

III

POSIBLE SIGNIFICADO DEL POTENCIAL DE ADICIÓN 1,4 VOLTS EN EL ÁTOMO DE MERCURIO

POR LOS DOCTORES

ADOLFO T. WILLIAMS

Profesor suplente de Físicoquímica

y

RAMÓN G. LOYARTE

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

RESUMÉ

Possible signification du potentiel d'addition 1,4 volts dans l'atome de mercure. —

Les valeurs expérimentales de Franck, Einsporn et Loyarte conduisent ce dernier à établir qu'il existe de séries de potentiels qui diffèrent de 1,4 volts ou bien d'un de ses multiples. En appliquant le concept des constantes de déplacement nous avons classifié ces potentiels en séries spectrales et nous avons établi, comme niveau fondamentale du second spectre d'arc du Hg, la valeur $174940,1 \text{ cm}^{-1}$; son potentiel équivalent serait bien intéressant de l'établir expérimentalement. Un fait bien suggestif est que la relation entre les potentiels du second et du premier spectre d'arc du thalium est identique à celle qui correspond au Hg. On obtient pour le thalium $\frac{12,40}{6,04} = 2,05$ et pour le mercure $\frac{21,59}{10,39} = 2,07$.

POSIBLE SIGNIFICADO DEL POTENCIAL DE ADICIÓN 1,4 VOLTS

EN EL ÁTOMO DE MERCURIO

I

ANTECEDENTES

En un trabajo publicado en esta misma entrega por uno de nosotros ⁽¹⁾ sobre los potenciales de excitación del átomo de mercurio, se pone en evidencia que sumando a potenciales que corresponden a líneas ópticas o a términos de series conocidas, el potencial 1,4 o un múltiplo del mismo, se obtienen cifras que concuerdan, dentro del límite de los errores experimentales, con los potenciales determinados por Franck y Einsporn y por Loyarte.

El límite de precisión de las medidas es de $\pm 0,05$ volts, disminuyendo la precisión cuando se hallan los potenciales sumamente cercanos de otros.

La tabla I siguiente resume los potenciales observados, los potenciales calculados, los residuos O — C y el origen probable de las líneas; y nos muestra que existe, muy probablemente, una constante de corrimiento equivalente a 1,4 volts $\pm 0,05$. El valor de dicha constante es:

$$\Delta\nu = \frac{1,4 \pm 0,05 \times 10^5}{12,34} = 11345,2 \text{ cm}^{-1} \pm 405,1 \text{ cm}^{-1}.$$

⁽¹⁾ R. G. LOYARTE, *Estas Contribuciones*, 4, página 7, 1926.

TABLA I

V_a	V_c	O - C	Origen probable
6,04	$4,64 + 1,4 = 6,04$	0,00	$1S - 1p_3 + \Delta v$
7,46	$4,64 + 2 \times 1,4 = 7,44$	+0,02	$1S - 1p_3 + 2 \times \Delta v$
8,86	$4,64 + 3 \times 1,4 = 8,84$	+0,02	$1S - 1p_3 + 3 \times \Delta v; (1S - 2P)?$
10,38	$4,64 + 4 \times 1,4 = 10,24$	+0,14	$1S - 1p_3 + 4 \times \Delta v; (1S)?$
11,74	$4,64 + 5 \times 1,4 = 11,65$	+0,09	$1S - 1p_3 + 5 \times \Delta v$
13,09	$4,64 + 6 \times 1,4 = 13,04$	+0,05	$1S - 1p_3 + 6 \times \Delta v$
14,44	$4,64 + 7 \times 1,4 = 14,44$	0,00	$1S - 1p_3 + 7 \times \Delta v$
6,30	$4,86 + 1,4 = 6,26$	+0,04	$1S - 1p_3 + \Delta v$
7,73	$4,86 + 2 \times 1,4 = 7,66$	+0,07	$1S - 1p_3 + 2 \times \Delta v; (1S - 1S)?$
9,21	$4,86 + 3 \times 1,4 = 9,06$	+0,15	$1S - 1p_3 + 3 \times \Delta v$
6,86	$5,43 + 1,4 = 6,83$	+0,03	$1S - 1p_1 + \Delta v; (1S - 1P)?$
8,35	$5,43 + 2 \times 1,4 = 8,23$	+0,12	$1S - 1p_1 + 2 \times \Delta v$
9,60	$5,43 + 3 \times 1,4 = 9,63$	-0,03	$1S - 1p_1 + 3 \times \Delta v; (1S - 3p_2)?$
8,12	$6,67 + 1,4 = 8,07$	+0,05	$1S - 1P + \Delta v$
9,37	$6,67 + 2 \times 1,4 = 9,47$	-0,10	$1S - 1P + 2 \times \Delta v; (2 [1S - 1p_3])?$
10,88	$6,67 + 3 \times 1,4 = 10,87$	+0,01	$1S - 1P + 3 \times \Delta v$
12,19	$6,67 + 4 \times 1,4 = 12,27$	-0,08	$1S - 1P + 4 \times \Delta v$
13,69	$6,67 + 5 \times 1,4 = 13,67$	+0,02	$1S - 1P + 5 \times \Delta v$
7,12	$5,74 + 1,4 = 7,14$	-0,02	$1p_3 + \Delta v$
8,64	$5,74 + 2 \times 1,4 = 8,54$	+0,10	$1p_3 + 2 \times \Delta v; (1S - 2p_2)?$
9,79	$5,74 + 3 \times 1,4 = 9,94$	-0,15	$1p_3 + 3 \times \Delta v; (2 [1S - 1p_3])?$
11,44	$5,74 + 4 \times 1,4 = 11,34$	+0,10	$1p_3 + 4 \times \Delta v$

II

CÁLCULO DE LAS SERIES Y TABLAS NUMÉRICAS

Las regularidades encontradas por las medidas del choque electrónico pueden expresarse en frecuencias mediante las siguientes funciones :

$$v = [1S - x] + K(\Delta v) \quad (1)$$

o bien

$$v = [1S + K(\Delta v)] - x, \quad (2)$$

donde x puede ser $1p_1$, $1p_2$, $1p_3$ y $1P$ y $K = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ó 7 .

La expresión (1) no tiene significado físico, sólo representa valores numéricos calculables. La ecuación (2) nos llevaría a admitir 7 niveles energéticos de llegada, lo que no es plausible.

Análogos resultados numéricos se obtienen con la función siguiente :

$$v = [1S + 8(\Delta v)] - [x + (8 - T)(\Delta v)], \quad (3)$$

donde T varía de 1 a 7.

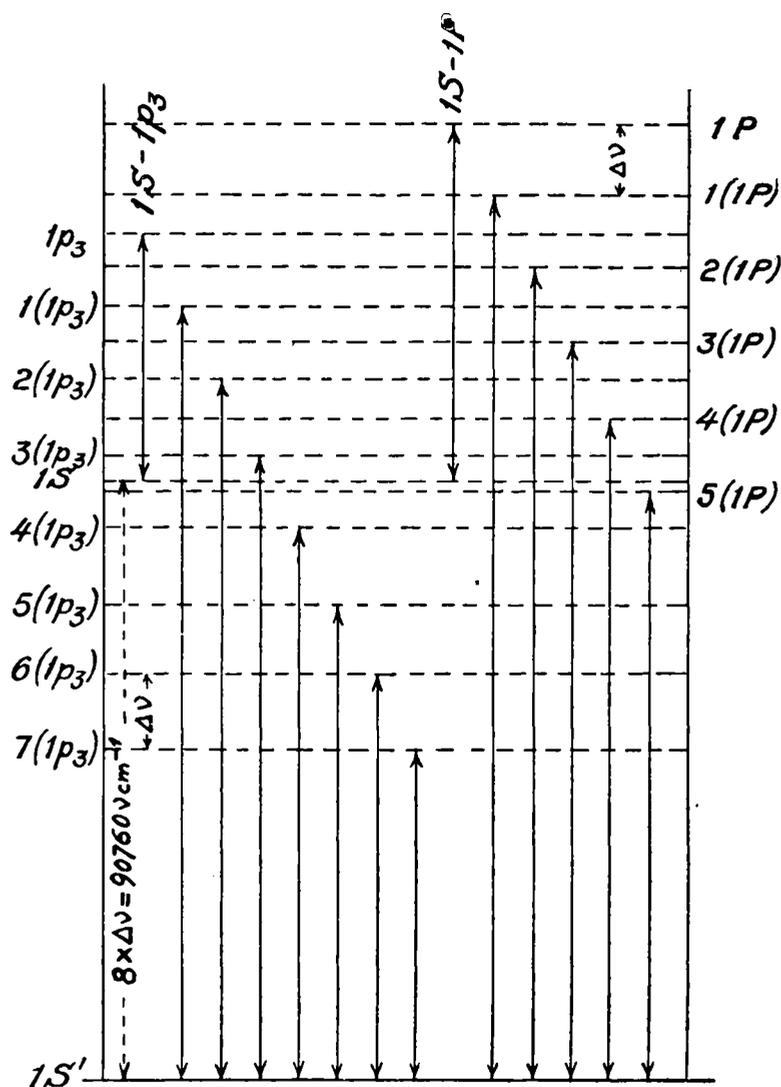


Fig. 1

La expresión (3) supone :

1° La existencia de un solo nivel de llegada :

$$[1S + 8(\Delta v)] = 174940,1 \text{ cm}^{-1} = 1S'; \quad (4)$$

2° La existencia de términos variables de la forma :

$$U(x) = x + (8 - T) \Delta v,$$

hecho que parece demostrado porque en las medidas de Franck y Einsporn y de uno de nosotros aparecen los términos $1p_3 + \Delta\nu$; $1p_3 + 2(\Delta\nu)$; $1p_3 + 3(\Delta\nu)$ y $1p_3 + 4(\Delta\nu)$.

La ecuación (3) permite clasificar los potenciales que figuran en la tabla I en los siguientes multipletes :

Septete

$$[1S + 8(\Delta\nu)] - [1p_3 + (8 - T)\Delta\nu] = 1S' - U(1p_3) \quad (5)$$

$$(8 - T) = U = 7, 6, 5, 4, 3, 2 \text{ y } 1.$$

Quintete

$$[1S + 8(\Delta\nu)] - [1P + (8 - T)\Delta\nu] = 1S' - U(1P) \quad (6)$$

$$U = 7, 6, 5, 4 \text{ y } 3.$$

Tripletes

$$[1S + 8(\Delta\nu)] - [1p_2 + (8 - T)\Delta\nu] = 1S' - U(1p_2) \quad (7)$$

$$[1S + 8(\Delta\nu)] - [1p_1 + (8 - T)\Delta\nu] = 1S' - U(1p_1) \quad (8)$$

$$U = 7, 6 \text{ y } 5.$$

La figura 1 representa los niveles del septete, de las líneas $1S' - 1(1P)$ a $1S' - S(1P)$ y de las líneas del espectro normal del arco : $1S - 1p_3$ y $1S - 1P$.

La siguiente tabla II resume los valores de los potenciales medidos transformados en frecuencias ⁽¹⁾ y en longitudes de onda y los de las mismas magnitudes calculadas de acuerdo con los términos de las series que figuran en las tablas de Fowler. También figuran los residuos O—C en $\Delta\nu$ y $\Delta\lambda$ y las posibles identificaciones con líneas ópticas ya conocidas.

⁽¹⁾ Dada la precisión de las medidas, hemos considerado inútil calcular las frecuencias en el vacío.

TABLA II

U	λ_o	λ_c	O — C	λ_o	λ_c	O — C	Origen
<i>Septete : 1S' — U (1P₃)</i>							
7	48946,5	48987,5	— 41,0	2043,04	2041,33	+ 1,71	
6	60453,8	65332,7	+ 121,1	1654,15	1657,47	— 3,22	1656,9 Ly. 3e ²
5	71799,0	71677,9	+ 121,1	1392,77	1395,13	— 2,36	1400,4 Ly. 2e
4	84116,6	83023,1	+ 1088,5	1188,82	1204,48	— 15,66	
3	95137,7	94368,3	+ 769,4	1051,10	1059,67	— 8,57	
2	106077,7	105713,5	+ 364,2	942,70	945,95	— 3,25	
1	117017,8	117058,7	— 40,9	854,57	854,27	+ 0,30	
<i>Quintete : 1S' — U (1P)</i>							
7	65802,2	65410,9	+ 391,3	1519,70	1528,79	— 9,09	1527,4 Ly. 5e
6	75931,9	76756,1	— 824,2	1316,96	1302,82	+ 14,14	1305,6 Ly. 3e ²
5	88168,5	88101,3	+ 67,2	1134,19	1135,05	— 0,86	
4	98784,4	99446,5	— 662,1	1012,30	1005,56	+ 6,74	
3	110940,0	110791,7	+ 148,3	901,38	902,59	— 1,21	
<i>Triplete : 1S' — U (1P₂)</i>							
7	51053,4	50754,8	+ 298,6	1958,74	1970,25	— 11,51	1972,6 Hand, e
6	62641,8	62100,0	+ 541,8	1596,37	1610,30	— 13,93	1611,9 Bloch, 1e
5	74635,3	73445,2	+ 1190,1	1339,84	1361,55	— 21,71	1361,0 Ly. 4e ⁽¹⁾
<i>Triplete : 1S' — U (1P₁)</i>							
7	55591,5	55385,4	+ 206,1	1798,83	1805,62	— 6,69	1798,7 Ly. 9e 1803,9 Ly. 3e
6	67666,1	66730,6	+ 935,0	1477,84	1498,56	— 20,72	1495,0 Ly. 3e
5	77795,7	78075,8	— 280,1	1285,41	1280,80	+ 4,61	1280,7 Ly. 4e

Las diferencias entre los valores observados y los calculados oscilan, salvo pocas excepciones, dentro de los límites establecidos. Los errores, considerados del punto de vista de los métodos ópticos, son enormes, pero no debemos olvidar que se trata de un método eléctrico y, además, que encontrándose casi todas las líneas en la región de Schumann las diferencias O — C aumentan enormemente cuando se traducen en U. A. Las coincidencias probables halladas pertenecen a las tablas de Lyman⁽²⁾ y a los resultados de Bloch⁽³⁾.

⁽¹⁾ Línea atribuida al Bario por Lyman.

⁽²⁾ THEODORE LYMAN, *The Spectroscopy of the extreme ultra-violet*, página 118.

⁽³⁾ *Tablès annuelles*, 5, página 462.

III

SIGNIFICADO FÍSICO DE LAS CONSTANTES DE CORRIMIENTO

Es cosa admitida en la teoría de las series espectrales, después de las investigaciones de Mohler y Ruark, Paschen, Zeeman y otros, que existen series anormales representables por la función clásica de Rydberg-Ritz más una constante, como es el caso de las ecuaciones (1) y (2). Los espectros así representables se llaman espectros de arco o de chispa de segunda especie y han sido encontrados en varios elementos (1).

Nos ocuparemos, con algún detenimiento, del caso del Talio que presenta un espectro de arco de segunda especie y que tiene características

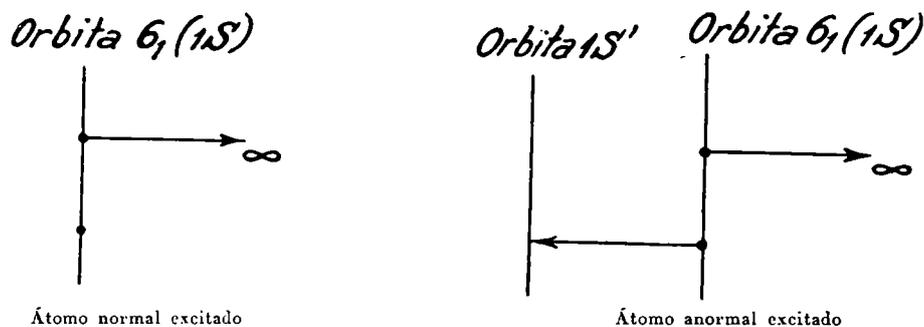


Fig. 2

semejantes a las series que presumimos existen en el Mercurio. Además el Talio es el elemento que está colocado inmediatamente después del Mercurio en la clasificación periódica.

El Talio tiene dos espectros de arco: el normal con un potencial de 6,04 volts y el anormal con un potencial de 12,40, siendo la relación de ambos 2,05. El potencial del espectro normal del arco en el Mercurio es 10,39; el correspondiente al espectro anormal sería 21,59 (véase fórmula 4) y la relación entre ambos 2,07; valor idéntico al encontrado para el Talio.

La explicación que se da para admitir la existencia de ambos espectros consiste en suponer, en el caso del Talio, que al ser excitado el átomo en lugar de saltar el electrón colocado en la órbita 6_2 , lo hace el colocado en la órbita 6_1 . En el caso del Mercurio esta hipótesis no es admisible

(1) LEON BLOCH, *Ionisation et Resonance des gaz et des vapeurs. Conférences Rapports* (2), 11 página 81.

porque no existen electrones en la órbita 6_2 ; habría que admitir, como en el caso de otros elementos, que se producen saltos de electrones entre las órbitas internas al mismo tiempo que el electrón de valencia es proyectado al infinito.

La figura 2 da cuenta de la posible configuración de las órbitas exteriores del átomo anormal en comparación con las correspondientes al normal, en el período de excitación del átomo de Mercurio.

Una confirmación de nuestra hipótesis consistiría en determinar experimentalmente por el choque electrónico la existencia del potencial $21,59$ del Mercurio.

La investigación espectroscópica de estas regularidades es difícil dada la región en que hay que trabajar y, además, porque parte de las líneas determinadas eléctricamente están en contradicción con el principio de selección de los cuantos internos de Sommerfeld, que parece no valer en el caso de la excitación por choque.

Sin embargo Hansen, Takamine y Werner ⁽¹⁾ en 1923 observaron, en la descarga condensada, la línea $1S - 1p_1 (\Delta j = 2)$; y más recientemente P. D. Foote, T. Takamine y R. L. Chenault ⁽²⁾ han confirmado ese resultado y han observado, además, que la línea $1S - 1p_3 (\Delta j = 0)$ también se halla presente, aunque con una intensidad debilísima y enmascarada por la línea fuerte del arco $1p_2 - 3D (\Delta j = 1)$. La intensidad óptima del tubo de descarga para la emisión de las líneas prohibidas es de $0,250$ amperes por centímetro cuadrado. La no validez del principio de selección de los cuantos internos se debe, en algunos casos, a campos magnéticos intensos y constantes, pero es probable que la variación rápida de los campos no homogéneos sea más efectiva. Tal es la conclusión a que llegan Foote, Takamine y Chenault, quienes piensan que el asunto es merecedor de más amplias investigaciones.

La circunstancia de existir potenciales que coinciden con el duplo de los correspondientes a líneas ópticas perfectamente definidas, no quita valor a nuestra hipótesis porque no ocurre en todos los casos y, además, porque el método del choque electrónico no permite separar radiaciones cuyos potenciales difieran en $< 0,05$ y en algunos casos $0,10$.

⁽¹⁾ LEON BLOCH, Obra citada, página 76.

⁽²⁾ FOOTE, TAKAMINE Y CHENAULT, *Phys. Rev.*, **26**, página 165, 1925.

IV

CONCLUSIONES

1ª La hipótesis de la existencia de un espectro de arco de segunda especie del átomo de Mercurio es aceptable y no hay en su contra argumento fundamental alguno;

2ª La concordancia entre los datos referentes al Talio y al Mercurio está en apoyo de nuestra tesis;

3ª La determinación experimental del potencial 21,59 volts sería otra confirmación de nuestra manera de ver.

ADOLFO T. WILLIAMS. RAMÓN G. LOYARTE.

(Entregado a la secretaria de la Facultad el 5 de mayo de 1926; impreso en agosto de 1926.)