

# IX

## EL MECANISMO DE LA EMISIÓN DE LAS SERIES ESPECTRALES DE ADICIÓN

Por el doctor ADOLFO T. WILLIAMS  
Profesor suplente de Físico-química

## ABSTRACT

**The mechanism of emission of spectral summation series.** — The paper recently issued (*Contribución al estudio de las ciencias, serie matemáticofísica*, **3**, pág. 451, 1926) is complemented by analyzing the hypothesis just stated by W. M. Hicks (*Phil. Mag.* (7), **2**, pag. 194, 1926), according to which the process of emission of the lines of summation series should consist in the simultaneous neutralization of doubly ionized atoms; that is to say that two quantum jumps necessary to produce the neutralization of the atom, in stead of originating two monochromatic radiations, would originate only one, the frequency of which would be equal to the sum of the frequencies corresponding to each jump.

We consider that while this explanation, similar to that suggested by Russel and Saunders (*Astrophys. Journ.*, **61**, pág. 58, 1925) for the anomalous series in the spectra of alkaline earths, obviates the difficulty caused by the establishment of new terms for the summation series, on the other hand it presents these others: 1) The Russell-Saunders hypothesis only applies to atoms having two electrons in their most external orbit and therefore does not apply to the atoms of Li, Na, K, Rb, Cs, and Ag; 2) Said hypothesis is only considered valid in quantum jumps between the inner orbits; 3) The terms of the normal series of the arc would, in certain cases, belong to an ionized atom.

We also consider the objections made in a recent letter to us by professor W. M. Hicks, which only refer to the exactness of our numerical calculations and do not in any way apply to the physical significance of the summation series, which is the principal subject of our former paper.

Briefly we think that the hypothesis suggested by Hicks is not theoretically impossible.

# EL MECANISMO DE LA EMISIÓN DE LAS SERIES ESPECTRALES DE ADICIÓN

## § 1. EL MECANISMO DE LA EMISIÓN

En una memoria aparecida hace poco <sup>(1)</sup> demostramos que si bien era muy simple establecer una función que diera valores numéricos idénticos a los obtenidos por W. M. Hicks para sus series de adición, era imposible, en cambio, bajo el punto de vista físico, admitir la existencia de dichas series, a menos de atribuir a los átomos niveles energéticos totalmente distintos de los conocidos hasta ahora y establecer, además, nuevas reglas para la cuantificación de las órbitas.

Muy recientemente Hicks <sup>(2)</sup> ha establecido una explicación para el mecanismo de la emisión de sus series que si bien permite salvar algunas de las objeciones formuladas en nuestra anterior publicación, presenta, en cambio, otras que pondremos de manifiesto más adelante.

Los fundamentos de la explicación son los siguientes :

*a)* Afirma que la existencia de las líneas ligadas (*linked lines*) demuestra que la suposición de que todas las líneas espectrales sean debidas a la diferencia de dos términos es muy restrictiva, y que, por lo tanto, puede haber líneas cuyo origen sea diferente;

*b)* La conclusión anterior lo lleva a admitir que las líneas de adición son emitidas por átomos doblemente ionizados al ser neutralizados simultáneamente por la caída de los dos electrones desplazados, cada uno de los cuales llega a las órbitas que determinan, por su diferencia de frecuencias, las líneas de las series normales. Por el hecho de que los dos saltos cuantistas se pueden o deben producirse simultáneamente, establece que las frecuencias correspondientes a cada salto en lugar de dar

<sup>(1)</sup> A. T. WILLIAMS, Estas contribuciones (serie matemáticofísica) **3**, página 451, 1926.

<sup>(2)</sup> W. M. HICKS, *Phil. Mag.* (7), **2**, página 194, 1926.

origen a dos radiaciones monocromáticas se suman para emitir una sola radiación. Esta explicación es análoga a la sugerida por Russell y Saunders (1) para las series anormales del Calcio, Bario y Estroncio.

De acuerdo con este criterio analicemos el proceso de la emisión de la línea 1S + 1P.

Teniendo presente la hipótesis de Hicks habría que suponer que los electrones, en el período de excitación del átomo, serían desplazados al infinito, vale decir a un nivel de frecuencia nula.

Tendríamos, entonces, en el momento de la emisión :

$$1S + 1P = (1S - 0) + (1P - 0) \quad (1)$$

y para las líneas subsiguientes :

$$1S + 2P = (1S - 0) + (2P - 0), \quad (2)$$

$$1S + mP = (1S - 0) + (mP - 0);$$

siendo los niveles de llegada para uno de los electrones 1S y para el otro 1P, 2P, ..., mP.

Para  $m = \infty$ , expresando la función de Rydberg-Ritg en su forma completa, se tiene :

$$1S + mP = \frac{N}{\left(1 + \rho_1 + \frac{\alpha_1}{m^2}\right)^2} + \frac{N}{\left(m + \rho_2 + \frac{\alpha_2}{m^2}\right)^2} = 1S. \quad (3)$$

La figura 1 muestra la disposición de los niveles energéticos, de acuerdo con la reciente hipótesis de Hicks. También figura el esquema de los niveles establecido en nuestra memoria anterior, de acuerdo con la función :

$$\frac{N}{\left(1 + \rho_1 + \frac{\alpha_1}{m^2}\right)^2} - \left[ \frac{N}{\left(1 + \rho_1 + \frac{\alpha_1}{m^2}\right)^2} - \frac{N}{\left(m + \rho_2 + \frac{\alpha_2}{m^2}\right)^2} \right] = 0.7S - mP, \quad (4)$$

(1) H. N. RUSSELL y F. A. SAUNDERS. *Astrophysic Journ.*, **61**, página 38, 1925.

(2) Las expresiones 1S - 0, 1P - 0, etc., si bien son algebraicamente una redundancia, son necesarias para la demostración que hacemos.

que es equivalente a  $1S + 1P$  y que nos sirvió para hacer los cálculos numéricos.

La hipótesis que acabamos de analizar si bien hace innecesario establecer nuevas órbitas para que sirvan de soporte a las series de

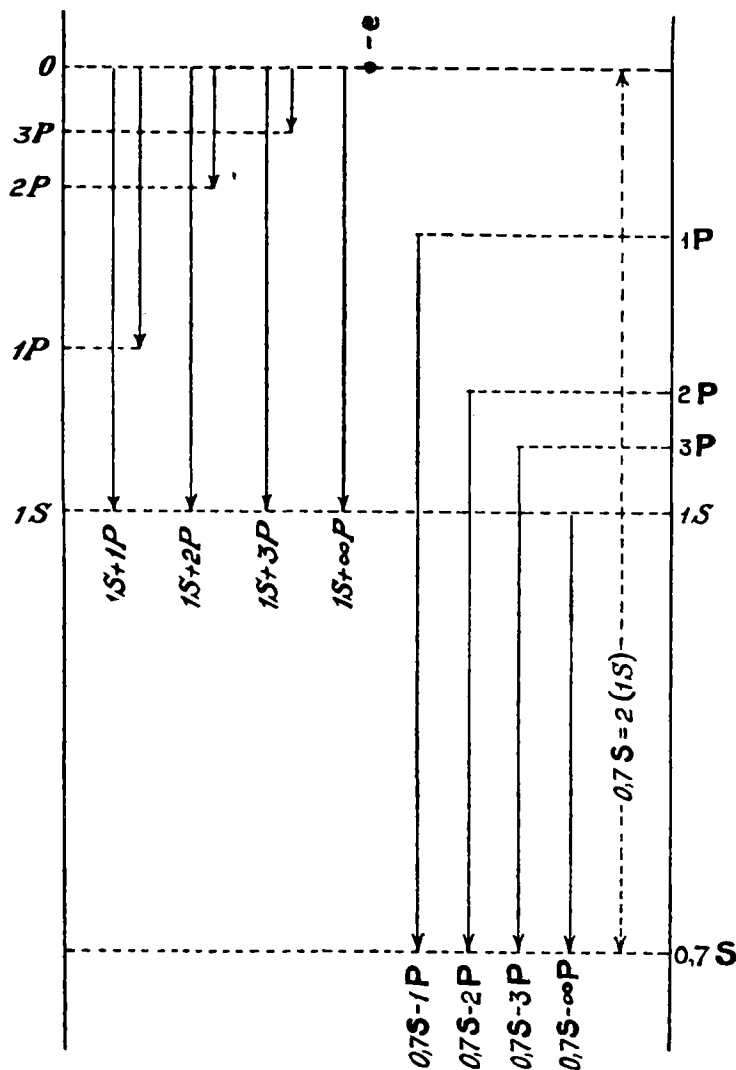


Fig. 1. — Niveles de las series de adición

adición, presenta, en un primer análisis, las siguientes objeciones :

1ª Para  $m = \infty$  la función (3) tiene el valor  $1S$  que es el término límite de la serie normal del arco, tendríamos, entonces, un átomo con una carga  $+e$  emitiendo una línea del arco, lo que es absurdo :

2ª El concepto de que hay series espectrales representables por la suma de dos frecuencias, se puede generalizar y admitir series provenientes de la suma de  $n$  términos de la forma :

$$\nu = \sum_2^n \frac{N}{\left(m + \rho + \frac{\alpha}{m^2}\right)^2}, \quad (5)$$

y que corresponderían a la neutralización del átomo por la captura de  $n$  electrones:

3ª Las observaciones anteriores permiten deducir que cualquier término límite de las series del arco, podría deberse, en determinadas circunstancias, a átomos tantas veces ionizados como término menos uno tuviera la expresión (5).

La hipótesis de Russell y Saunders consiste en aplicar a los átomos, lo que ya se admite para los espectros de bandas originados por las moléculas.

Es sabido que las frecuencias correspondientes a los espectros de bandas se consideran debidos en ciertos casos (espectros de bandas situados en el visible y en el ultravioleta) a la suma de tres frecuencias, es decir, que se tiene :

$$\nu = \frac{\Delta W_e}{h} + \frac{\Delta W_s}{h} + \frac{\Delta W_{rot}}{h}, \quad (6)$$

donde  $\Delta W_e$ ,  $\Delta W_s$  y  $\Delta W_{rot}$  corresponden, respectivamente, a los saltos de los electrones, a las vibraciones atómicas y a las rotaciones moleculares (1).

Los autores citados consideran para explicar la existencia de las series anormales, que cuando un átomo es excitado por una energía mayor de la necesaria para producir su ionización total, dicha energía puede emplearse en desplazar dos electrones, que son entonces llevados hacia niveles energéticos más altos sin llegar a la ionización total. Al producirse la emisión por la caída de ambos electrones a órbitas estables, aquella se pone de manifiesto en una sola radiación como si se produjera un solo salto cuantista. *The atom acting as a whole*, dicen Russell y Saunders.

Consideremos la emisión de una línea cualquiera proveniente de la combinación  $1S \rightarrow 1D$ , término normal con uno inestable, por ejemplo, la línea  $1S \rightarrow 1D$ .

En el período de excitación tendremos :

$$\begin{array}{ll} 1S \rightarrow 1P \rightarrow 1P & k \rightarrow k + 1 \rightarrow k + 1 \\ 1S \rightarrow 1P \rightarrow 1D & k \rightarrow k + 1 \rightarrow k + 2. \end{array} \quad \text{y}$$

(1) O. LASKI, *Ultraroteforschung*, en *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften*, **3**, página 98. Berlin, 1927.

y en el período de emisión :

$$\begin{aligned} 1P \rightarrow 1S & \quad k - \frac{1}{2} - 1 \rightarrow k \\ 1D \rightarrow 1P & \quad k - \frac{1}{2} - 2 \rightarrow k - \frac{1}{2} - 1 \end{aligned}$$

de donde :

$$1S - 1P - \frac{1}{2} - 1P - 1D = 1S - 1D. \quad (7)$$

Esta explicación la consideran válida los autores citados solo para los átomos que tienen dos electrones en su órbita exterior Ca, Ba, Sr, etc., vale decir en aquellos átomos con los cuales es fácil producir la emisión de las líneas correspondientes al primer espectro de chispa. Por ese motivo los átomos de la primera y tercera columna de la clasificación periódica, que solo poseen un electrón en su órbita exterior, no presentan series anormales del tipo considerado por Russell y Saunders.

La tabla siguiente contiene los valores de la relación entre el potencial de ionización correspondiente al primer espectro de chispa  $V^+$  con respecto al potencial del espectro de arco  $V$ , y muestra que dichos valores son muy grandes para los elementos de la primera columna, algo menos elevados para los de la tercera y que los valores mínimos corresponden a los elementos de la segunda columna.

1ª col. (1) $\frac{V^+}{V}$		2ª col. (2) $\frac{V^+}{V}$		3ª col. (3) $\frac{V^+}{V}$	
Li	12,5	Be	2,4	B	3,0
Na	7,6	Mg	1,97	Al	3,0
K	5,5	Ca	1,94		

Finalmente Russell y Saunders sólo han aplicado su hipótesis a los desplazamientos de los electrones dentro del átomo.

Consideremos ahora como puede ser aplicada esta hipótesis a la explicación del mecanismo de las series de adición.

En primer lugar es evidente que las series de adición serán emitidas más fácilmente por los átomos de la segunda columna o por átomos que

(1) Y. SUGIURA, *J. Phys. Rad.* (6), **6**, página 331, 1925.

(2) P. FOOTE y F. L. MOHLER, *The origin of Spectra*, página 126; I. S. BOWEN y R. A. MILLIKAN, *Phys. Rev.*, **28**, página 256, 1926.

(3) K. T. COMPTON y F. L. MOHLER, *Ionisierungs und Anregungsspannungen* (versión alemana de R. Subrmann, Berlin, 1925) página 79 y J. FRANCK y P. JORDAN, *Anregung von Quantensprünge durch Stosse*, página 143, Berlin, 1926.

tengan en su órbita más externa dos o más electrones. Para los átomos que no llenen las condiciones antedichas, será necesario el empleo de una energía de excitación mucho mayor y, muy probablemente, configuraciones electrónicas inestables que harán muy poco probable la emisión de las líneas de adición. En segundo lugar, en los elementos de la segunda columna y también en los de estructuras análogas, tendremos que la emisión de las líneas del tipo  $1S + 1P$  solo puede producirse por el mecanismo que hemos esquematizado en la figura 1 y en las ecuaciones (1) y (2); cualquiera otra combinación no daría líneas de adición en el sentido definido por Hicks.

Las consideraciones que anteceden no permiten afirmar que teóricamente sea imposible la hipótesis sugerida por Hicks, pero queda siempre en pie la objeción de que aun no se han obtenido experimentalmente dichas series, puesto que las líneas que les son atribuidas por Hicks, presentan características físicas tan distintas, como lo hemos demostrado en nuestra memoria anterior, que se hace imposible admitir la realidad física de las mencionadas regularidades espectrales.

## § 2. CRÍTICAS DEL PROFESOR HICKS

Después de redactada esta nota hemos recibido una carta del profesor Hicks fechada el 19 de agosto, en lo que insiste en la existencia de las series de adición, las que tendrían su origen en fenómenos distintos de los que son causa de las series normales (desplazamientos, etc.) y hace referencia a su reciente publicación, motivo de esta nota.

Las observaciones que formula a nuestra memoria, son las siguientes:

1ª Que los valores calculados por nosotros para las líneas de adición están afectados por un error en los límites igual a  $2\xi$ , siendo:

$$\xi = \left[ \nu + \frac{N}{\left(m + p + \frac{x}{m}\right)^2} \right] - \Lambda; \quad (8)$$

lo que ocasionaría, según Hicks, mayores divergencias entre los valores calculados y los observados. Tendríamos, por ejemplo, que la línea  $0.7H_1 = 3\Sigma_1$  se expresaría así:

$$0.7H_1 = 3\Sigma_1 \quad [0.7H_1 + 2\xi] = 3\Sigma_1 = 32723.9 + 2\xi; \quad (9)$$

2ª Que hemos comparado los valores calculados de  $\lambda$  en el vacío con los valores de  $\lambda$  en el aire, lo que trae como consecuencia que los residuos



O—C son aun menos satisfactorios de los que figuran en nuestras tablas.

Esta afirmación es exacta en lo que respecta a los valores positivos de los residuos, pero no lo es, en general, para los negativos como lo demuestra la tabla siguiente referente a la serie inversa neta del sodio :  $0,7H_{1,2} - m\Sigma_{1,2}(\mathbf{S}(m))$  de la notación de Hicks) y en la que figuran las  $\lambda$  calculadas, las  $\lambda$  observadas reducidas al vacío y los residuos calculados entre los valores de  $\lambda$  reducidos al vacío y entre valores correspondientes al aire y al vacío.

m	$\lambda$ A. I. en el vacío		O—C en $\Delta\lambda$		
	C	O	$\Delta\lambda$ vacío	$\Delta\lambda$ aire, vacío	
3	3055.87	3057.23	+1.36	+0.59	6e Schillinger
	54.25	54.83	+0.61	-0.16	4e Schillinger
5	3582.57	3582.87	+0.30	-0.57	2rc Wood y Galt
	80.36				
6	3709.70	3711.70	+2.00	+1.10	5rc Wood y Galt
	07.34				
11	3955.71	3955.97	+0.26	-0.71	1av Zickendraht
	52.95	54.17	+1.22	+0.15	1av Zickendraht
12	3975.47				
	72.46	3973.27	+0.81	-0.16	1av Zickendraht

Como se ve los residuos son del mismo orden de magnitud porque las correcciones son muy pequeñas.

Por ese motivo en nuestra memoria anterior no consideramos necesario reducir las  $\lambda_0$  al vacío, dado que habiéndonos propuesto investigar la realidad física de las series de adición, no era necesaria una extrema precisión en un primer análisis comparativo. Mucho más importante era analizar, como lo hicimos, los modos de excitación que podían ser causa de la emisión de las series de adición, es decir, la clasificación física y también la variación de las intensidades dentro de cada serie.

Acaba de aparecer la nota que Hicks (1) nos anunciaba en su carta y en la que contesta a las críticas formuladas por L. y E. Bloch y Desjardin a sus publicaciones sobre la estructura de los espectros de los gases raros. En esa nota solo se hace mención muy someramente a las líneas de adición que considera como pertenecientes a los espectros de chispa.

(1) W. M. Hicks, *Ann. de Physique* (10), **6**, página 294, 1926.

Respecto de las líneas ligadas (*linked lines*) de los gases raros los considera originados por grandes excitaciones. Sobre este punto podemos adelantar que los primeros resultados de un trabajo que tenemos en preparación sobre la estructura de los espectros de los gases raros (que aparecerá próximamente en estas *Contribuciones*) tomando como base los datos experimentales de Bloch y Dejardin, nos llevan a la conclusión, en lo que respecta al espectro del Argon, que las líneas clasificadas como pertenecientes al arco por los autores citados, pueden considerarse como *linked lines* en el sentido definido por Hicks.

### § 3. CONCLUSIONES

La hipótesis sugerida por Hicks para explicar el mecanismo de la emisión de sus series de adición, no puede considerarse como teóricamente inaceptable; y hasta se le puede considerar más aceptable que la hipótesis que hace necesario admitir nueveas órbitas para que sirvan de soporte a las series de que nos ocupamos.

Sin embargo, consideramos que en ambas hipótesis el proceso de emisión exige transiciones entre estados de distribución de los electrones de muy escasa probabilidad, lo que hace muy hipotético que sea posible obtener experimentalmente las mencionadas series.

ADOLFO T. WILLIAMS.