

**X**

SOBRE

**LAS PRESUNTAS SERIES ANORMALES DEL ÁTOMO DE MERCURIO**

POR LOS DOCTORES

**RAMÓN G. LOYARTE**

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

y

**ADOLFO T. WILLIAMS**

Profesor suplente de Físico-química

## RESUMÉ

**Sur les présumées séries anormales de l'atome de mercure.** — On a étudié spectroscopiquement la vapeur de mercure excitée par des choques avec des électrons. Dans les spectrogrammes obtenus, en plus des lignes appartenantes aux séries connues du Hg et d'autres lignes non classifiées, apparaissent les lignes 2045  $\gamma$  1973 U. A., lesquelles très probablement, correspondent, respectivement, aux  $\lambda$  calculés 2041,33  $\gamma$  1970,25 que sont les deux premières de celles des séries anormales de mercure, dont leur existence a été déduite des observations électriques de Franck, Einsporn et Loyarte.

On se propose rechercher l'existence des lignes restantes situées dans la région de Schumann-Lyman, au moyen d'un spectrographe à réseau dans le vide, en vue d'établir, de manière indubitable, l'existence des séries anormales de l'atome de mercure.

On reproduit un des spectrogrammes obtenus.

SOBRE

## LAS PRESUNTAS SERIES ANORMALES DEL ÁTOMO DE MERCURIO

---

En trabajos anteriores hemos puesto en evidencia que diversos potenciales de excitación del átomo de mercurio, a los cuales no le correspondían líneas ópticas conocidas ni términos de serie, se obtenían <sup>(1)</sup> sumando a potenciales de líneas conocidas el potencial 1,4 volts o múltiplos del mismo y de que ese hecho <sup>(2)</sup> hacía muy probable la existencia de series anormales del mercurio, como acaece, por ejemplo, en el Talio y en los espectros del Ca, Sr y Ba.

La prueba definitiva de la existencia de esas series sólo puede brindarla la observación misma de sus líneas; y puesto que de éstas solamente dos se encuentran dentro de la región accesible con los espectrógrafos de cuarzo, la 2041,3 y la 1970, la prueba se reduce, con tales medios, a la búsqueda de esas líneas.

Dependiendo el proceso de emisión del género de la excitación, lo propio era excitar el mercurio mediante choques con electrones. A ese fin construimos el tubo que enseña el esquema (fig. 1). El filamento es un trocito de 6 milímetros de longitud del que llevan las lámparas de radiotelefonía de la compañía Western Electric, la red es de platino y el resto de la construcción — a excepción de los dos anillos de protección que también son de platino — de níquel. La placa es una cámara que envuelve a la cápsula que lleva la red y al filamento; está provista de una ancha rendija, uno de cuyos bordes está en el plano de la red. Se evita con esa construcción la difusión de los electrones y con ello la posible carga de las paredes del tubo, lo que, por tratarse de observacio-

<sup>(1)</sup> R. G. LOYARTE, *Los potenciales de excitación del átomo de mercurio*, en *Contribuciones, etc.*, **4**, página 7, 1926; *Die Anregungspotentiale des Quecksilberatom*, en *Physikalische Zeitschrift*, **27**, página 584, 1926.

<sup>(2)</sup> ADOLFO T. WILLIAMS y RAMÓN G. LOYARTE, *Posible significado del potencial de adición 1,4 volts en el átomo de mercurio*, en *Contribuciones, etc.*, **4**, página 35, 1926.

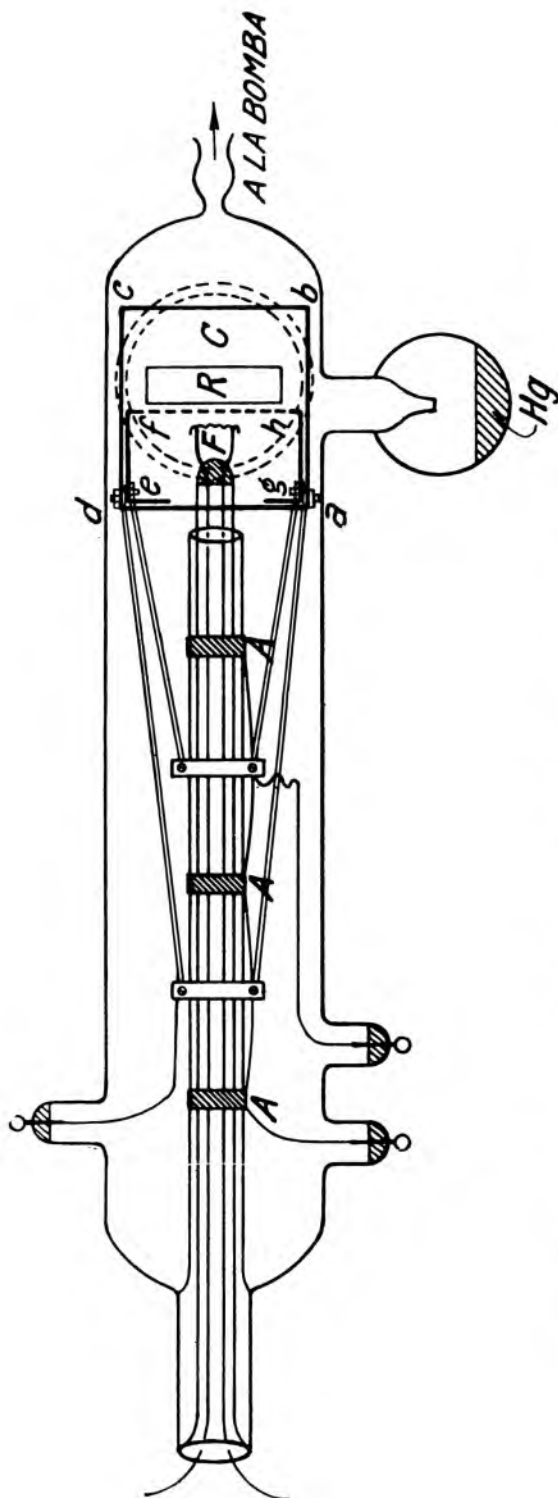


Fig. 1. -- Tubo (modelo del Instituto de física, construido en su taller) para la observación espectroscópica del choque electrónico :  
 A, A, A, anillos de protección; a, b, c y d, placa; R, rendija; F, filamento; C, lámina de cuarzo

nes de larga duración, debe ser tenido en cuenta. Además, y éste era el objetivo principal de la construcción, la radiación emitida por los átomos sólo podía salir, por lo menos en gran parte, por la rendija. La lámina de cuarzo fué pegada con un mástique formado por disolución en caliente de goma laca en el aceite que destila el alquitrán de madera a los 300° C.

La instalación completa está representada, esquemáticamente, por la figura 2. La bomba que era el modelo grande a difusión, de acero, de Gaede estaba conectada permanentemente con el tubo de excitación a

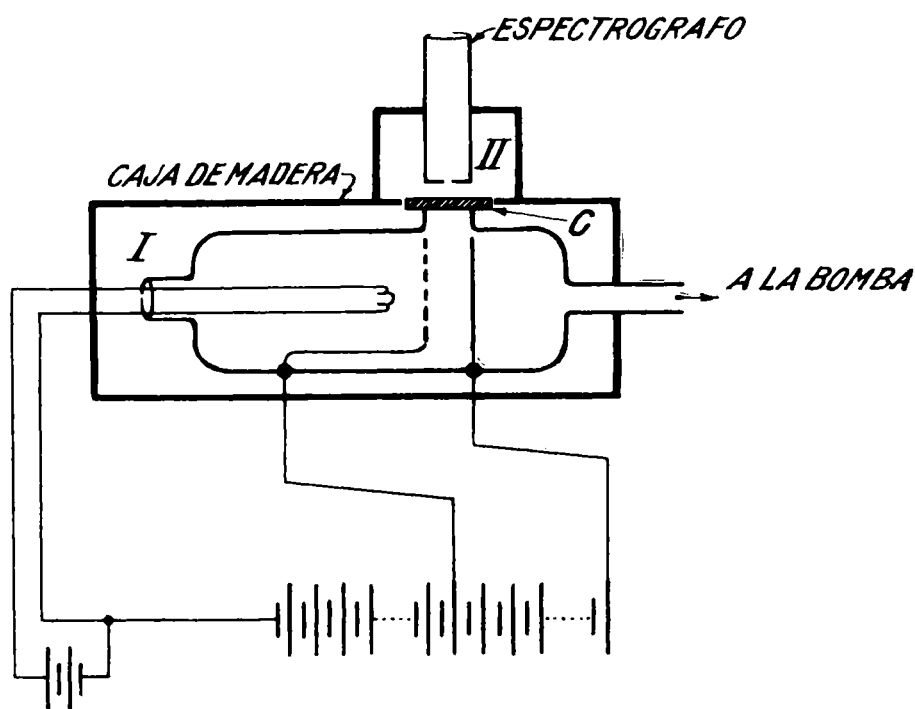


Fig. 2. — Esquema de la instalación

través de una llave. Podía así hacerse vacío en cualquier momento, lo que era de importancia, puesto que no pudiéndose calentar el tubo, a causa del mástique que mantiene la lámina de cuarzo, más allá de los setenta (1) grados, la eliminación del vapor de agua ocluido y adsorbido por el vidrio y de los gases ocluidos en el mismo y en las partes metálicas requiere que, antes de iniciar las observaciones, se haga vacío dos o tres días consecutivos y que, durante aquéllas, se evacúe, también dos veces por día, a lo menos. No se logra así, como es sabido, una eliminación total de esos cuerpos, pero sí la suficiente para el caso.

(1) El mástique funde a unos 110° C, pero ya a los 70° C se ablanda lo suficiente como para correrse lentamente bajo la presión de la lámina, obturando a ésta en parte.

El recinto I se mantuvo a  $50^{\circ}\text{C}$  y el II a  $60^{\circ}\text{C}$ ; así el mercurio está destilando continuamente hacia los tubos exteriores, con lo que se tiene siempre vapor fresco en el tubo y se impide su condensación sobre la lámina de cuarzo.

El espectrógrafo empleado fué el modelo chico de cuarzo de Hilger. (Modelo E/37).

Creímos preferible, en nuestro caso, el empleo de una corriente de electrones muy pequeña a fin de que los átomos de mercurio no se encontrasen en espacios con cargas de volumen elevadas, lo que, quizá, podría alterar sus condiciones de emisión. Puesto que nuestro propósito no era la determinación espectroscópica de los potenciales que corresponden a las líneas del mercurio — asunto ya investigado, por otra parte — sino si emite, excitado por choques de electrones, las líneas de referencia, empleamos, a los efectos de aumentar la intensidad de la radiación, potenciales relativamente elevados, pues así los electrones tienen entre la red y la placa, más de una vez, la energía cinética necesaria para excitar a los átomos.

La temperatura del filamento era tal que la corriente fué, en todos los casos, inferior a  $2 \cdot 10^{-3}$  ampéres.

Hemos obtenido ocho placas con espectrogramas. De entre todos ellos hemos reproducido uno que contiene un número elevado de líneas que hemos identificado utilizando los resultados de Lord Rayleigh <sup>(1)</sup> y de Lehmann y Straubel <sup>(2)</sup>. Las longitudes de onda  $2045 \text{ U. A.}$  y  $1973 \text{ U. A.}$  que corresponden a las primeras líneas de dos de las series anormales, se han deducido por los procedimientos comunes de interpolación de la curva de dispersión del espectrógrafo. La placa es una Schumann; el tiempo de exposición 50 horas. La diferencia de potencial entre la red y el filamento fué de 40 volts y entre la red y la placa 20 volts.

A juzgar por los resultados de E. Einsporn <sup>(3)</sup>, la formación de un átomo de mercurio doblemente ionizado exigiría, tal vez, electrones de 42 volts, de suerte que con aquella caída de potencial no lograrían los electrones arrancar dos electrones del átomo; sólo producirían o excitaciones o ionizaciones en átomos diferentes. Esta observación tiene cierta importancia para la clasificación de las líneas.

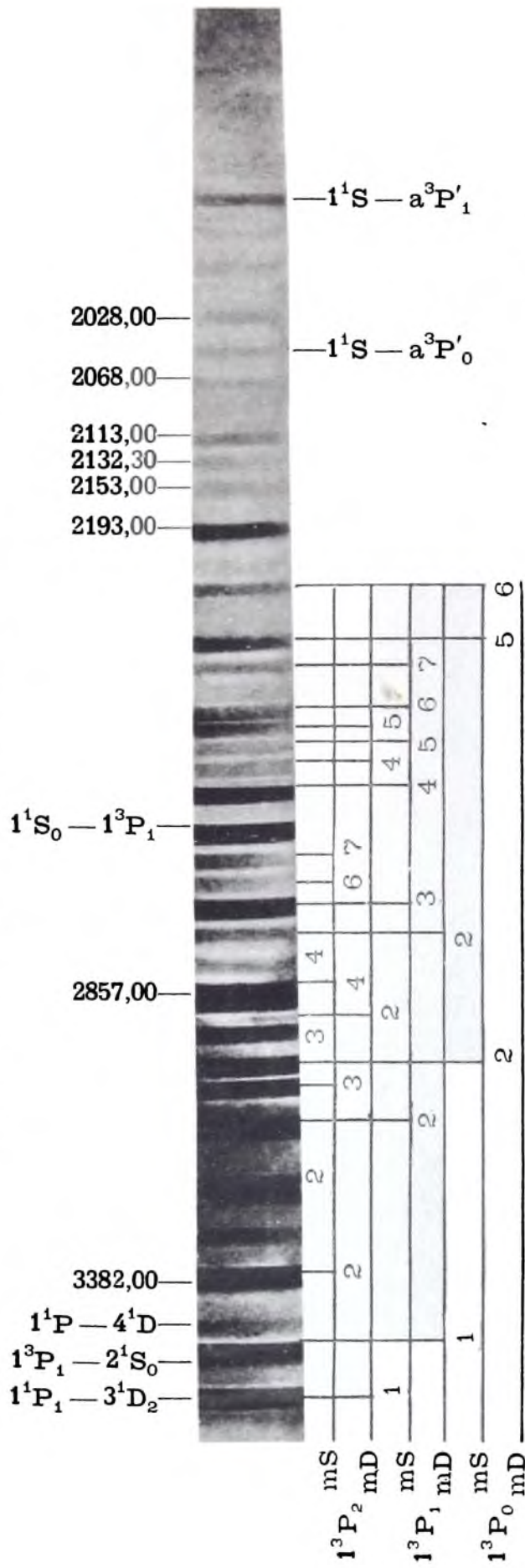
En la tabla I que sigue están consignadas las líneas de aquel espectro-

<sup>(1)</sup> LORD RAYLEIGH, *Luminous vapour from the Mercury Arc and the progressive changes in its spectrum*, en *Proceeding Roy. Soc. (A.)*, **108**, página 262, 1925.

<sup>(2)</sup> KAYSER, *Handbuch. der Spectroscopie*, **5**, página 548.

<sup>(3)</sup> E. EINSPOERN, *Ueber die Anregungs und ionisierungs spannungen des Quecksilbers*, en *Zeitschrift für Physik*, **5**, página 208, 1923. No existe seguridad respecto al valor 42 volts.

Series de líneas aisladas, de intercombinación y líneas no clasificadas







grama. La I representa la intensidad de las líneas,  $\Delta k$  la variación de los cuantos azimutales, y  $\Delta j$  la variación de los cuantos internos.

TABLA I

Serie	$\lambda$ I. A.	I	$\Delta k$	$\Delta j$	Observaciones
$1^3P_1 - 1^3S_1$	4358.34	8	-1	0	
$1^3P_1 - 3^3D_2$	4347.50		+1	+1	
$1^3P_1 - 2^3S_0$	4077.83	8	-1	-1	
$1^3P_0 - 1^3S_1$	4046.56		-1	+1	
$1^3P_1 - 4^3D_2$	3906.40	1	+1	+1	
$1^3P_2 - 2^3D_3$	3650.15	8	+1	+1	
	3382.00	6			$\lambda$ según Lord Rayleigh.
$1^3P_2 - 2^3S_1$	3341.48	6	-1	-1	
$1^3P_1 - 2^3D_2$	3125.66	10	+1	+1	
$1^3P_2 - 3^3D_3$	3021.50	8	+1	+1	
$1^3P_0 - 2^3D_1$	2967.28	8	+1	+1	
$1^3P_2 - 3^3S_1$	2925.41	6	-1	-1	
$1^3P_1 - 2^3S_1$	2893.60	3	-1	0	
	2857.00	6			$\lambda$ según Lord Rayleigh.
$1^3P_2 - 4^3D_3$	2803.48	6	+1	+1	
$1^3P_2 - 4^3S_1$	2759.70	3	-1	-1	
$1^3P_0 - 3^3S_1$	2752.78	3	-1	+1	
$1^3P_1 - 3^3D_2$	2652.04	10	+1	+1	
$1^3P_2 - 6^3D_3$	2639.93	3	+1	+1	
$1^3P_2 - 7^3D_3$	2603.15	3	+1	+1	
$1^3S_0 - 1^3P_1$	2536.52	10	+1	+1	
$1^3P_1 - 4^3D_2$	2482.01	6	+1	+1	
$1^3P_1 - 4^3S_1$	2446.90	3	-1	0	
$1^3P_1 - 5^3D_2$	2399.38	2	+1	+1	
$1^3P_1 - 5^3S_1$	2379.99	4	-1	0	
$1^3P_1 - 6^3D_2$	2352.48	4	+1	+1	
$1^3P_1 - 7^3D_2$	2323.30	2	+1	+1	
$1^3P_0 - 5^3D_1$	2302.09	6	+1	+1	
$1^3P_0 - 6^3D_1$	2258.87	3	+1	+1	
	2193.00	6			2191.3, I = 5, Lehman y Straubel.
	2153.00	1			2152.8, I = 3, " "
	2132.00	1			2131.3, I = 3, " "
	2130.00				
	2113.00	3			2110.0, I = 5, " "
	2068.00	1			2069.8, I = 4, " "
$1^3S_0 - 1^3P_0$	2045.00	1	+1	0	$\lambda_c = 2041.33$ (serie anormal).
	2028.30	1			2027.7, I = 3, Lehman y Straubel.
$1^3S_0 - 1^3P_1$	1973.00	3	+1	+1	$\lambda_c = 1970.25$ (serie anormal).
	1942.52	1			1941.6, I = 3, Lehman y Straubel.

Es sumamente probable que las líneas 2045 y 1973 sean las líneas 2041,33 y 1970,25, respectivamente, que son las dos primeras de dos de las series anormales de referencia. La 1970,25 está de acuerdo con el principio de selección, no así la 2041,33, lo que se manifiesta, quizá, admitida aquella correspondencia, en la mayor intensidad de la 1973 en relación a la 2045.

La ausencia de la línea  $1^1S - 1^1P$  se debe, muy probablemente, a que siendo su emisión muy débil, y siendo una línea que se invierte muy fácilmente, ha sido absorbida por el vapor de mercurio existente en el tubo.

En nuestra memoria anterior habíamos establecido como término del espectro de arco de segunda especie del átomo de mercurio un término profundo  $1S' = 174.940,1 \text{ cm}^{-1}$  y que los términos que con él se combinaban eran de la forma

$$\nu = x + k(\Delta\nu),$$

donde  $x$  podría ser  $1^3P_2$ ,  $1^3P_1$ ,  $1^3P_0$  y  $1^1P_1$ ,  $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  y  $7$  y  $\Delta\nu$  la constante de corrimiento equivalente a 1,4 volts. Se tiene, entonces, en el período de excitación del átomo por el desplazamiento de los dos electrones colocados en la órbita  $1S(6_1)$  del mercurio, el siguiente esquema :

$$\begin{array}{c} 1^1S_0 \rightarrow x + k(\Delta\nu) \\ 1S' \leftarrow 1^1S_0 \end{array}$$

y en el período de emisión

$$1S' - x - k(\Delta\nu) = \nu.$$

Otra explicación que no hace necesario establecer un término tan profundo como el  $1S'$ , lo que implicaría una alteración fundamental en la configuración del átomo de mercurio, nos ha sido sugerida por la hipótesis establecida por Russell y Saunders<sup>(1)</sup> para explicar la existencia de las series anormales en los espectros de arco del Ca, Sr y Ba. Dichos autores admiten que la emisión de las líneas de las series anormales se deben al desplazamiento simultáneo de dos electrones de las órbitas externas a las internas y que, debido a esa simultaneidad, la energía correspondiente a ambos saltos cuantistas es emitido en un solo cuanto, vale decir, que las frecuencias que corresponden a los dos saltos se suman.

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

De acuerdo con esa hipótesis, se tendría en el momento de la excitación

$$1^1S_0 \rightarrow 1^3P_1 \rightarrow 1^3P_1$$

$$1^1S_0 \rightarrow 1^3P_1 \rightarrow a^3P_1'$$

y en el momento de la emisión

$$(1^1S_0 - 1^3P_1) \pm (1^3P_1 - a^3P_1') = 1^1S_0 - a^3P_1'$$

Para las series anormales que figuran en la tabla II de nuestra publicación anterior, corresponderían las siguientes fórmulas generales, empleando siempre la notación de Russell y Saunders y aplicando al caso del Mercurio la hipótesis de los mismos autores.

$$\begin{array}{l} 1^1S_0 - y^3P_2' \\ 1^1S_0 - y^3P_1' \\ 1^1S_0 - y^3P_0' \\ 1^1S_0 - y^1P_1' \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Delta k = \frac{1}{2} + 1 \\ \Delta k = \frac{1}{2} - 1 \\ \Delta k = \frac{1}{2} \\ \Delta k = \frac{1}{2} - 1 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \Delta j = \frac{1}{2} + 2 \\ \Delta j = \frac{1}{2} - 1 \\ \Delta j = 0 \\ \Delta j = \frac{1}{2} - 1 \end{array} \right.$$

siendo

$$y = a, b, c, \text{ etc.}$$

En cambio corresponden a las siguientes notaciones cuando se admite la existencia del término profundo  $1S'$ :

$$\begin{array}{l} 1S' = [1^3P_2 \pm k(\Delta\nu)] \\ 1S' = [1^3P_1 \pm k(\Delta\nu)] \\ 1S' = [1^3P_0 \pm k(\Delta\nu)] \\ 1S' = [1^1P_1 \pm k(\Delta\nu)]. \end{array}$$

La tabla I de nuestro trabajo anterior merece ser completada en el sentido de establecer todas las combinaciones posibles que pueden dar valores coincidentes, ya sea combinándolos entre ellos mismos o con el agregado del término constante  $1,4$  volts ( $\Delta\nu = 11345,2 \text{ cm}^{-1}$ ) o de uno de sus múltiplos.

La tabla siguiente resume los datos pertinentes.

TABLA II

$\lambda_n$	$\lambda$	O - C	Origen probable
10.38	$8.89 + 1.4 = 10.29$	+0.09	$1^1S_0 - 2^1P_1 + \Delta\nu$
11.74	$10.38 + 1.4 = 11.78$	-0.04	$1^1S_0 + \Delta\nu$
"	$8.89 + 2 \times 1.4 = 11.69$	+0.05	$1^1S_0 - 2^1P_1 + 2 \times \Delta\nu$
13.09	$10.38 + 2 \times 1.4 = 13.10$	-0.01	$1^1S_0 + 2 \times \Delta\nu$
"	$8.89 + 3 \times 1.4 = 13.09$	0.00	$1^1S_0 - 2^1P_1 + 3 \times \Delta\nu$
14.44	$7.73 + 6.73 = 14.46$	-0.02	$1^1S_0 - 1^3S_1 + 1^1S_0 - 1^1P_1$
"	$9.79 + 4.68 = 14.47$	-0.03	$2 [1^1S_0 - 1^3P_1] + 1^1S_0 - 1^3P_0$
9.21	$7.75 + 1.4 = 9.15$	+0.06	$1^1S_0 - 1^3S_1 + \Delta\nu$
9.60	$4.68 + 4.90 = 9.58$	+0.02	$1^1S_0 - 1^3P_0 + 1^1S_0 - 1^3P_1$
8.12	$5.30 + 2 \times 1.4 = 8.10$	+0.02	$1^1S_0 + 2 \times \Delta\nu$
10.88	$4.68 + 4.90 + 1.4 = 10.98$	-0.10	$1^1S_0 - 1^3P_0 + 1^1S_0 - 1^3P_1 + \Delta\nu$
"	$4.68 + 4.68 + 1.4 = 10.76$	+0.12	$2 [1^1S_0 - 1^3P_0] + \Delta\nu$
12.19	$5.47 + 6.73 = 12.20$	-0.01	$1^1S_0 - 1^3P_2 + 1^1S_0 - 1^1P_1$
"	$4.68 + 4.68 + 2 \times 1.4 = 12.16$	+0.03	$2 [1^1S_0 - 1^3P_0] + 2 \times \Delta\nu$
13.69	$8.89 + 4.86 = 13.75$	-0.06	$1^1S_0 - 2^1P_1 + 1^1S_0 - 1^3P_1$
"	$8.89 + 4.68 = 13.57$	+0.12	$1^1S_0 - 2^1P_1 + 1^1S_0 - 1^3P_0$
11.44	$6.73 + 4.68 = 11.41$	+0.03	$1^1S_0 - 1^1P_1 + 1^1S_0 - 1^3P_0$
"	$5.73 + 5.73 = 11.46$	-0.02	$1^3P_0 + 1^3P_0$

## CONCLUSIONES

1ª Se ha estudiado espectroscópicamente el vapor de mercurio excitado por choque con electrones;

2ª En los espectrogramas aparecen, entre otras, las líneas 2045 y 1973 Å., las que, con una probabilidad suma, corresponden, respectivamente, a las 2041.33 y 1970.26, que son las dos primeras de dos de las series anormales del mercurio, cuya existencia se ha inferido de las observaciones eléctricas de Franck, Einspörn y Loyarte;

3ª Abrigamos el propósito de investigar las líneas restantes, que no son accesibles a los espectrógrafos de cuarzo, por medio del espectrógrafo de vacío de Lyman.

NOTA AGREGADA AL CORREGIR LAS PRUEBAS EL 27 DE DICIEMBRE DE 1926

Recientemente han aparecido dos memorias sobre los potenciales de excitación del Mercurio <sup>(1)</sup>.

Lawrence atribuye, provisoriamente, los potenciales encontrados por él y superiores al potencial de ionización a una de las siguientes causas : *a)* al desplazamiento de otro electrón; *b)* a que dichos potenciales están asociados a los niveles energéticos del espectro de bandas del Mercurio, y *c)* al campo magnético que orienta a los átomos, habiendo para cada orientación una distinta probabilidad de excitación.

Messenger dice que los potenciales hasta ahora inexplicados — no ha tenido tiempo de enterarse del trabajo de uno de nosotros aparecido en el *Physikalische Zeitschrift* — 6,04, 6,30, 7,12, 7,46 y 8,09 son debidos, principalmente, a la formación de átomos metaestables.

RAMÓN G. LOYARTE. ADOLFO T. WILLIAMS.

(Entregado a la secretaria de la Facultad el 13 de noviembre de 1926; impreso en febrero de 1927.)

<sup>(1)</sup> E. O. LAWRENCE, *Ionization of Atoms by electron impact*, en *Phys. Rev.*, **28**, página 947, 1926, y HELEN A. MESSENGER, *Significance of certain critical potentials of Mercury in terms of metastable atoms*, en *Phys. Rev.*, **28**, página 962, 1926.