ESPECTROSCOPÍA

Federico Dos Reis; Alfredo Daniel Sánchez

3 de mayo de 2011

Resumen

El objetivo de esta experiencia fue estudiar el espectro de emisión y absorción de diversas lámparas incandescentes. A partir del el espectro observado en cada lámpara se pudo calibrar un monocromador que fue empleado a lo largo del experimento. Además se determinó la constante de Rydberg a partir del espectro de una lámpara de hidrogeno. Dicho valor fue de $R = (109751 \pm 170) \text{ cm}^{-1}$. Por otro lado se midió el espectro de una lámpara de sodio con el propósito de estudiar el efecto de la carga nuclear efectiva.

1. Introducción

Antes de describir el experimento es conveniente dar una reseña teórica de la espectroscopia. Según el modelo atómico de Bohr, los diferentes átomos emiten o absorben energía en frecuencias bien definidas. Un electrón solo emite o absorbe energía en transiciones de una órbita permitida a otra. En dicha transición emite o absorbe un fotón cuya energía es la diferencia de energía entre ambos niveles. Este fotón, según la ley de Planck tiene una energía:

$$E_{\gamma} = h\nu = E_{n_i} - E_{n_f} \tag{1}$$

donde n_i identifica la órbita inicial y n_f la final, y ν es la frecuencia. Cada energía E_n está identificada por:

$$E_n = -\frac{k^2 m Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}$$
 (2)

donde k es la constante eléctrica, m la masa del electrón, Z el número atómico del átomo en cuestión y \hbar la constante de Planck. Entonces, tenemos que (1) queda:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k^2 m Z^2 e^4}{2h c n^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$
(3)

Ésta última expresión fue muy bien recibida porque explicaba teóricamente la formula fenomenológica hallada antes por Balmer para describir las líneas observadas desde finales del siglo XIX en la desexcitación del Hidrógeno, que venían dadas por:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \tag{4}$$

Con $n = 3, 4, 5, \ldots$, y donde R es la constante de Rydberg para el hidrógeno. Como vemos, la expresión teórica para el caso $n_f = 2$, es la expresión predicha por Balmer^[1]. El valor medido experimentalmente de la constante de Rydberg (10973731,568527±0,000073) m^{-1} ^[2].

En la figura 1 pue de verse un esquema de las lineas del espectro del hidrógeno.



Figura 1 - Espectro teórico para el hidrógeno.

El otro objetivo de la experiencia fue la determinación de la carga nuclear efectiva para el átomo de sodio. Se entiende como carga nuclear efectiva a la carga positiva neta que siente un electrón de un átomo con muchos electrones. El término "efectiva" se usa porque el efecto pantalla o *shielding effect* de los electrones más cercanos al núcleo evita que los electrones en orbitales superiores experimenten la carga nuclear completa. La carga nuclear efectiva es una medida del promedio de la carga nuclear que "sienten" los electrones externos en diversos orbitales, considerando las repulsiones interelectrónicas y su capacidad de penetración. En este modelo pueden reescribirse la serie de Rydberg como las series Sharp, Principal y Diffuse^[3].

2. Descripción experimental

Para la adquisición de los espectros de emisión de distintos gases se utilizó un monocromador Jarrell-Ash, MonoSpec 27 de red de 600 líneas/mm. A la salida del mismo se montó un fotomultiplicador (PMT) Hamamatsu modelo 1P28 alimentado por una fuente de alta tensión (continua), que regula la sensibilidad del mismo; a más tensión mejor resolución (pero al mismo tiempo satura a menor intensidad de luz). El mismo tiene una respuesta espectral no lineal. En la figura 2 se detalla la configuración experimental.



Figura 2 - Dispositivo experimental. A la entrada del monocromador se coloca una fuente de luz. Cuando se utilizó láser se le colocaron atenuadores y lentes divergentes para evitar dañar al fotomultiplicador. El motor paso a paso es alimentado por una fuente de tensión con regulación de corriente y es controlado desde la computadora.

La perilla del monocromador que rota la red de difracción fue accionada mediante un motor paso a paso controlado desde la computadora. Al mismo tiempo, con el fotomultiplicador se registró, para cada paso del motor, una tensión que está en una relación no lineal con la intensidad de la luz en la salida del monocromador. El programa de computadora (programado en LabView) permitió obtener esta tensión en función de la longitud de onda del monocromador (sabiendo cuánto mueve a la red cada paso del motor). Para cada "muestra" se realizó un barrido en longitud de onda a una tensión de entre 300 V y 1000 V en la alimentación del PMT, dependiendo de la sensibilidad que se requirió para cada una. Para calibrar el monocromador, se utilizaron: un láser de He-Ne que emite en 632, 8nm, un diodo láser de 670nm, un láser Nd-Yag "doblado" de 532nm, algunas líneas del espectro de emisión de una lámpara de Mercurio y otras líneas de una lámpara de Helio. Se obtuvo el espectro del hidrógeno y del sodio. Para la obtención de este último se realizó un barrido con una tensión del PMT a 300V para observar el pico principal y luego a 750V para ver más picos (saltando el principal para no dañar al PMT).

3. Resultados

Calibración

En la figura 3 se muestran los valores de los picos encontrados en el espectro de la lámpara de mercurio y para cada láser utilizado. Como puede apreciarse, se obtuvo una relación lineal con pendiente de $(0,997 \pm 0,008) nm$. La incertidumbre en la ordenada al origen de 4nm es un punto a discutir. Si bien es un valor que se estimó que se podría reducir, determinó un error en la longitud de onda de las mediciones realizadas. Esto puede deberse a que el valor de longitud del monocromador pudo no estar exactamente sincronizado con el valor de longitud de onda en la computadora (que realizaba un cálculo sobre cuánto se movía la longitud de onda en relación a cuántos pasos daba el motor). Si bien se mantuvo un control sobre esto, hubieron defasajes menores a 0,5nm. Al tener varios desfasajes en un mismo ajuste pudo haberse determinado el error en la ordenada al origen.



Figura 3 - Gráfico de los valores medidos para la calibración en función de los valores tabulados de la lámpara de mercurio y para cada láser utilizado.

Espectro del H y constante de Rydberg

En la figura 4 se puede observar el espectro obtenido para la lámpara de Hidrógeno. Como el PMT tiene una respuesta no lineal para las longitudes de onda barridas, la intensidad de los picos no es comparable entre sí. Se hallaron líneas que no corresponden al espectro del hidrógeno. Se supuso que podrían deberse a impurezas del gas.



Figura 4 - Espectro de la lámpara de hidrógeno. Valores de la tensión obtenida del PMT (con una alimentación de 900V) en función de la longitud de onda.



Figura 5 - Gráfico de λ^{-1} en función del segundo factor de (4) con $n_f = 2$ y para n = 3, 4, 5 y 6. La pendiente del ajuste es la constante de Rydberg para el hidrógeno en unidades de nm^{-1} .

A partir de la identificación estos picos pudo determinarse, mediante la serie de Balmer descripta en (4), la constante de Rydberg. Realizando un ajuste lineal se obtuvo la constante de Rydberg para el hidrógeno $R = (109751 \pm 170)cm^{-1}$. En la figura 5 se muestra el ajuste lineal efectuado.

Carga nuclear esfectiva para el átomo de sodio

Seguidamente se estudió el espectro obtenido por una lámpara de sodio. El objetivo fue determinar la carga nuclear efectiva para este átomo. En la figura 6 se muestran las mediciones en cuestión donde se hizo hincapié en remarcar los números de onda correspondientes a los picos observados.



Figura 6 - Espectro del sodio obtenido con 760 V de alimentación al PMT. Se pueden observar distintas líneas, marcadas en rojo. El pico principal, saturado en esta imagen está entre los 16000 y 18000 cm⁻¹. Al mismo tiempo, entre los 23912 y 25705 cm⁻¹ se observa una campana. La misma puede deberse a que entre esos números de onda se superponen distintas líneas del espectro ya que entre esos valores está el límite de las series Sharp y Diffuse cuando $n \to \infty$ que es: $T_{3p} = R(Z_{3p}^*)/3^2$.

Se relacionaron las líneas espectrales halladas con las líneas espectrales utilizadas en el trabajo de Sala, Araki y Noda^[3]. Y se atribuyeron los números cuánticos mediante esta relación.

Las ecuación de la serie Diffuse puede ser escrita como:

$$\nu_p = A - Bx$$

donde $x = n^{-2}$ y $B = R(Z_{3p}^*)^2$. El valor de Z_{3p}^* se puede asumir como 1^[3]. Se obtuvieron mediante un ajuste lineal los valores de $R = (90700 \pm 8400)cm^{-1}$ y de $T_{3p} = (23890 \pm 240)cm^{-1}$. En la figura 7 se ve el ajuste lineal de los valores experimentales de los números de onda en la serie Diffuse.



Figura 7 - Gráfico de los números de onda obtenidos experimentalmente para la serie Diffuse como función de n^{-2} .

Los valores de Z_{ns}^* se pueden obtener sustituyendo los ν_s (los correspondientes a la serie Sharp) y los valores de n en la expresión $(Z_{ns}^*)^2 = (T_{3p} - \nu_s)n^2/R$ (usando los valores obtenidos con la Serie Diffuse). Para ello se volvieron a relacionar los ν_s con los utilizados en el trabajo citado^[3] para saber cuáles son los que corresponden a esta serie. En la figura 8 puede verse un ajuste lineal de los valores de Z_{ns}^* calculados mediante la serie espectral *Sharp* en función de n^{-2} . Los valores obtenidos del mismo dan en el orden de los obtenidos en el trabajo citado. El valor obtenido de la pendiente da aproximadamente el doble que en dicho trabajo y la ordenada al origen aproximadamente la mitad.



Figura 8 - Ajuste lineal de Z_{ns}^* , calculado con los valores espectrales de la serie Sharp, como función de n^{-2} .

4. Conclusiones

Se pudo calibrar el monocromador y se obtuvo una incerteza en la longitud de onda que se podría reducir con un mayor cuidado con la sincronización de los valores del monocromador y los de la computadora. A partir de esto pudo realizarse un estudio de los espectros de diversas lámparas. En particular se estudió el espectro de la lámpara de hidrógeno con el que se obtuvo la constante de Rydberg, la cual dio un valor que concuerda con los valores tabulados. También se intentaron reproducir los cálculos del trabajo citado en ^[3]. No se pudo concretar el trabajo en su totalidad.

Referencias

[1] Robert M. Eisberg, Fundamentos de física moderna, Cap. 5, (1997).

 $\label{eq:linear} [2] \ http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?ryd.$

[3] O. Sala,* K. Araki, and L. K. Noda. A Procedure to Obtain the Effective Nuclear Charge from the Atomic Spectrum of Sodium; J. Chem. Educ. 1999, Vol. 76 No. 9, P. 1269.