisarse claramente en la figura 13.

Puede verse que los datos obtenidos de la mezcla de ambos fluoróforos posee una emisión similar a la solución formada por rodamina y agua miliQ, aunque levemente mayor. En paralelo, la emisión de la mezcla de los dos fluoróforos es levemente menor a la de la solución de fluoresceína con agua miliQ. Sin embargo, puede determinarse si esto se debe a un fenómeno FRET o si, simplemente, se debe a diferencias mínimas de concentraciones en la solución; en el caso de tratarse de FRET, se esperaría eficiencias altas [4] (del orden de 50 %). Por lo cual, solo podría observarse los espectros de emisión de cada componente.

Cabe resaltar que la razón principal por la que no se puede determinar si sucede el fenómeno de FRET es, nuevamente, al láser utilizado de 405 nm debido a la tenue emisión de fluoresceína. Si bien puede existir, la baja emisión de la fluoresceína hace imposible diferenciar esto de una desviación estadística o producto de la fabricación.

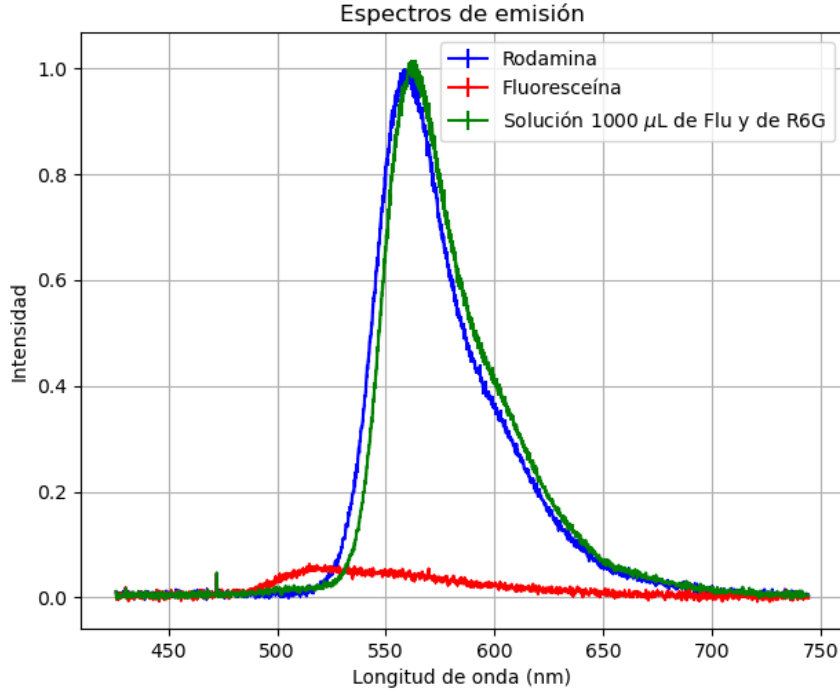


Figura 13: Visualización de las intensidades emitidas por las distintas soluciones utilizadas para la observación y determinación del fenómeno de FRET.

4. Conclusión

Para todos los espectros analizados se logró determinar la constante de Rydberg que coincide con el valor esperado $109,74 \times 10^5 m^{-1}$ salvo en el caso de la serie de Balmer para el Hidrógeno donde se obtuvo una diferencia menor al 1 %. Por otro lado, para el Helio se le agregó un factor de corrección a la serie del hidrógeno con el objetivo de ponderar un electrón en el nivel $1s$ y se obtuvo un valor que coincide con investigaciones anteriores. Se identificó la serie Sharp y Diffuse en el espectro del sodio así como también el efecto del acoplamiento espín orbita en el máximo principal que presenta una diferencia en las líneas espectrales de $(0,45 \pm 0,2)$ nm. Se calculó la corrección de carga a la serie de Rydberg para las capas Z_{3p} , Z_{5s} y Z_{6s} , obteniendo $(1,4084 \pm 0,0041)$, $(1,366 \pm 0,030)$ y $(1,289 \pm 0,049)$, respectivamente. Estos valores coinciden en todos los casos con la carga efectiva esperada para cada orbital.

Se obtuvieron los espesores de films delgados fabricados utilizando un *spin-coater* mediante dos espectrómetros y montajes diferentes: uno comercial (adaptado para medir la absorbancia) y un espectrómetro de CCS-200 Thorlabs (montado sobre una mesa óptica). Los espesores obtenidos con ambos métodos, si bien no coinciden entre sí, presentan una diferencia máxima de 10 %. Por otro lado, se determinó que el espesor decrece con las revoluciones por minuto con una tendencia general como la postulada por el modelo.

Se determinó el espectro de absorción y emisión para la fluoresceína y la rodamina obteniendo valores diferentes a los esperados en los trabajos anteriores. En particular, se obtuvo un pico de absorción de la fluoresceína en $(506,4 \pm 5,5)$ nm que, al ser excitado con un láser de 405 nm, generaba poca intensidad de emisión. Debido a esto, no se pudo determinar si las diferencias observadas en el espectro de entre la mezcla y las soluciones de cada componente por separado corresponden efectivamente al fenómeno FRET o si se debe a una diferencia leve entre las concentraciones de las muestras.

Referencias

- [1] Braga, C. R., Pomarico, S. M., De Rossi, R. H. (1998). Atomic emission spectra with a home-made grating spectrograph. *Journal of Chemical Education*, 75(6), 762.
- [2] Braga, C. R., Pomarico, S. M. (1999). Effective nuclear charge: a simple calculation for undergraduate courses. *Journal of Chemical Education*, 76(9), 1266.
- [3] Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Física. (2019). Guía para la caracterización de películas delgadas. http://materias.df.uba.ar/15a2019v/files/2019/03/Guia_films_delgados.pdf
- [4] Roy, A., Mukherjee, A., Mondal, G. C. (2014). Investigation of fluorescence resonance energy transfer between fluorescein and rhodamine 6G. *Indian Journal of Physics*, 88(4), 353-358.
- [5] ChemicalBook CAS database https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9745700.htm%7D
- [6] National Institute of Standards and Technology (NIST). (2021). Atomic Spectroscopy Data: Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm

Apéndice

A.1: Consideraciones de incertezas

Para todos los espectros, en el caso de espectroscopia atómica se utilizó el error experimental reportado por Thorlabs y en el caso de la determinación de longitud de onda para los picos utilizados se utilizó 0,2nm (máxima resolución del dispositivo) o el tamaño del ancho del pico en el caso de que este sature.

Por otro lado, en el caso de la serie de Balmer del hidrogeno, el error en la constante de Rydberg es un error del ajuste dado por la raíz cuadrada de la diagonal de matriz de covarianza.

En el caso del helio y sodio, para ambos estados de spin, al tener solo dos puntos el error en la constante de Rydberg se da por propagación de errores:

$$\Delta R = \frac{1}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}} \left(\frac{\Delta \lambda_1^2}{\lambda_1^2} + \frac{\Delta \lambda_2^2}{\lambda_2^2} \right)^{1/2}$$

Asimismo el error en la corrección δ_{3p} esta dada por propagación de errores:

$$\Delta \delta_{3p} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R\lambda_i} + \frac{1}{n_i} \right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{\Delta \lambda_i^2}{\lambda_i^2} + \frac{\Delta R^2}{R^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Para las corrección Z_{3p} el error se da por la propagación:

$$\Delta Z_{3p} = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{R\lambda_i} + \frac{1}{n_i} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta \lambda_i^2}{\lambda_i^2} + \frac{\Delta R^2}{R^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Para la corrección Z_{ns} el error se da por la propagación:

$$\Delta Z_{ns} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R\lambda_i} + \frac{Z_{3p}^2}{9} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta \lambda_i^2}{\lambda_i^2} + \frac{\Delta R^2}{R^2} + \frac{2Z_{3p}\Delta Z_{3p}}{9} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Para el error en la absorbancia del espectrómetro Shimadzu UV-1800 se utilizó el error reportado por el fabricante mientras que para el error en el espectrómetro de Thorlabs se consideró el error instrumental y se lo propagó para la ecuación de la absorbancia dada por (6).

$$\Delta A = \frac{\Delta I_0}{I_v - I} + \frac{\Delta I}{I_v - I} + \frac{\Delta I_v}{I_v}$$

Para el error en los espesores, se utilizó el error del ajuste dado por la ecuación (9), que considera la raíz de la matriz de covarianza.

Para el fenómeno de FRET, en los errores de intensidad se consideró el error instrumental para el caso de emisión y, en el caso de la absorción, se consideró la propagación de la resta del espectro de la lampara halógena y la emisión de la muestra:

$$\Delta I = (\Delta H^2 + \Delta E^2)^{-\frac{1}{2}}$$

Siendo H la intensidad de la lámpara halógena, E la de emisión e I es la intensidad resultante.

Para las concentraciones, se utilizó el error instrumental de la pipeta de 1 μ l y su respectiva propagación al adicionar más líquido.

A.2: Tabla de nomenclatura de obstaculos

	$a \text{ } (\mu\text{m } \sqrt{RPM})$	$b \text{ } (\mu\text{m})$	χ_r^2
UV-1800	1303 ± 26	$-10,54 \pm 0,21$	42.13
CCS200	1264 ± 37	$-10,21 \pm 0,55$	119.25

Tabla 4: Parámetros obtenidos al ajustar el espesor d en función de las RPM según el modelo (10)