

I

LOS POTENCIALES DE EXCITACIÓN DEL ÁTOMO DE MERCURIO

POR EL DOCTOR RAMÓN G. LOYARTE

Director del Instituto de física; profesor de Física general, Física matemática
y Trabajos de investigación en física

RESUMÉ

Les potentiels d'excitation de l'atome de mercure. — On a déterminé potentiels d'excitation de l'atome de mercure au delà du potentiel normal de ionization. On démontre que plusieurs de ces potentiels, de même que les cinq potentiels de la table définitive de Franck et Einsporn, auxquels ne correspondent pas lignes optiques ni terme de série, et que trois potentiels des mesures que ces mêmes investigateurs ont pratiqué à la pression de six millimètres, on les obtient en additionnant aux potentiels que correspondent à la série normale du mercure le potentiel 1,4 ou ses multiples.

On établi que l'expérience seulement pourra décider si ses potentiels appartiennent au mercure (série anormale) ou à une substance étrange que, d'une manière imprevue, se trouverait par hasard dans le tuyau.

LOS POTENCIALES DE EXCITACIÓN DEL ÁTOMO DE MERCURIO

La determinación de los potenciales de excitación y de ionización del átomo del mercurio por el método del choque con electrones ha sido objeto de numerosas investigaciones, a partir de los trabajos de Franck y Hertz ⁽¹⁾ del año 1914. De entre todas ellas se destaca la de Franck y Einsporn ⁽²⁾, llevada a cabo con el propósito de evidenciar, mediante el método eléctrico, que, como lo exige la teoría de Bohr, lo que vale para el primero y último término de una serie vale también para los demás. Si así es, habiéndose hecho ostensible los potenciales críticos que corresponden a la primera línea de la serie 1S — 1P₂ ($\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$) cuyo valor es 4,9, a la primera línea de la serie principal de líneas simples 1S — 1P ($\lambda = 1849 \text{ \AA}$), cuyo valor es 6,7, y al del término límite de las dos series precedentes : 1S ($\lambda = 1188 \text{ \AA}$), que es el potencial de ionización, de valor 10,4 volts, era de esperar que se revelasen también los potenciales correspondientes a los términos restantes. Los resultados obtenidos por Franck y Einsporn ratificaron ese pensamiento.

Las medidas de esos investigadores, cuya exactitud es muy grande, fueron realizadas por el método fotoeléctrico con un dispositivo compuesto por un filamento, dos redes y una placa. En ese método cada vez que los electrones excitan, por choque, a las moléculas, y éstas emiten una línea, aumenta bruscamente la emisión de electrones de la placa, apareciendo una quebradura en la curva que representa la corriente a través del galvanómetro en función de la diferencia de potencial entre el filamento y la primer red.

⁽¹⁾ FRANCK Y HERTZ, *Ionisierungsspannung des Hg Dampfes*, *Verh. d. D. Phy., Ges.*, 16, 457, 1914; *Erregung der Resonanzlinie durch Elektronenstöße*, *Verh. d. D. Phy., Ges.*, 16, 512, 1914.

⁽²⁾ J. FRANCK Y E. EINSPORN, *Ueber die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes*. *Z. für Phy.*, 2, 18, 1920. Véase también ; LEON BLOCH, *Ionisation et Resonance de Gaz et des Vapeurs* (tomo de las *Recueil de Conférences-Rapports*), página 72, 1925; FOOTE AND MOHLER, *Origin of Spectra*, página 137, 1922; y K. T. COMPTON Y F. MOHLER, *Ionisierungs und Anregungsspannungen* (versión alemana de R. Suhrmann, de 1925) página 13.

1 Número de la línea	2 Voltaje observado	3 Discontinuidad
1	4,68	Intensa a todas las presiones
2	4,9	Muy intensa, especialmente a altas presiones
3	5,32	Débil a todas las presiones
4	5,47	Intensa solamente a presiones medias
5	5,76	Intensa a todas las presiones
6	6,04	Débil a todas las presiones
7	6,30	Débil a todas las presiones
8	6,73	Intensidad media a todas las presiones
9	7,12	Intensa a presiones altas; débil a presiones bajas
10	7,46	Intensidad media a todas las presiones
11	7,73	Intensidad media a todas las presiones
12	8,35	Débil a todas las presiones
13	8,64	Débil a todas las presiones
14	8,86	Intensidad media a todas las presiones
15	9,37	Débil a todas las presiones
16	9,60	Débil a todas las presiones
17	9,79	Intensidad media a todas las presiones
18	10,38	Intensa a bajas presiones; débil a presiones altas

4 Longitud de onda	5 Número de ondas	6 Notación	7 Voltaje calculado a partir de la longitud de onda
2656,5	37643,3	$1S - 1p_3$	4,66
2537	29410,4	$1S - 1p_2$	4,86
2338 a 2313	—	—	5,3
2271	44041	$1S - 1p_1$	5,43
2150	46534	$1p_3$	5,73
?	?	?	?
?	?	?	?
1849,6	54064	$1S - 1P$	6,67
?	?	?	?
?	?	?	?
1604	62347	$1S - 1s$	7,69
?	?	?	?
1436	69658	$1S - 2p_2$	8,58
1403	71291	$1S - 2P$	8,79
1400	71393	$1S - 2d'$	8,81
2656, 2656	37643	$1S - 1p_3$	$4,66 + 4,66 = 9,32$
1308	76463	$1S - 3p_2$	9,44
2556	37643	$1S - 1p_3$	} $4,66 + 4,86 = 9,52$
2537	39413	$1S - 1p_2$	
2537, 2537	39413	$1S - 1p_2$	$4,86 + 4,86 = 9,72$
1269	78810	$1S - 3P$	9,73
1188	84177	$1S$	10,39

En la página precedente consignamos, lo que nos es indispensable, los resultados que de sus observaciones, dan, en una tabla, Franck y Einsporn. (Los autores han observado a presiones comprendidas entre 0,01 mm y 6 mm.)

Las columnas 4 y 5 contienen, respectivamente, las longitudes de onda y número de ondas de las líneas ópticas que deben corresponderles, la casi totalidad de ellas conocidas espectroscópicamente, y otras cuya correspondencia ha sido encontrada por la teoría de las series.

En el caso de cinco potenciales aparecen interrogantes en aquellos lugares, debido a que ni se conocen ópticamente las líneas ni han sido encontrados los términos de serie que deberían corresponderles. Lo primero no nos sorprende — aunque despierta dudas por el número de líneas — pues las líneas ultravioletas $1S - 1p_3$ ($\lambda = 2656 \text{ \AA}$) y $1S - 1p_1$ ($\lambda = 2270 \text{ \AA}$) no habían sido observadas espectroscópicamente, ni en emisión ni en absorción, habiéndolo sido, según leemos en la obra de Bloch citada, página 76, en el año 1923, la segunda, en la descarga condensada. Creemos que la explicación de eso puede darlo, quizá, tanto el principio de selección (*auswahlprinzip*) como el hecho de que la energía almacenada en un átomo excitado puede ser entregada a otro átomo por choque ⁽¹⁾, apareciendo en este último, en parte, en forma también de energía de excitación, o repartirse entre los átomos que chocan en forma de energía cinética, que es lo que debería ocurrir en este caso; pero nos llamó sobre manera la atención que no se encontrasen los términos de serie que le corresponderían. Nos formulamos, por eso, la siguiente pregunta: ¿no serán esos potenciales trasunto, tan solo, de otro potencial menor, ya del mercurio mismo, o de alguna otra substancia que existiese, en virtud de circunstancias imprevistas, dentro del tubo? Con este y otros pensamientos iniciamos la presente investigación.

El tubo usado por nosotros lleva una sola «red», formada en una placa de níquel mediante finas perforaciones de 0,5 milímetros en la región central y de 1 milímetro en el resto; fué doblada, figura 1, hasta formar un prisma de sección cuadrangular de 3 centímetros de la-

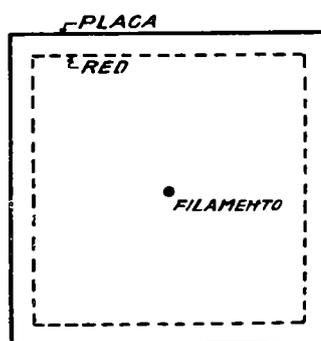


Fig. 1

⁽¹⁾ KLEIN Y ROSSELAND, *Ueber zusammenstöße zwischen atomen un freien Elektronen Z. für Phy.*, 4, 89, 1921; y G. CARIO Y J. FRANCK, *Ueber sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen, Z. für Phy.*, 17, 202, 1923.

do. A 2 milímetros de ella está la placa del mismo metal. La longitud de las piezas precedentes era de 9 centímetros. El filamento era un pequeño trocito del que llevan las lámparas de radiotelefonía de la compañía Western (que consiste en una fina cintilla de platino recubierto de óxidos de Bario y de Estroncio) en serie con un conductor que corría por el eje de figura de la placa y de la red. Los agujeros de 0,5 milímetros de ésta quedaban frente al filamento.

Si la red consiste en una placa de agujeros muy finos se logra que las líneas excitadas entre ella y el filamento envíen muy poca luz sobre la placa. En tal caso el efecto fotoeléctrico se produciría, de manera apreciable, cuando los electrones excitasen a los átomos entre la red y la pla-

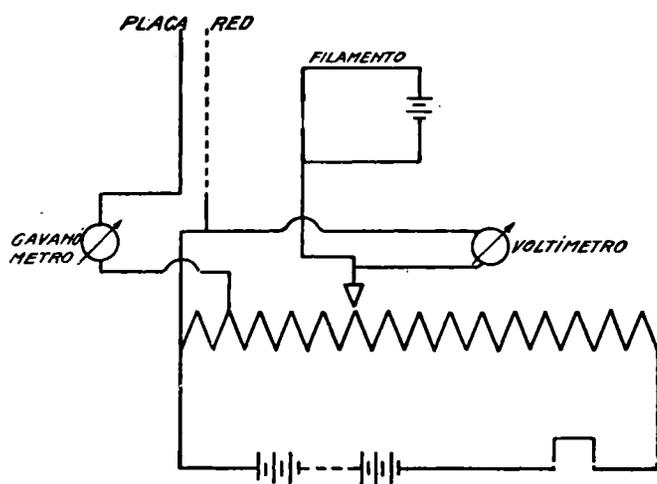


Fig. 2

ca. Si la diferencia de potencial entre éstas, que se opone al movimiento de los electrones, es menor que el potencial que se intenta hacer ostensible, las quebraduras que se observan en la curva que representa la corriente a través del galvanómetro, en función de la diferencia de potencial entre la red y el filamento, provienen no solo de que los electrones que excitan a los átomos pierden su energía cinética y no pueden remontar aquel campo contrario, sino también de los electrones que arranca de la placa la luz que emiten los átomos excitados. Si esta emisión es apreciable, los vértices de las quebraduras aparecen cuando la línea es excitada justamente debajo de la red; pues en tal momento disminuye considerablemente el efecto fotoeléctrico, vale decir, la pérdida de electricidad negativa de la placa. Así era posible investigar más allá del potencial de ionización, lo que era de particular interés para comprobar si aparecían potenciales que ratificasen hechos que descubrimos en el curso de la in-

vestigación en las propias medidas de Franck y Einsporn. Si la diferencia de potencial entre la red y la placa es suficientemente pequeña, los efectos de la ionización, cuando se llega al potencial correspondiente, no se hacen sentir mayormente y pueden hacerse ostensibles, mucho más allá de aquel punto, los potenciales que corresponden a la suma de otros potenciales críticos.

La figura 2 enseña, esquemáticamente, la instalación; el galvanómetro era un acorazado de Dubois Rubens y el voltímetro el modelo grande Standart de la Weston.

A continuación consignamos los datos numéricos de una de las medidas realizada a 30° C. :

Diferencia potencial entre la red y el filamento en volts.	Desviaciones del galvanómetro en milímetros	Diferencia potencial entre la red y el filamento en volts.	Desviaciones del galvanómetro en milímetros	Diferencia potencial entre la red y el filamento en volts.	Desviaciones del galvanómetro en milímetros
1,5	1,0	6,6	136,0	10,7	312,5
2,0	2,0	6,9	151,0	10,9	313,5
2,5	4,2	7,2	170,0	11,1	316,0
3,0	11,0	7,5	183,0	11,3	318,0
3,5	22,5	7,8	203,0	11,5	321,0
3,7	27,2	8,1	219,0	11,7	320,5
3,9	33,0	8,4	230,0	11,9	325,5
4,1	36,0	8,7	252,0	12,1	329,5
4,3	39,0	8,9	262,2	12,4	333,0
4,5	46,0	9,1	272,0	12,8	339,0
4,7	54,0	9,3	280,0	13,2	346,0
4,9	62,0	9,5	290,0	13,6	356,0
5,1	68,0	9,7	291,0	14,0	366,0
5,4	75,0	9,9	296,0	14,4	380,0
5,7	93,0	10,1	302,0	14,8	395,0
6,0	106,0	10,3	304,0		
6,3	121,0	10,5	308,5		

En las curvas figuras 3 y 3' están representados gráficamente. Corrigiendo todos los potenciales por el agregado de 0,44 volts, que es necesario sumar a 4,42 volts (véase la fig. 3) para obtener el potencial de excitación de la línea 2537 Å, como es de práctica, se eliminan los errores provenientes de la velocidad inicial de los electrones y de otras causas bien conocidas. Así se obtienen los siguientes potenciales :

1	4,86	7	11,44
2	5,79	8	11,74
3	8,89	9	12,19
4	9,74	10	13,09
5	10,30	11	13,69
6	10,88	12	14,44

Se pueden advertir también otras quebraduras en la primera parte de la curva (fig. 3) como, por ejemplo, en los lugares que corresponden a las proximidades de los potenciales 6,67 y 7,73. Como en esa región las

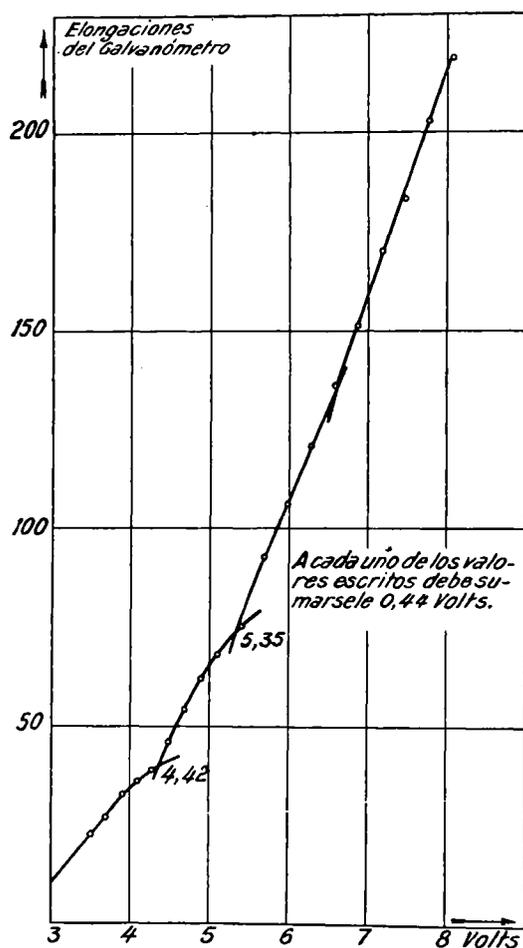


Fig. 3

observaciones están espaciadas, porque, como lo dijimos más arriba, nos interesaba la región de más allá, la curva no puede enseñar todas las particularidades de la corriente a través del galvanómetro. Sin embargo, contrasta el hecho de que no aparezcan con nítidas quebraduras los lu-

gares de diversos potenciales de valores comprendidos entre 5,76 y 8,86 y que las quebraduras sean tan notorias después del potencial 9,73. Este hecho, aparentemente trivial, lo creemos de importancia.

Hagamos ahora notorio que los cinco potenciales con interrogantes de la tabla de Franck y Einsporn, a los cuales no le corresponden líneas

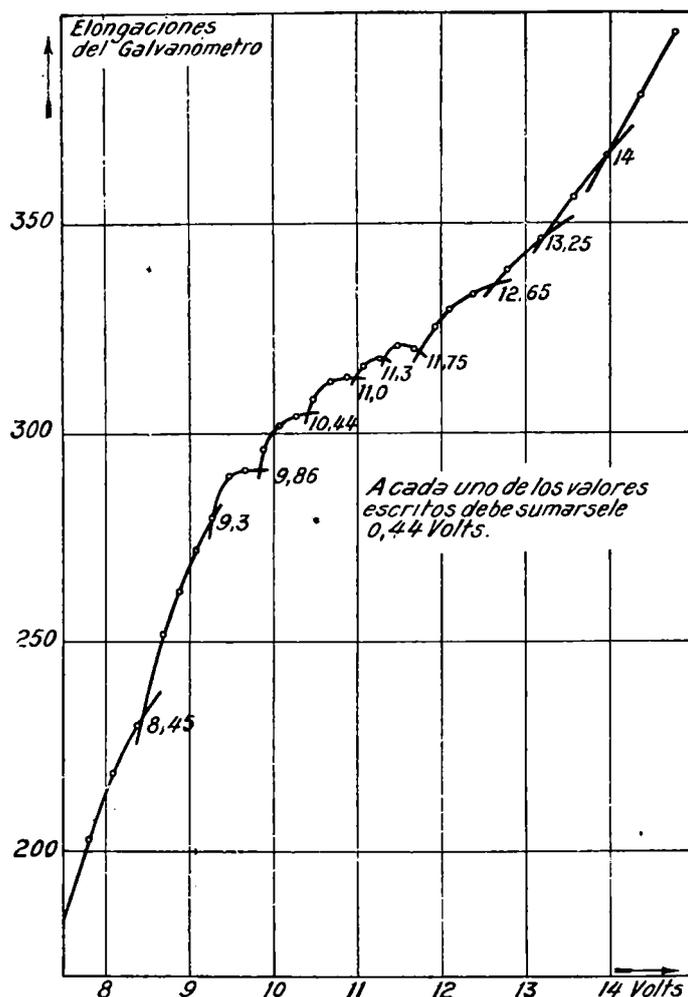


Fig. 3.

ópticas conocidas y a los cuales tampoco ha sido posible asignarle términos de las series, lo mismo que otros puntos, que parecen haber sido desechados por aquellos investigadores ⁽¹⁾ (alguno de los cuales apare-

⁽¹⁾ El informe que de su trabajo dan Franck y Einsporn en el *Z. für Phy.*, que ya citamos, es muy escueto. Allí dicen que en la *Dissertation* que publicará Einsporn, se consignarán muchos detalles relativos a la construcción del tubo, la experiencia sobre el choque de electrones con átomos de mercurio y a la discusión de los resultados. Pedimos, hace tres meses, tal disertación a la casa Hirzel de Leipzig, la cual acaba de informarnos que tal disertación no llegó a publicarse y de que sólo existe una copia en el Instituto de Gotinga.

cen en las observaciones a 50° C, y todos en las efectuadas a 158° C) y algunos de los puntos observados por nosotros se obtienen sumando a los potenciales, a los cuales les corresponde líneas ópticas conocidas o términos de serie, el potencial 1,4 o el doble, o el triple. Es decir que, según eso, o el mercurio ofrece un potencial de adición de ese valor ⁽¹⁾ o se hacía presente en el tubo otra substancia, que pudiera muy bien ser el Cesio, cuyo origen habría que buscar en el o los óxidos que recubre el filamento.

Comencemos, primeramente, por los cinco potenciales de la referencia, que en el cuadro siguiente figuran en la columna 1; en la 2 figuran las sumas de algunos de los potenciales, cuya existencia está plenamente justificada, con ese valor de 1,4.

1 Potencial de las observa- ciones de Franck y Einsporn	2 Valor de las sumas de los potenciales con 1,4 o sus múltiplos
6,04	$4,66 + 1,4 = 6,06$
6,30	$4,9 + 1,4 = 6,30$
7,12	$5,76 + 1,4 = 7,16$
7,46	$4,66 + 1,4 + 1,4 = 7,46$
8,35	$5,47 + 1,4 + 1,4 = 8,27$

Como lo hace notorio este cuadro, la concordancia numérica es perfecta; las diferencias son, en general, bastante inferiores al uno por ciento. Los potenciales-suma deben aparecer, además, en todos los casos; por lo menos cuando la adición del potencial 1,4 se verifica con los potenciales correspondientes a líneas intensas. Que eso sucede efectivamente lo evidencia el cuadro que sigue, en el cual figuran en la primera columna todos los potenciales que aparecen en la curva de las observaciones de Franck y Einsporn (ver fig. 4), correspondientes a la presión de 6 milímetros; en la segunda, aparecen otra vez los de la tabla definitiva que ellos dan, y en la tercera lo que podemos definir como el origen.

⁽¹⁾ Lo que significaría la existencia de una serie anormal.

1	2	3
4,68	4,68	Término de serie (la línea no ha sido observada).
4,9	4,9	Línea.
5,3	5,32	Línea.
5,47	5,47	Línea (observada ópticamente recién en el 1923).
5,70	5,76	Línea.
?6,06	?6,04	$4,66 + 1,4 = 6,06$.
?6,32	?6,30	$4,9 + 1,4 = 6,30$.
6,7	6,73	Línea y $5,3 + 1,4 = 6,7$.
?6,86	—	$5,47 + 1,4 = 6,87$.
?7,06	?7,12	$5,73 + 1,4 = 7,13$.
?7,43	?7,46	$4,66 + 2 \times 1,4 = 7,46$.
7,75	7,73	Línea y $4,9 + 2 \times 1,4 = 7,7$.
?8,12	—	$6,73 + 1,4 = 8,13$ y $5,3 + 2 \times 1,4 = 8,1$.
?8,35	?8,35	$5,47 + 2 \times 1,4 = 8,27$.
8,56	8,64	Línea y $5,73 + 2 \times 1,4 = 8,53$.
8,85	8,86	Línea y $4,66 + 3 \times 1,4 = 8,86$.
?9,21	—	$7,75 + 1,4 = 9,15$ y $4,9 + 3 \times 1,4 = 9,10$.
9,38	9,37	$4,68 + 4,68 = 9,36$ y $6,7 + 2 \times 1,4 = 9,5$ (débil).
9,61	9,60	Línea y $4,68 + 4,9 = 9,58$ y $7,75 + 2 \times 1,4 = 9,65$.
9,86	9,79	$4,9 + 4,9 = 9,8$ (fuerte) y $5,73 + 3 \times 1,4 = 9,93$ (muy débil).
	10,38	Línea y $8,89 + 1,4 = 10,29$.

Las constancias mismas del cuadro hacen enteramente superfluo todo comentario.

Pasemos ahora a los valores encontrados por nosotros : sobre los cuatro primeros nada hay que investigar ya que corresponden a líneas bien conocidas; los restantes se han escrito en la columna 1 del cuadro que sigue, en cuya columna 2 se encuentran las sumas de los potenciales que los producen.

En esta región, en algunos intervalos se suceden, poco espaciados, diversos potenciales de adición, de suerte que no cabe esperar las quebraduras correspondientes a todas las sumas de potenciales (1), ni, tampoco, gran precisión. Sin embargo, algunas de tales quebraduras son tan pronunciadas y otras distan lo suficiente de las sumas de los potenciales a los cuales corresponden líneas o término de serie que los potenciales que les corresponden son bastante exactos y se puede inferir de ellos, con certidumbre, la ratificación del hecho advertido por nosotros

(1) Es claro que las quebraduras correspondientes a sumas, uno de cuyos sumandos sea débil — y la intensidad depende mucho de la presión — no aparecerán o serán muy poco pronunciadas.

en los cinco potenciales de la tabla definitiva de Franck y Einsporn y en tres más de la curva de las observaciones de los mismos autores a la presión de 6 milímetros.

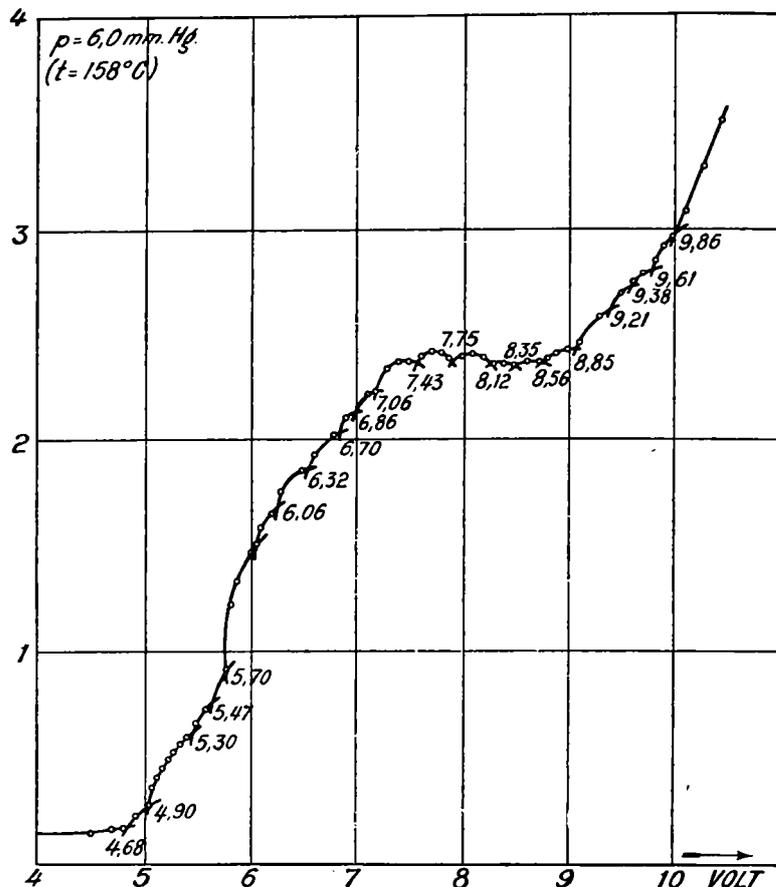


Fig. 4

1	2
Potenciales	Origen
10,3	1S y 8,89 + 1,4 = 10,29.
*10,88	4,68 + 4,68 + 1,4 = 10,76; 4,68 + 4,86 + 1,4 = 10,94.
11,44	5,73 + 5,73 = 11,46; 6,73 + 4,68 = 11,41.
*11,74	10,38 + 1,4 = 11,78; 8,89 + 2 × 1,4 = 11,69.
**12,19	5,47 + 6,73 = 12,20; 4,68 + 4,68 + 2 × 1,4 = 12,16; 4,86 + 4,68 + 2 × 1,4 = 12,34.
*13,09	10,3 + 2 × 1,4 = 13,1; 8,89 + 3 × 1,4 = 13,09.
13,69	8,89 + 4,68 = 13,57; 8,89 + 4,86 = 13,75.
14,44	7,73 + 6,73 = 14,46; 9,79 + 4,68 = 14,47.

En el precedente cuadro van señalados con asteriscos los potenciales cuya aparición sólo es explicable por adiciones de potenciales a los que corresponden líneas ópticas o término de serie con el potencial 1,4. El valor singularizado con dos asteriscos proviene de la superposición de tres sumas dentro de un pequeño intervalo, y en correspondencia con ello la quebradura (11,75, sin corrección, véase la curva) es muy pronunciada; idéntica cosa puede decirse de los tres siguientes.

¿CUÁL ES EL ORIGEN DEL POTENCIAL 1,4?

De lo que precede fluye, de una manera inequívoca, que los cinco potenciales de la tabla definitiva de Franck y Einsporn, lo mismo que otros tres de los medidos por esos investigadores a la presión de 6 milímetros, y varios de los observados por nosotros se obtienen sumando a los potenciales de la serie normal del mercurio el potencial 1,4.

La pregunta es ahora sobre cuál es el origen de ese potencial (o de esos potenciales); si pertenece al mercurio, o si es debido a alguna otra materia que por circunstancias imprevistas se encontraba dentro del tubo. No podríamos, por el momento, brindar pruebas irrefragables en favor de ninguna de estas dos suposiciones, lo que será objeto de nuevas pesquisas. Nos sorprende, sin embargo, que el valor coincida, con tanta exactitud, con el potencial del Cesio. Los potenciales de resonancia del vapor de este cuerpo son dos, muy próximos, cuyos valores figuran en el cuadro siguiente :

Elemento	1σ - 1π _{1,2}		Potencial de resonancia	
	ν en cm ⁻¹	λ.Å	Calculado	Observado
55 Cs	11732 11178	8521,1 8943,5	1,448 1,380	1,48

El valor medio de los dos valores teóricos es, pues, 1,41.

Al potencial 1,4 de las referencias corresponden las siguientes longitud de onda y número de ondas :

$$\lambda_s = \frac{c^2 h}{eV} = 8819\text{Å} = 0,8819\mu.$$

$$\nu = \frac{eV}{c^2 h} = 11346.$$

Esa coincidencia en conexión con el hecho de que no hemos observado hasta ahora, directamente, ese potencial 1,4, cuando la diferencia de potencial entre el filamento y la red tiene tal valor o el doble o el triple, etc. (tampoco aparece tal valor, está claro, en las medidas de Franck y Einsporn) mientras que se manifiesta, en forma bien clara y definida, en las sumas con los potenciales ya indicados, en cuyo caso la diferencia de potencial entre la red y el filamento es tal que la caída de 1,4 volts $\times 2$ 1,4 volts, etc., se realizan en una región muy vecina al filamento, dan pábulo a la sospecha de que ese potencial pudiese muy bien provenir de una substancia (que podría ser Cesio o un compuesto suyo) que apareciese como impureza en las sales que se utilizan para formar sobre el filamento óxido de bario y de estroncio, que se vaporizase del filamento; substancia que estaría solo en su proximidad en forma de vapor. Pero insistimos en que esto es apenas una sospecha y de que solo la experiencia podrá decidir cual es el origen de aquel potencial, asunto que ocupará nuestra actividad.

RAMÓN G. LOYARTE.

(Entregado a la secretaría de la Facultad el 18 de marzo de 1926; impreso en agosto de 1926.)