

Práctica 1: Espectroscopí \odot en el Visible

Laboratorio de Física Contemporánea II

••• Jesús Rafael Valverde Coria[†] •••

[†]Facultad de Ciencias, UNAM, Circuito Exterior S/N, C.U., Coyoacán, 04510, CDMX, México
rafaelvalverde@ciencias.unam.mx

30 de octubre de 2020

Abstract

Se obtuvo por difracción el espectro de emisión de distintas lámparas de descarga constituidas por vapor de sodio, mercurio, helio e hidrógeno utilizando un círculo de Rowland. Los espectros se captaron con ayuda de un sensor CMOS y se analizaron con el software ImageJ. Se realizaron comparaciones con los valores de las longitudes de onda de las líneas espectrales reportadas en la base de datos Atomic Spectra Database Lines Data del NIST. Los espectros del helio y el mercurio fueron congruentes, con errores menores al 4% en las longitudes de onda obtenidas. Por el contrario, para el hidrógeno, los resultados fueron insatisfactorios, hecho que se asoció a una muestra contaminada. También se realizó un espectroscopio con un CD-ROM y otros materiales caseros y se analizaron cualitativamente los espectros captados de una lámpara de decoración de interiores, de una fuente LED y de la luz natural de día.

1 Introducción

Fue a partir del siglo XVII que se dieron los distintos avances en óptica que permitieron las primeras observaciones de los espectros de luz. La capacidad de los prismas para generar arcoiris de colores había sido ya observada por los romanos, pero fue el mismo Newton quien, justo después de sus *Annis Mirabiles* (1664-1666), el importante periodo en el que creó el cálculo infinitesimal y las bases de la mecánica en la soledad del confinamiento producido por una pandemia de peste, en Inglaterra, que inició el estudio sistemático de los fenómenos de dispersión de la luz.³ Los resultados los dejó en su obra *Opticks*.² Junto con el trabajo de muchos otros, estos estudios fueron cualitativos pero ya permitían notar que cada espectro era característico de la estructura química de los materiales.

Partiendo de las teorías ondulatorias dejadas por Huygens, Fresnel, Young y Arago, Fraunhofer reemplazó los prismas por rejillas de difracción para conseguir separar las componentes de la luz a través del fenómeno de interferencia. Con ayuda de estas técnicas, en 1860, Bunsen y Kirchoff confirmarían la relación entre los espectros y la química de los materiales. Fue así como inició la búsqueda por la explicación del porqué se producían los patrones en la manera que lo hacían, algunos continuos y otros discontinuos. Estas respuestas las dio la mecánica cuántica en el siglo XX, gracias a la idea de la cuantización de la energía dada por Planck.

Centrando la discusión en el espectro que concierne en este texto, cuando un átomo absorbe un fotón UV o un fotón de luz visible, la energía de ese fotón puede excitar uno de los electrones del átomo de tal forma que alcance

un nivel de energía mayor. A este movimiento, de un nivel a otro, se le conoce como transición. Para que esto ocurra, la energía del fotón absorbido debe ser mayor o igual que la diferencia de energía entre los dos niveles. Sin embargo, una vez que el electrón es excitado y alcanza un mayor nivel de energía, queda en una posición más inestable que en la que estaba cuando se hallaba relajado en su estado base. Así, el electrón rápidamente caerá al estado de menor energía y, al hacerlo, emitirá un fotón con la misma energía que la diferencia entre los niveles energéticos.⁴

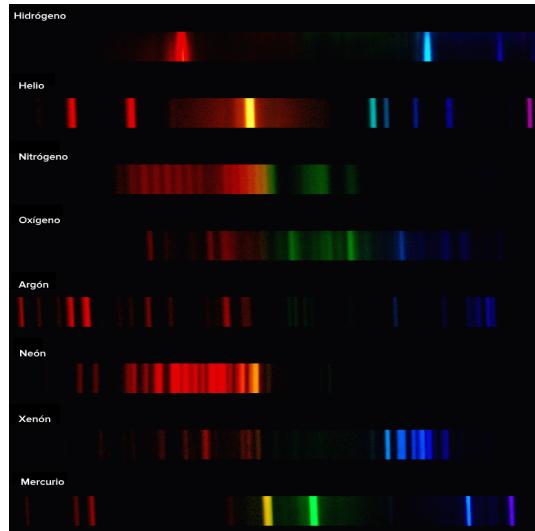


Fig. 1: Espectros de luz observados para distintos fuentes de luz de distintos átomos. Recuperado de [4].

Para dar una aproximación teórica, Bohr creó un

modelo en el cual se considera al electrón en una órbita circular bajo un potencial Coulombiano producido por el núcleo del átomo que ejerce una fuerza:

$$F = \frac{kZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{2} \quad (1)$$

Y que tiene una energía:

$$E = -\frac{kZe^2}{2r} \quad (2)$$

Asumiendo que los electrones pueden mantenerse en estados estacionarios y que solo radian con una frecuencia f cuando tienen un cambio de energía dado por:

$$hf = E_f - E_i \quad (3)$$

donde h es la constante de Planck y E_f y E_i son los niveles de energía, llegó a que las longitudes de onda de la luz irradiada cumplen:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0 Z^2}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad n_i, n_f = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

Para el átomo de Hidrógeno las energías permitidas son

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \quad (5)$$

donde $E_0 = 13.6\text{eV}$ es la energía del electrón en el estado base y $n = 1, 2, 3, \dots$ es el número cuántico.

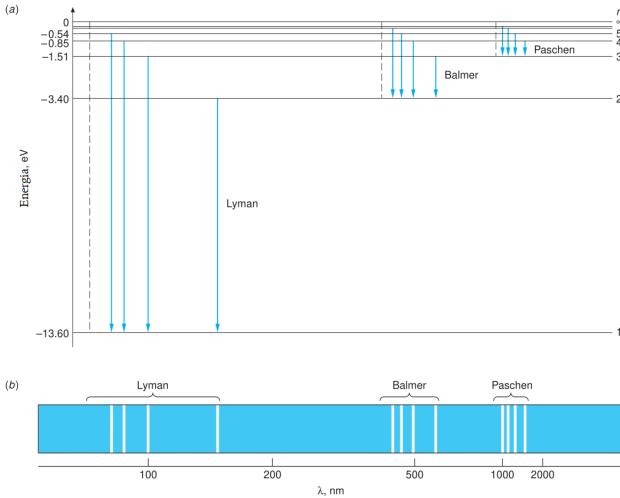


Fig. 2: (a) Diagrama de los 7 primeros estados estacionarios con sus respectivas transiciones clasificadas en series de Lyman, Balmer y Paschen. (b) Líneas espectrales correspondientes a las transiciones mostradas de las tres series. Recuperado de [1].

Esta teoría desarrollada por Bohr funciona solo para átomos de un electrón, pero permitió dar una idea de lo que ocurría en el caso de otros elementos y sobre todo, reforzó la idea de que los espectros se deben efectivamente, a la cuantización de la energía.

A lo largo del tiempo, las técnicas para la observación de estos espectros fueron evolucionando y mejorando. Se

pueden generar a través de la dispersión en prismas, por la interferencia de haces o por difracción en rejillas. Esta última es de mayor interés en este texto, en particular, la técnica denominada como *círculo de Rowland*. La dificultad con los prismas es que la nitidez e intensidad de las líneas observadas resulta ser baja. Por esa razón, se ha optado más por las redes de difracción, pues ofrecen espectros mucho más nítidos.

Círculo de Rowland

Una red de difracción está formada por una serie de ranuras de anchos cercanos a las longitudes de onda de la luz a difractar. Pensando en el principio de Huygens, cada una de estas ranuras se convierte en el foco emisor de ondas esféricas electromagnéticas. Si incide un haz de luz, cada uno de estos focos emitirá las longitudes de onda que lo conforman en todas direcciones. Tomando la dirección particular θ respecto a la perpendicular a la red, habrá un montón de rayos de diferentes longitudes de onda paralelos entre si.?

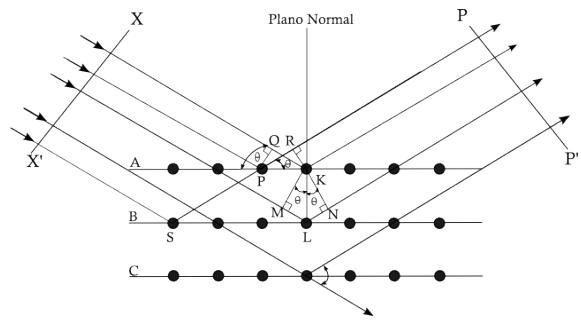


Fig. 3: Incidencia de rayos de luz sobre una red de difracción. Recuperado de [5].

Como puede notarse en la fig. 3, los puntos P, S y K emiten rayos en la misma dirección respecto a los planos que terminan por sumarse. Sin embargo, cada uno de estos ha recorrido una longitud de camino óptico diferente, por lo que las fases de las ondas que formaban estos, si originalmente eran iguales, ya no lo serán (fig. 4). Esto provoca interferencias constructivas o destructivas que dependiendo de las longitudes de onda que inciden en la red, crearán los espectros observados.

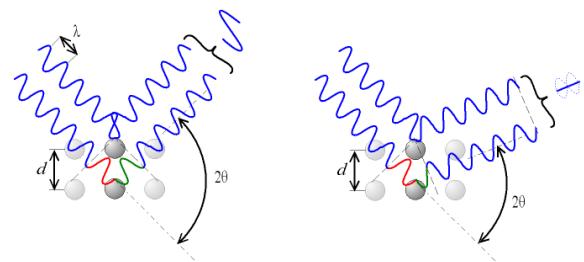


Fig. 4: Diferencia de fases entre dos rayos de luz paralelos. Recuperado de [5].

De la fig. 3, se puede deducir que la interferencia es

constructiva cuando:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (6)$$

que se conoce como ley de Bragg, donde d es la distancia entre los planos de la red, θ el ángulo respecto al plano, λ la longitud de onda de la luz incidente y n un entero.⁵

Así es como el círculo de Rowland contiene una red de difracción, un emisor y un detector colocados en una configuración circular (fig.5).

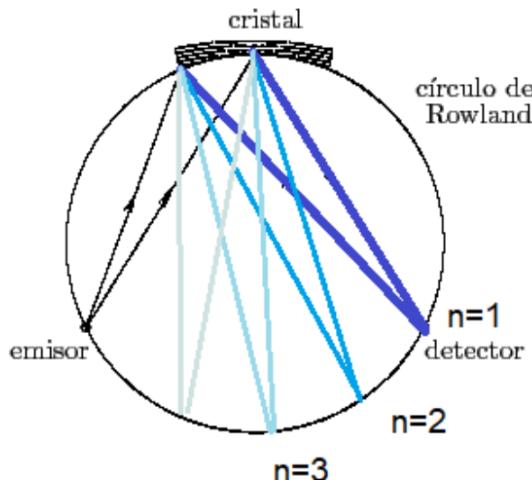


Fig. 5: Esquema de un círculo de Rowland. Recuperado de [6].

2 Desarrollo Experimental

Se utilizó un círculo de Rowland para la observación de los espectros de emisión. Se utilizaron lámparas de descarga como fuentes luminosas, es decir, tubos llenos con vapor de un elemento químico. Con dos electrodos que generan un potencial, se aporta la energía necesaria para excitar a los electrones de los átomos, haciendo que se produzcan las transiciones y sus respectivos fotones de emisión. Con una cámara con un sensor CMOS, se detectaron los espectros producidos (fig. 6). Las distintas fuentes luminosas contenían vapor de sodio, mercurio, hidrógeno y helio.

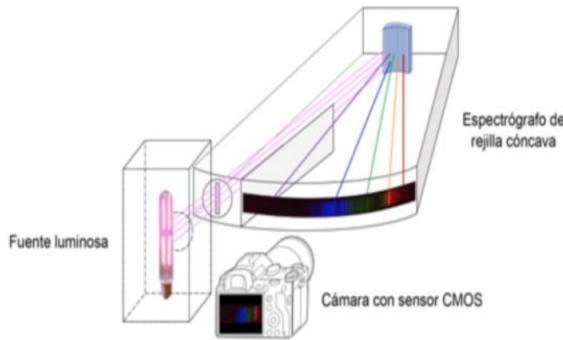


Fig. 6: Esquema del arreglo experimental utilizado.

Para poder realizar observaciones cualitativas de espectros de otras fuentes, se realizó un espectroscopio casero. Para esto, se utilizó como red de difracción un CD rom. Se realizó una apertura de un lado de una caja y con ayuda de tarjetas se dejó una pequeña rendija para la entrada de un haz de luz. Del lado contrario, como se muestra en el diagrama (fig. 7), se colocó el CD. Del siguiente lado, se realizó otra apertura en la que se insertó un tubo de cartón que funcionaría como mirilla, para poder observar los espectros. Se sellaron con cinta plateada las zonas por donde podría entrar la luz no deseada.

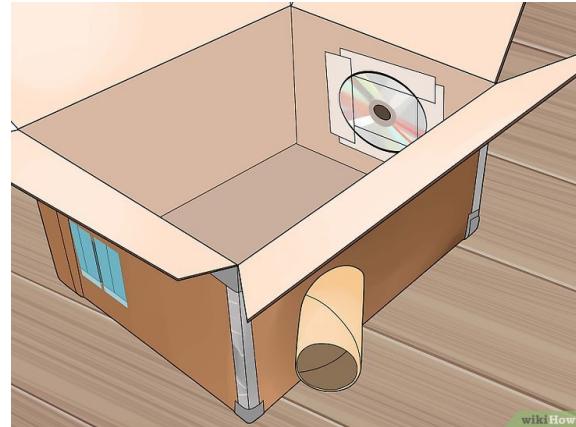


Fig. 7: Esquema del espectroscopio casero.

Se hicieron observaciones de distintas fuentes de luz como dos lámparas de descarga, luz solar indirecta y de un foco led y con la cámara de un celular se tomaron fotografías de los espectros obtenidos.



Fig. 8: Espectroscopio casero.

3 Resultados y Análisis de Datos

Con el software ImageJ, se realizó el análisis de las imágenes obtenidas, obteniéndose los datos de las intensidades relativas de las líneas espectrales así como sus respectivas posiciones en la imagen en unidades de pixeles. En el siguiente gráfico se muestra lo obtenido para el caso del sodio.

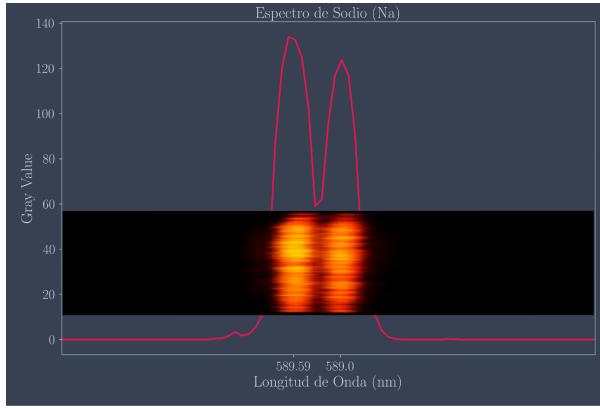


Fig. 9: Espectro de emisión de sodio obtenido con el círculo de Rowland (fotografía) y gráfico de intensidades relativas de ImageJ.

Es bien sabido que el sodio presenta dos líneas espectrales conocidas como el doblete de sodio, y las cuales se muestran en la fig.9. Puede notarse que los datos experimentales tienden a seguir una distribución normal y por esta razón se obtuvo un ajuste gaussiano para cada uno de los picos, con medias $\mu_1 = 589.59$ nm y $\mu_2 = 589.0$ nm y desviaciones estándar $\sigma_1 = 0.21$ nm y $\sigma_2 = 0.19$ nm. La mayor de estas dos últimas también permitió obtener la incertidumbre asociada a las mediciones que a continuación se presentarán de $\delta = 3\sigma_1 = 0.62$ nm.

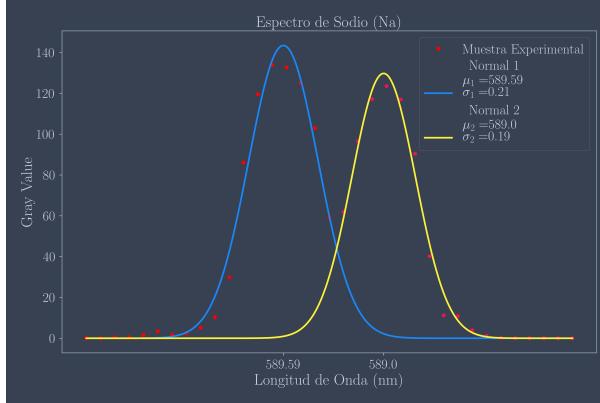


Fig. 10: Ajuste gaussiano realizado al espectro del doblete de sodio.

Se utilizó la base de datos https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html para encontrar las longitudes de onda conocidas que tienen las líneas del doblete de 589.592424 nm y 588.995095 nm. Relacionando estos datos con las posiciones en pixeles de las medias μ_1 y μ_2 de las curvas, se obtuvo la ecuación que devuelve la longitud de onda de los picos en función de su posición en el eje horizontal de las gráficas dada

por $y(x) = (-0.085 \text{ nm}/\text{px}) * x + 600.22 \text{ nm}$. Usando esa relación, pudieron obtenerse las longitudes de onda de los picos de los espectros obtenidos para las fuentes de helio, hidrógeno y mercurio (fig. 11, ?? y 15). Para el caso del hidrógeno se obtuvo una gran cantidad de ruido en el espectro de intensidades obtenido con ImageJ, pues se puede notar que hay líneas que según el espectro de emisión, no deberían aparecer.

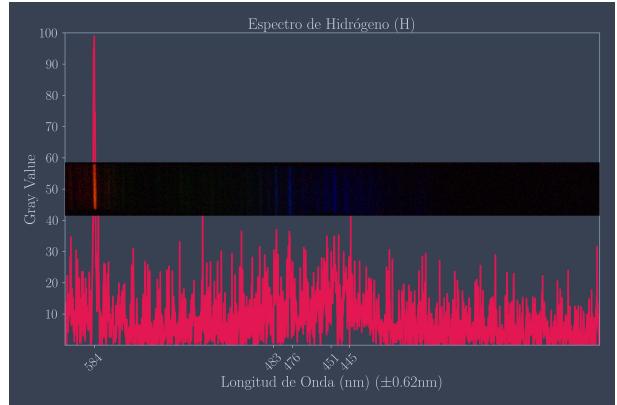


Fig. 11: Espectro de emisión de hidrógeno obtenido con el círculo de Rowland (fotografía) y gráfico de intensidades relativas de ImageJ.

Haciendo las comparaciones entre los picos obtenidos para el hidrógeno y lo presentado en la base de datos de NIST, se tiene la siguiente tabla donde puede notarse que solo dos longitudes de onda tienen errores aceptables:

Hidrogeno (H)		
$\lambda \text{ nm}(\pm 0.62)$	NIST(Observed Wavelength Vac (nm))	Diferencia (%)
445	434.0472	-2.5234122
451		
476		
483	486.129	0.64365631
584	656.279	11.0134562

Fig. 12: Comparación entre los valores observados y los reportados en la base de datos NIST del espectro de hidrógeno.

La longitud de onda encontrada de 584 nm tiene un error de más del 10% y para las de 451 y 476 nm ni siquiera se encontró algún pico cercano. Por otro lado, para el espectro del helio (fig. 13), los espectros se aprecian con menos ruido.

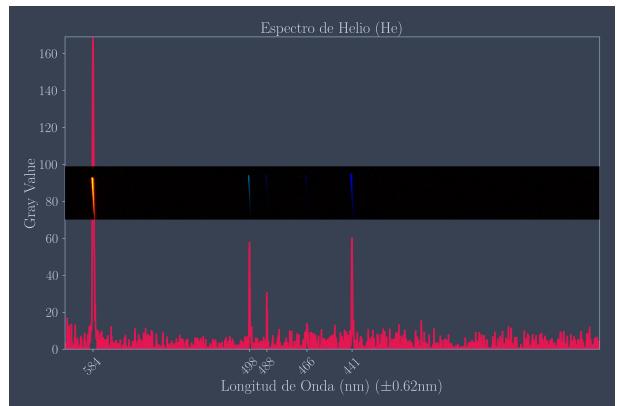


Fig. 13: Espectro de emisión de helio obtenido con el círculo de Rowland (fotografía) y gráfico de intensidades relativas de ImageJ.

Haciendo las comparaciones con NIST, las longitudes de onda tienen errores menores al 2%, lo que los hace aceptables.

Helio (He)		
$\lambda \text{ nm}(\pm 0.62)$	NIST(Observed Wavelength Vac (nm))	Diferencia (%)
441	447.14802	1.37494067
466	471.31457	1.12760571
488	492.19313	0.85192778
498	501.56783	0.71133549
584	587.5621	0.60625081

Fig. 14: Comparación entre los valores observados y los reportados en la base de datos NIST del espectro de helio.

Resultados con poco ruido también se encontraron para el espectro de Mercurio, donde las intensidades obtenidas con el software son congruentes con la imagen experimental del espectro.

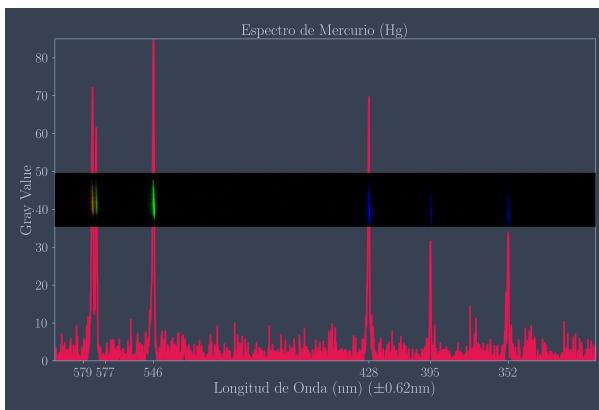


Fig. 15: Espectro de emisión de mercurio obtenido con el círculo de Rowland (fotografía) y gráfico de intensidades relativas de ImageJ.

De nuevo, al hacer las comparaciones, se encuentra que las longitudes de onda coinciden con los picos experimentales de NIST, todos con errores menores al 4%:

Mercurio (Hg)		
$\lambda \text{ nm}(\pm 0.62)$	NIST(Observed Wavelength Vac (nm))	Diferencia (%)
352	365.0158	3.56581825
395	404.6565	2.38634496
428	435.83363	1.79738998
546	546.075	0.01373438
577	576.961	-0.00675956
579	579.067	0.01157034

Fig. 16: Comparación entre los valores observados y los reportados en la base de datos NIST del espectro de mercurio.

Espectroscopio Casero

En el espectroscopio casero elaborado se utilizó un cd room, cuya superficie dispone de más de 600 surcos,¹¹ como red de difracción. Apuntando al cielo, se obtuvo un espectro continuo usando como fuente la luz del día. En realidad, se esperaría de la luz solar un espectro con líneas oscuras, un espectro de absorción producido

por el hidrógeno de la atmósfera solar. Estas no se pueden observar, pero esto podría estar relacionado con que la luz captada era indirecta.



Fig. 17: Espectro de luz solar indirecta.

Por el contrario, se obtuvo un espectro no continuo al usar como fuente una lámpara de descarga de decoración de interiores. Esto es congruente con los espectros obtenidos con el círculo de Rowland ya que las fuentes son del mismo tipo. Al excitarse los electrones debido al voltaje aplicado, ocurren las transiciones de estado permitidas junto con sus respectivas emisiones.



Fig. 18: Espectro de una lámpara de descarga de decoración de interiores.

Las fuentes de tipo LED tienen la particularidad de limitar las longitudes de onda que emiten, por lo que solo se observan de un solo color y lo mismo ocurre con su espectro:

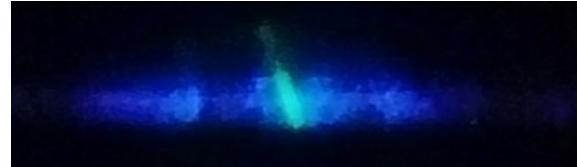


Fig. 19: Espectro de una fuente de luz LED.

4 Discusiones

Si se hace zoom a los picos de los espectros obtenidos de H, He y Hg se puede notar que los datos, al igual que con el sodio, tienden a seguir distribuciones parecidas a una normal. Esto se atribuye al ensanchamiento Doppler, que es el que fija el límite de resolución en el visible y el ultravioleta. Con el movimiento térmico de los átomos, aquellos que viajan hacia el detector con una velocidad v , tendrán frecuencias de transición que difieren de las de los átomos en reposo debido al efecto Doppler la luz. Esta distribución de velocidades se puede encontrar a partir de la distribución de Boltzmann.,⁹ resultando en un rango de longitudes de onda dado por:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = 2\sqrt{2\ln 2} \frac{kT}{m_0c^2} \quad (7)$$

Vemos de la expresión anterior que el ancho de las líneas está directamente relacionado con la temperatura del gas, y así a mayor temperatura, se esperaría líneas más anchas y con menor nitidez. En este sentido, si se toma $\Delta\lambda$ como la incertidumbre o el ancho de las gaussianas y λ_0 como la media, se podría obtener información sobre la cantidad kT/m_0c^2 , que está relacionada con la energía térmica de las fuentes.

Otra razón de ensanchamiento, que en este caso se ve rebasada por el ensanchamiento Doppler, es el ensanchamiento natural, el cual tiene que ver con el principio de incertidumbre de Heisenberg, relacionando el tiempo de vida de un estado excitado con la incertidumbre de su energía. A menor tiempo de vida, habrá una gran incertidumbre en la energía. Inversamente, a mayor tiempo de vida, menor la incertidumbre en la energía.¹⁰

También debe recordarse que por tratarse del mundo cuántico, los fenómenos están sujetos a probabilidades. Aún si para cada elemento hay cierto número de transiciones permitidas, no todas tienen la misma probabilidad de ocurrir. Esto deriva en que las transiciones más probables ocurran un mayor número de veces, y en que las respectivas líneas se vean con mayor intensidad.

Sobre las longitudes de onda medidas, se tiene que para el helio y mercurio los datos son aceptables. Esto no ocurrió para el hidrógeno. Por un lado, se hizo notar que las intensidades relativas en este caso muestran ruido y señales que no son congruentes con la fotografía del espectro. Sin embargo, se encuentra un problema más importante al que se puede asociar los errores. Comparando el espectro obtenido de hidrógeno (fig. 11) con el espectro experimental mostrado en⁷ (fig. 20) y con la fig.20, se observa que no hay ningún parecido, pues siendo hidrógeno se esperaría observar las líneas correspondientes a las series de Balmer. Esto y el hecho de que los otros dos espectros si concuerdan con lo esperado, permiten inferir que las dificultades ocurrieron en la realización del experimento. Se puede pensar, puesto que aparecieron líneas que no deberían aparecer, y por el contrario, no aparecieron líneas que si deberían, que la lámpara, o contiene una muestra diferente a hidrógeno, o contiene este pero con una gran cantidad de impurezas. Esta segunda opción puede estar relacionada con una tercera opción, en la que el deterioro de la lámpara ha provocado la contaminación de la muestra y así, posiblemente ciertas líneas aparezcan pero con una intensidad insignificante.

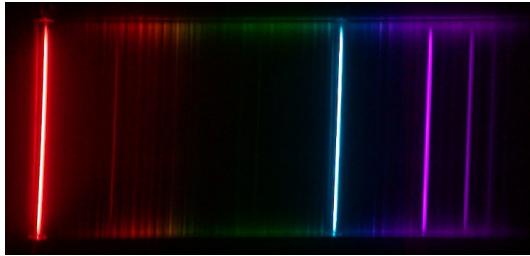


Fig. 20: Líneas de Balmer del espectro de Hidrógeno. Tomado de [7].

Los resultados obtenidos con el arreglo casero tienen sentido cualitativamente para el LED y las lámparas de decoración de interiores, pues son espectros de emisión de lámparas de descarga. Para el caso del espectro solar se hace notar que no se observan las líneas oscuras características del espectro de emisión del hidrógeno, sino que se ve todo el espectro continuo. Se esperaba poder observar la falta de las 4 líneas correspondientes a las series de Balmer (21), que son las mismas que absorbe el hidrógeno en la atmósfera solar.⁸ Esto se puede asociar a que no se observó directamente al Sol, sino a la luz ya dispersada en la atmósfera, razón que pudo haber modificado el espectro finalmente observado.

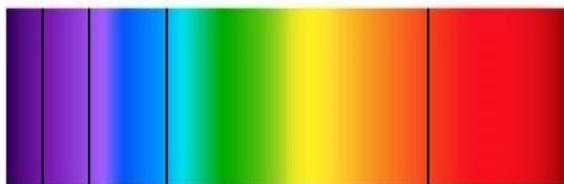


Fig. 21: Espectro de emisión del hidrógeno. Recuperado de [8].

5 Conclusiones

Las longitudes de onda resultantes de los espectros obtenidos por difracción con el círculo de Rowland fueron congruentes con los resultados reportados en la base de datos de NIST para las fuentes de luz de Helio y el Mercurio, con errores menores al 4%. Esto no ocurrió para el caso del hidrógeno, pues numéricamente, el espectro no coincide con lo reportado en NIST y cualitativamente, la fotografía del espectro se observa muy diferente a la de otro espectro de hidrógeno experimental en el que sí se observan las líneas de Balmer. Esto permite asociar el error a que el contenido de la lámpara estaba contaminado o contenía un gas diferente a hidrógeno.

También se observaron los espectros de tres distintas fuentes de luz con un espectroscopio casero, una lámpara de descarga, un LED y la luz del día. Para el caso de la lámpara, el espectro observado no es continuo. Esto se esperaba ya que esas lámparas son de descarga y deben producir espectros de emisión no continuos al contener algún gas particular, aunque se ignora cual sea este. En el caso del LED se observó una sola línea y un solo color, azul, asociando esto a que en este tipo de fuentes se limita el intervalo de longitudes de onda que pueden emitir. Finalmente, para las observaciones con luz natural no se obtuvo un espectro de emisión con las líneas oscuras asociadas a la serie de Balmer, sino un espectro aparentemente continuo lo cual se puede entender dado que no se obtuvo con luz solar directa. ☀

Referencias

- [1] Tipler P. and Llewellyn R. (2012) *Modern Physics*, NY, USA: W. H. Freeman and Company New York
- [2] Wikipedia *Historia de la Espectroscopía*, https://es.wikipedia.org/wiki/Historia_de_la_espectroscopia
- [3] Westfall, R. S., (1993) *Newton: Una Vida* Cambridge University Press
- [4] Wikipedia *Espectroscopía: La interacción de la Luz y la Materia*, <https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/electronic-structure-of-atoms-ap/bohr-model-hydrogen-ap/a/spectroscopy-interaction-of-light-and-matter>
- [5] Wikipedia *Difraccion - Ley de Bragg* https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg
- [6] Castellano G. (2009) *Espectroscopía*, <https://www.famaf.unc.edu.ar/~gcas/esp2/clases/node64.html>
- [7] Cuaderno de Cultura Científica *Las Líneas de Balmer*, <https://culturacientifica.com/2019/08/20/las-lineas-de-balmer/>
- [8] Blog del Instituto de Matemáticas de la Universidad de Sevilla *Las matemáticas y la estructura atómica II: un danés en la corte del Rey Arturo* <https://institucional.us.es/blogimus/2020/06/las-matematicas-y-la-estructura-atomica-ii-un-danes-en-la-la-corte-del-rey-arturo/>
- [9] Hyperphysics *Líneas Espectrales* <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Atomic/broaden.html>
- [10] Wikipedia, *Spectral Line*, https://en.wikipedia.org/wiki/Spectral_line
- [11] Monografías, *El CD y DVD como Red de Difracción* <https://www.monografias.com/docs/El-Cd-Y-Dvd-Como-Red-De-PKMXCQZMY>