

XVII

EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LOS VAPORES DE TALIO

ENTRE 7000 Y 1850 U. A.

POR LOS DOCTORES

RAMÓN G. LOYARTE

Presidente de la Universidad, Profesor de Física general, Física matemática
y Trabajos de investigación en física

y

ADOLFO T. WILLIAMS

Director interino del Instituto de Física; profesor interino de Trabajos de investigación
en Física y de Físicoquímica

RESUMÉ

Le spectre d'absorption des vapeurs de Thallium. — Les observations réalisées sur l'absorption de la vapeur de Thallium, renfermée dans un tube de quartz aux températures de 700° et 900° , prouvent que le niveau le plus profond de l'atome est 2^2P_1 , que en absorption apparaissent les séries ${}^2P_1^{\circ}S_1$ et ${}^2P_1^{\circ}D_2$; et que seulement apparaissent très peu de lignes du niveau correspondant à 2^2P_2 , contrairement à ce que arrive avec le Al, le Ga et l'In. Ce fait nous le attribuons à ce que la différence $2^2P_1 - 2^2P_2$, dans le Thallium est fort grande relativement à celle des atomes de Al, In et Ga; d'où il résulte que la proportion des atomes au niveau 2^2P_2 est 3,5 fois plus grande dans le cas de l'Indium, 9,4 dans le cas du Ga et 68 dans le cas de l'Al.

En outre on a observé, pour la première fois, entre 2210 et 2105 U. A., des lignes très fines d'absorption qui avaient déjà été observées sous forme de bandes ou de lignes fort diffuses.

On publie quelques uns des spectrogrammes obtenus.

EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LOS VAPORES DE TALIO

ENTRE 7000 Y 1850 U. A.

§ I. CONSIDERACIONES GENERALES

De las líneas que constituyen el espectro de emisión de un gas o vapor, solamente deben aparecer como líneas de absorción, según la teoría de Bohr, aquellas cuyo nivel inicial es tal que a la temperatura considerada es grande el número de átomos que lo poseen. Como, por otra parte, de acuerdo con la misma teoría, los estados cuantistas de los átomos son sucesivos, vale decir que un átomo no puede encontrarse simultáneamente en dos ⁽¹⁾ o más estados cuantistas diferentes, los espectros de absorción permiten resolver un primer problema: el de la determinación del estado cuántico de los átomos o, lo que es lo mismo, el estado en que se encuentran la mayoría de los átomos a la temperatura en cuestión.

Es muy probable que por el conocimiento de la dependencia de los espectros con la temperatura, conocimiento que, en nuestro entender, es dificultado por el hecho de que a la vez aumenta con ella la densidad del vapor, pueda juzgarse de la justeza de la teoría de Saha. Bien es verdad que Saha ha establecido su teoría para la ionización, pero es notorio que raciocinios enteramente análogos son aplicables, con igual derecho, a lo menos, a la excitación.

Además, como es sabido, mediante los espectros de absorción es posible completar el conocimiento de las series y destacar, quizá, del fárrago de líneas de algunos espectros no clasificados, un grupo que conduzca al conocimiento de las series.

(¹) En la mecánica ondulatoria de Schrödinger la emisión de una línea proviene de la existencia simultánea de dos estados cuantistas. En tal mecánica pueden coexistir, pues, infinidad, de estados. No parece, *prima facie*, que pueda decidirse entre esta consecuencia de la teoría de Schrödinger y la suposición de Bohr, mediante los espectros de absorción.

Por los motivos que preceden se han iniciado en este Instituto investigaciones de la absorción de vapores metálicos, en combinación, en algunos casos, con el estudio de excitación y ionización por choque con electrones, galvanométrica y espectroscópicamente.

En lo que al Talio en particular se refiere la cuestión de la posible existencia de un nivel más profundo que el 2P_1 , ha sido resuelto, negativamente, por los trabajos experimentales de Cario ⁽¹⁾ y de Grotian ⁽²⁾, los cuales enseñan, de manera inequívoca que es aquél el primer nivel. Por otra parte, también así lo establece la teoría de Hund.

Nuestro propósito, al iniciar este trabajo, fué, por eso, tratar de observar en absorción otros términos de las series, e inquirir, con algún cuidado, la dependencia de los espectros con la temperatura, para arrojar más luz sobre la cuestión de los estados cuánticos, asunto estrechamente ligado a la aparición de la línea verde (en absorción) la cual no ha sido observada ni por Wood y Guthrie ⁽³⁾, aún cuando en las mezclas con mercurio han logrado los 1000° C, ni por Mac Lennan, Young e Ireton ⁽⁴⁾. Según Grotian ⁽²⁾ ella es observada en el vapor de talio puro cuando la temperatura alcanza a 800° C, vale decir que a este estado térmico serían numerosos los átomos cuyo electrón luminoso estaría en el nivel 2P_2 . K. R. Rao ⁽⁵⁾ sólo ha observado las líneas del nivel 2P_1 , habiendo operado a temperaturas hasta de 1500°. Según dicho autor las líneas, sobre todo las de la serie PD, son muy difusas y acompañadas de satélites.

En cambio J. C. Frayne y A. W. Smith ⁽⁷⁾ afirman que a la temperatura de 400° aparecen las líneas del nivel 2P_1 y a la de 800° los correspondientes al nivel 2P_2 . Decir que a los 800° C aparecen en absorción las líneas correspondientes al nivel 2P_2 tiene un sentido, no así la afirmación de que las correspondientes al nivel 2P_1 se observan a los 400° C, puesto que es ese el nivel a que se encontrarían la inmensa mayoría de los átomos por debajo de los 800°, de suerte que la aparición de las líneas de absorción depende, exclusivamente, de la densidad del vapor y del camino de la luz en éste. En un tubo suficientemente largo se observarían, seguramente, a temperaturas inferiores a 400°.

⁽¹⁾ G. CARIO, *Über Entstehung wahrer Lichtabsorption und scheinbare Koppelung von Quantensprünge*, en *Zeit. für Physik*, **10**, página 185, 1922.

⁽²⁾ W. GROTIAN, *Die Absorptionsspektren von Thallium und Indium dampf*, en *Zeit. für Physik*, **12**, página 218, 1922.

⁽³⁾ WOOD AND GUTHRIE, *Astrophysical Journal*, **29**, página 211, 1909.

⁽⁴⁾ MC LENNAN, YOUNG E IRETON, *Proc. Royal Soc. Canada*, **13**, página 9, 1919.

⁽⁵⁾ W. GROTIAN, *Zeit. für Physik*, **12**, página 218, 1922.

⁽⁶⁾ K. R. RAO, *Proc. Physical Society London*, **37**, página 259, 1925.

⁽⁷⁾ J. C. FRAYNE Y A. W. SMITH, *Phys. Rev.*, **27**, página 23, 1926.

Si, procediendo por analogía con la teoría de la ionización de Saha, se calcula el número, o mejor dicho, la proporción de átomos cuyo electrón luminoso se encuentra en el nivel 2P_2 , se encuentra que él está dado (1) por la expresión general

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

donde es N' el número de átomos « excitados », N el número total de átomos, E la energía absorbida por la excitación, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. El valor de E se calcula teniendo presente que los términos 2^2P_1 y 2^2P_2 son :

$$\begin{aligned} 2^2P_1 &= 49264,2 \\ 2^2P_2 &= 41471,5. \end{aligned}$$

Si se indica con $\Delta\nu$ el número de ondas de la diferencia se tiene, pues, en números redondos,

$$\Delta\nu = 7793$$

lo cual corresponde a

$$\begin{aligned} V &= 1,2345 \cdot \Delta\nu \cdot 10^{-4} \text{ volts} \\ &= 0,96 \text{ volts} \end{aligned} \quad (2)$$

y puesto que es

$$\frac{E}{R} = 11622 \text{ V},$$

resulta

$$\frac{E}{R} = 11157.$$

Es, pues,

$$\log_{10} \frac{N'}{N} = -\frac{E}{RT} \log e = -\frac{0,4343}{RT} \cdot E \quad (3)$$

$$= -\frac{4842}{T}. \quad (4)$$

A la temperatura de 1100° absolutos, temperatura un poco más alta que aquella para la cual, según Grotrian, se observa la aparición del nivel 2P_2 , se tiene que,

$$\frac{N'}{N} = \frac{1}{25000},$$

(1) Véase : FOOTE AND MOHLER, *The Origin of Spectra*, páginas 163 y siguientes, 1922.

aproximadamente, es decir que de cada 25000 átomos solamente uno se encontraría, según esa teoría, con su electrón luminoso en el nivel 2P_2 . Las líneas de absorción correspondientes a tal nivel, de observarse, deberían aparecer sumamente poco visibles en relación a las correspondientes al nivel 2P_1 .

A 700°C , es decir alrededor de 1000 grados absolutos, el valor de aquella proporción es

$$\frac{N'}{N} = \frac{1}{69500},$$

es decir cerca de tres veces menor. A esa temperatura, según nuestras observaciones, la aparición del nivel 2P_2 es dudoso, pues si bien no se observa la línea verde, en cambio, en casi todas las placas, aparece la línea 3229,75, es decir la $2^2P_2 - 2^2S_1$ y en un buen número de placas también la línea 2538,18, esto es la $2^2P_2 - 7^2S_1$.

§ 2. LA INSTALACIÓN Y LOS MEDIOS DE OBSERVACIÓN

El vapor de talio ha sido producido, en la mayor parte de las observaciones, en el interior de un tubo de cuarzo transparente de 30 centímetros de longitud y 2 centímetros de diámetro interior, que fué evacuado hasta que la presión se hizo inferior a 0,01 de milímetro. Después de varios ensayos realizados con un calentamiento eléctrico se adoptó, definitivamente, un horno a gas que está representado en la figura 1 por dos cortes, uno longitudinal y otro transversal. Las paredes son de lámina de amianto prensado de 7 milímetros de espesor, mantenidas por un armazón de hierro. El tubo de cuarzo es sostenido por dos láminas interiores de amianto, situadas transversalmente. Seis grandes mecheros Méker, cuyas llamas envuelven al tubo, producen el calentamiento. Así hemos logrado una temperatura media de 700°C , la cual se ha determinado con una espiral de platino calibrado en el Technische Reichanstalt. En una segunda serie de experiencias se alimentaron los mecheros con una mezcla de gas y oxígeno. Se obtuvo así una temperatura media de 900°C , la cual fué medida con una pila termoeléctrica de platino-platino rodio.

En otras observaciones hemos utilizado un bulbo de cuarzo transparente, de 6 centímetros de diámetro, en cuyo caso el calentamiento se hizo de la siguiente manera: el bulbo era mantenido entre las llamas de dos grandes mecheros Méker; así se impedía a la vez la condensación del Talio en los sitios de las paredes del bulbo por los cuales debía pasar el

haz de luz y con un soplete se destilaba el Talio, condensado en las partes más frías, hacia otros lugares. En estas observaciones la temperatura no fue medida.

Se han ensayado las siguientes fuentes : la lampara de mercurio calien-

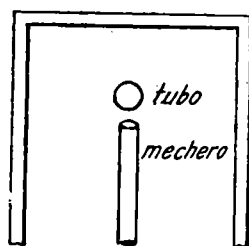
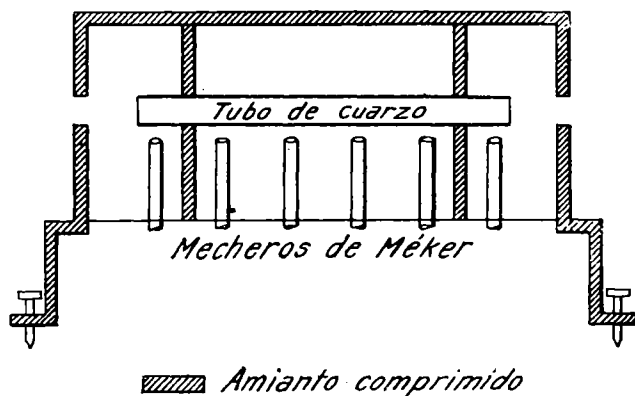


Figura 1

te, la chispa entre electrodos Jones y, por fin, la chispa de Tungsteno debajo del agua. El esquema de la instalación está indicado en la figura 2, el cual publicamos para facilitar la labor de otros investigadores del



Figura 2

país. El modelo del chispeador (fig. 3) es, como puede verse, muy sencillo, habiendo sido construido, lo mismo que el horno, en el taller del Instituto.

En cuanto a los espectrógrafos hemos empleado el gran espectrógrafo de cuarzo de Hilger para la región $7000 - 2000 \text{ \AA}$ (modelo E/4) y para

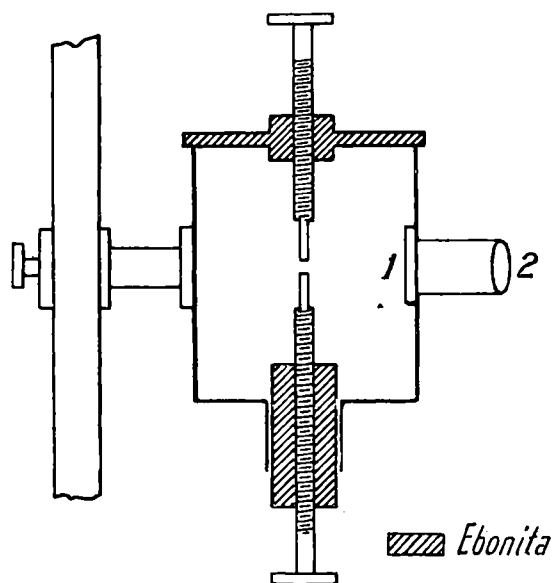


Figura 3

llegar más lejos el modelo pequeño (E/37) que permite extender las observaciones hasta 1850 \AA .

Hemos utilizado placas pancromáticas Ilford y placas Schumann fabricadas por Hilger.

§ 3. LAS LÍNEAS DE ABSORCIÓN OBSERVADAS

A. — Observaciones con el tubo

TABLA I

| λ I. A. | Nivel inicial | Líneas observadas en la placa número | | | | | | | | | | | Observaciones | | | |
|---------|-----------------------------|--------------------------------------|---|----|----|----|----|-----------------|----|----|----|----|---------------|----|---|--|
| | | Placas Ilford Pancromáticas | | | | | | Placas Schumann | | | | | | | | |
| | | 8 | 9 | 14 | 16 | 17 | 18 | 21 | 31 | 39 | 49 | 50 | | 51 | | |
| 3775,72 | ² P ₁ | | + | + | + | | + | + | + | + | | | | | | |
| 3229,75 | ² P ₂ | + | + | + | + | | + | + | + | + | | | | | | |
| 2921,52 | ² P ₃ | | | | | | | | | | + | ? | | | | |
| 2918,32 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2767,87 | ² P ₁ | + | + | + | + | | + | + | + | + | | | | | | |
| 2665,57 | ² P ₂ | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2580,14 | ² P ₁ | + | + | | | + | + | + | | + | | | | | | |
| 2538,18 | ² P ₂ | + | + | + | | | + | | | | | | | | | |
| 2379,58 | ² P ₁ | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | |
| 2315,93 | ² P ₁ | | | | | | + | + | + | + | + | + | + | + | + | |
| 2288,07 | ? | + | | + | | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | |
| 2237,84 | ² P ₁ | | | | | + | + | | + | + | + | + | + | + | + | |
| 2210,63 | ? | | | | | | + | | + | + | + | + | + | + | + | |
| 2207,06 | ² P ₁ | | | | | | + | | + | + | + | + | + | + | + | |
| 2187,00 | ? | | | | | | + | ? | | | | | | | | |
| 2168,61 | ² P ₁ | | | | | | | | + | + | + | + | + | + | + | |
| 2152,01 | » | | | | | | | | + | | + | + | + | + | + | |
| 2139,44 | ? | | | | | | | | | | + | + | + | + | + | |
| 2129,33 | ² P ₁ | | | | | | | | | | + | + | + | + | + | |
| 2119,10 | » | | | | | | | | | | | + | + | + | + | |
| 2105,00 | » | | | | | | | | | | | | + | + | + | |

Notas : 1° El signo + significa la presencia de la línea. El ? indica que es apenas visible :
 2° Las placas números 49, 50 y 51 han sido obtenidos con el espectrógrafo pequeño. El chasis fué cargado con media placa, la mitad restante con una lámina recubierta de terciopelo, el cual absorbía, sin reflejar casi nada, la parte visible del espectro, que es muy intensa en el caso de la chispa de Tungsteno debajo del agua. Así podía aumentarse el tiempo de exposición para impresionar la placa en el ultravioleta sin que presentara velo producido por la luz visible que se refleja en ella misma cuando es entera.

Los números indicados como largos de ondas de las líneas observadas son las dadas por las tablas de Fowler.

B. — *Observaciones con el bulbo*

TABLA II

| λ. I. A. | Nivel inicial | Líneas observadas en la placa número | | | |
|----------|-----------------------------|--------------------------------------|---------|-----------------|----|
| | | Placas Ilford Pancrométricas | | Placas Schumann | |
| | | 23 | 25 y 26 | 27 | 28 |
| 3775,72 | ² P ₁ | + | + | + | |
| 3229,75 | ² P ₂ | + | + | + | |
| 2767,87 | ² P ₁ | + | + | + | + |
| 2580,14 | ² P ₁ | + | + | + | + |
| 2538,18 | ² P ₂ | | + | | |
| 2379,58 | ² P ₁ | | + | + | + |
| 2315,93 | ² P ₁ | | | + | + |
| 2288,07 | ? | | | + | + |
| 2237,84 | ² P ₁ | | | + | + |
| 2210,63 | ? | | | + | + |
| 2207,06 | ² P ₁ | | | + | + |

De acuerdo con las constancias de los cuadros anteriores, las líneas que se han observado en absorción son las consignadas en la siguiente tabla; como de costumbre se indica con Δj la variación de los cuantos internos.

TABLA III

| λ I. A. | Series | Δj | Observaciones |
|-----------------|-------------------|------------|--|
| 3775,72 | $2^2P_1 - 2^2S_1$ | 0 | Coincide con las bandas. |
| 3229,75 | $2^2P_2 - 2^2S_1$ | -1 | |
| 2921,52 | $2^2P_2 - 4^2D_3$ | +1 | ? |
| 2918,32 | | | |
| 2767,85 | $2^2P_1 - 3^2D_2$ | +1 | ? |
| 2665,57 | $2^2P_2 - 5^2S_1$ | -1 | |
| 2580,14 | $2^2P_1 - 3^2S_1$ | 0 | ? |
| 2538,18 | $2^2P_2 - 7^2S_1$ | -1 | |
| 2379,58 | $2^2P_1 - 4^2D_2$ | +1 | ? |
| 2315,93 | $2^2P_1 - 4^2S_1$ | 0 | |
| 2288,07 | (¹) | | No ha sido mencionada su absorción por ningún autor. |
| 2237,84 | $2^2P_1 - 5^2D_2$ | +1 | |
| 2210,63 | (²) | | |
| 2207,06 | $2^2P_1 - 5^2S_1$ | 0 | ? |
| 2187,00 | (³) | | |
| 2168,61 | $2^2P_1 - 6^2D_2$ | +1 | Líneas netas observadas por primera vez. Mac Lennan, Young e Ireton, <i>l. c.</i> , han observado <i>bandas</i> en esos lugares, en vez de líneas, y Rao, <i>l. c.</i> , líneas sumamente difusas. |
| 2152,01 | $2^2P_1 - 6^2S_1$ | 0 | |
| 2139,44 | (¹) | | |
| 2129,33 | $2^2P_1 - 7^2D_2$ | +1 | |
| 2119,10 | $2^2P_1 - 7^2S_1$ | 0 | |
| 2105,00 | $2^2P_1 - 8^2D_2$ | +1 | |

Hemos observado cuatro cabezas de bandas entre 3225 y 3245 U. Å. En una de las bandas alcanzan a verse dos líneas, lo cual hace notorio la microfotografía (véase lámina espectrogramas 4a y 4b). Esas bandas han sido observadas, también, por Wood y Guthrie y por Grotrian en los trabajos ya citados. Ambos las atribuyen, opinión que compartimos, a un grupo atómico inestable, una molécula de Tl_2 , quizá.

Volviendo al asunto de los estados cuánticos en relación con la temperatura llama la atención el hecho que aparece en varias de las placas: la línea 3775,72 que arranca del nivel 2^2P_1 , se manifiesta en absorción con una intensidad muy grande, lo que demuestra que la densidad del vapor

(¹) Pertenece a la chispa según Eder y Valenta; KAYSER, *Handbuch der Spectroscopie*, 6, página 722.

(²) Línea no clasificada del arco.

(³) Línea que no figura en las tablas.

y, por lo tanto las temperaturas eran mayores también y, en cambio, no hay los menores rastros de la línea verde 5350,46, que corresponde al nivel 2P_2 . Un espectrograma que muestra este hecho de una manera evidente es el n° 2 de la lámina (1).

Que en el Aluminio, Galio e Indio aparezcan muchas de las líneas de absorción correspondientes al nivel 2P_2 se explica por el hecho de que en esos cuerpos la diferencia en volts entre los niveles 2P_1 y 2P_2 es de 0,014; 0,102 y 0,27, respectivamente, vale decir mucho menor que el talio, en el cual esa diferencia es de 0,96 volts. En el Indio, la proporción de átomos que se encuentran en el nivel 2P_2 , a la temperatura de 1100° absolutos, sería, de acuerdo con la fórmula (1), 3,5 veces mayor que en el Talio y en el Galio y Aluminio 9,4 y 68 veces mayor, respectivamente.

§ 4. CONCLUSIONES

1ª De las observaciones resulta, en concordancia con otros investigadores, que el nivel más profundo es el 2P_1 ;

2ª Se ha observado, dentro de la región estudiada, la totalidad de las líneas que corresponden a ese nivel, vale decir las series 2P_1 2S_1 y 2P_1 2D_2 ;

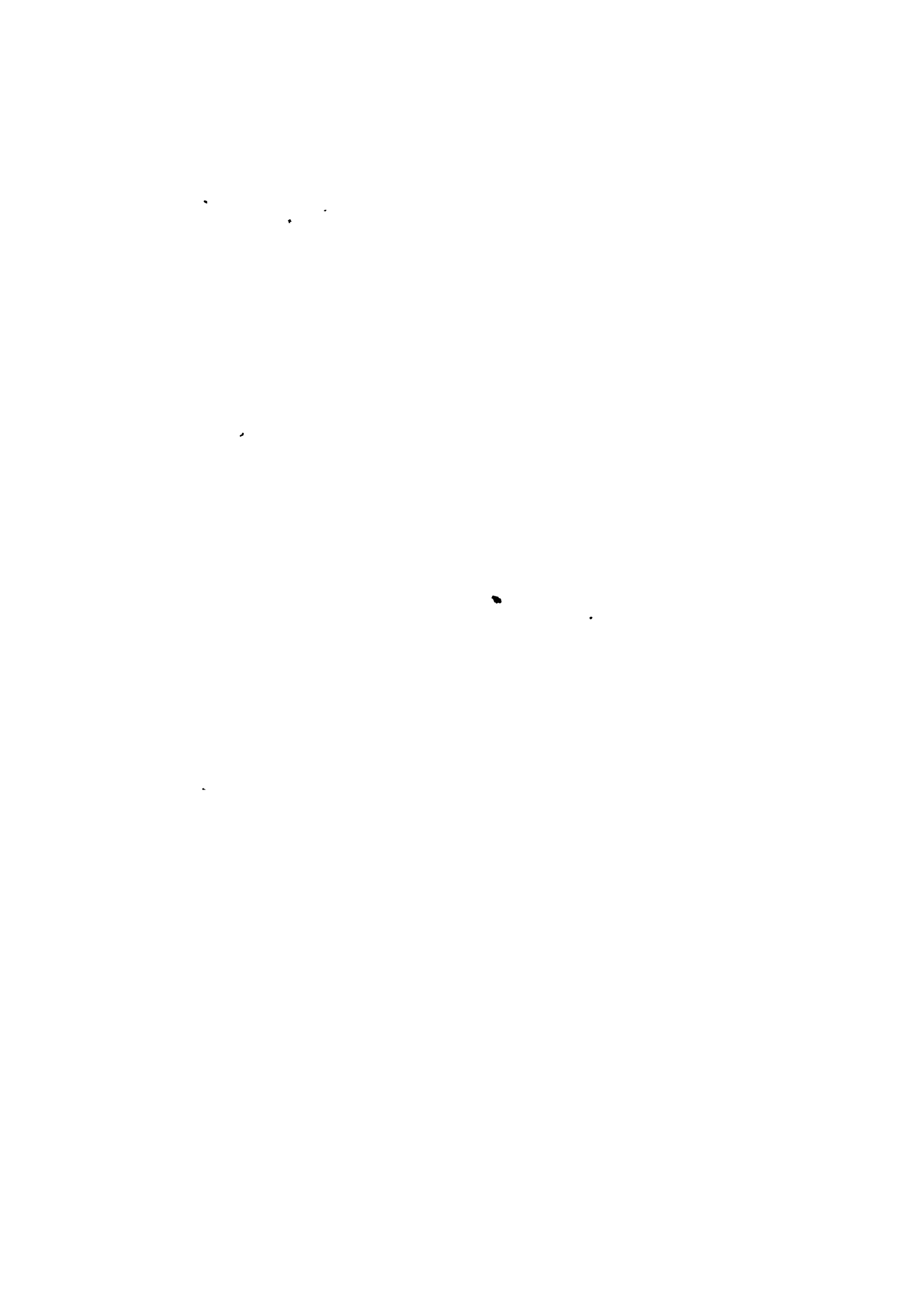
3ª A las temperaturas de 900° y 700° C y aun a temperaturas menores se observan algunas de las líneas que corresponden al nivel 2P_2 ;

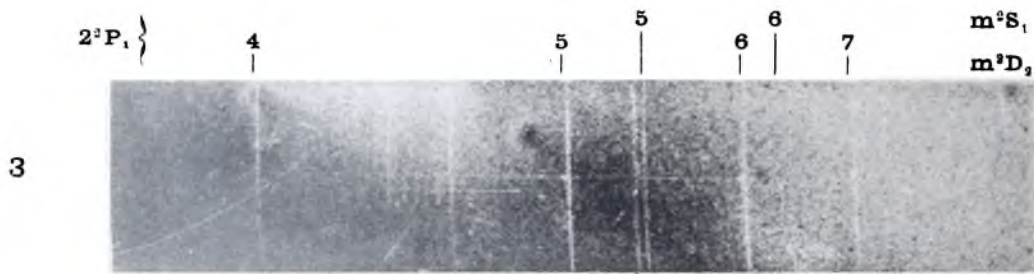
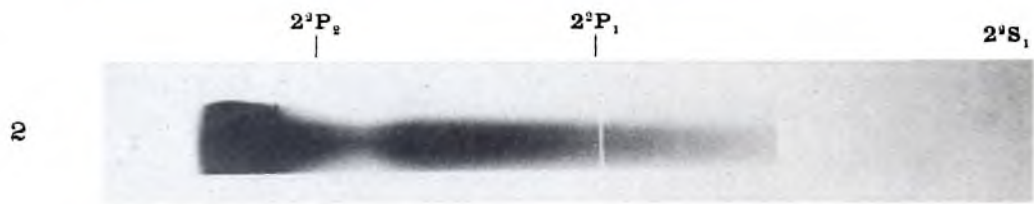
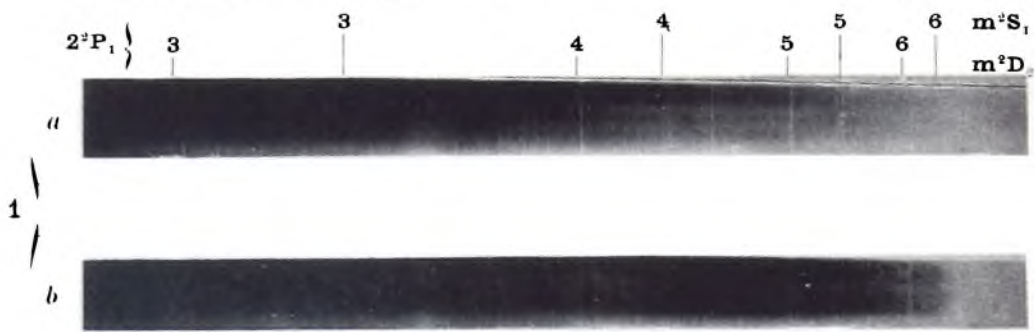
4ª Este último hecho resulta inexplicable a la luz de razonamientos similares a los de Saha.

RAMÓN G. LOYARTE Y ADOLFO T. WILLIAMS.

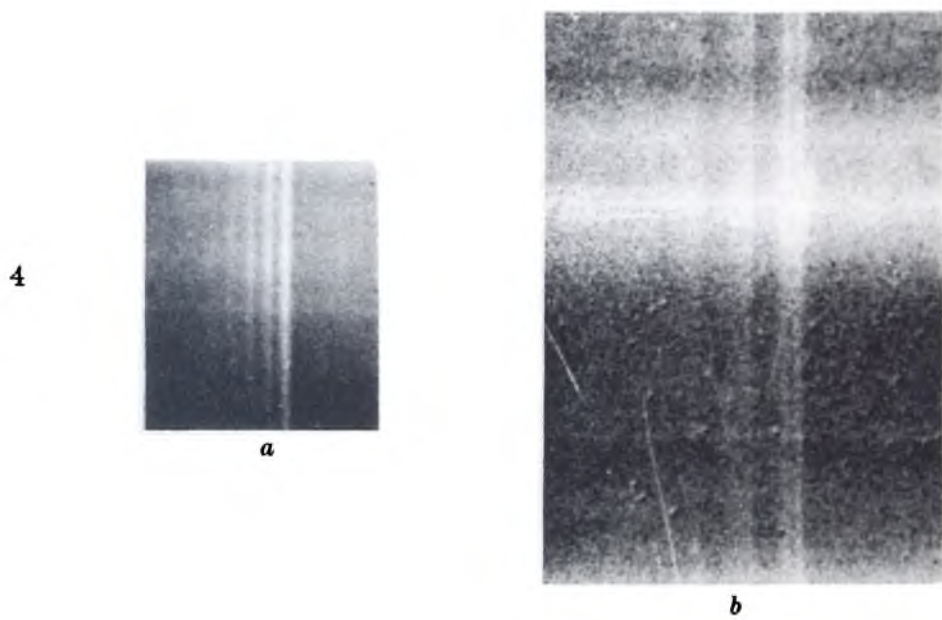
(Entregado a la Secretaría de la Facultad el 20 de junio de 1927, impreso en enero de 1928.)

(1) Conviene hacer notar que esa placa ha sido observada con el bulbo. El camino de los rayos a su través (5 cm) es mucho menor que en el caso del tubo, cuya longitud era de 30 centímetros.





2210,73



ESPLICACIÓN DE LOS ESPECTROGRAMAS

- 1 *a*. Espectro de absorción del vapor de Talio en el tubo de cuarzo de 30 centímetros de largo entre 2900 y 2150 U. A. Espectrógrafo Hilger E/4. Placa Schumann. Exposición : 3 minutos.
- 1 *b*. Espectro de absorción del vapor de Talio en el tubo de cuarzo de 30 centímetros de largo entre 2900 y 2150 U. A. Espectrógrafo Hilger E/4. Placa Schumann. Exposición : 5 minutos.
2. Espectro de absorción del vapor de Talio. Espectrógrafo Hilger E/4. Placa Ilford. Se ve netamente la línea $2^2P_1 - 2^2S_1$ y la ausencia de la línea $2^2P_2 - 2^2S_1$. Exposición : 9 minutos.
3. Espectro de absorción del vapor de Talio. Espectrógrafo Hilger E/37. Placa Schumann. Exposición : 5 minutos. Se ven netamente las líneas observadas por primera vez en absorción $2^2P_1 - 6^2S_1$ (2152,01) y $2^2P_1 - 7^2D_2$ (2129,33) así como la línea no clasificada del arco $\lambda = 2210.73$ que no ha sido mencionada por ninguno de los autores que se han ocupado anteriormente de este asunto.
4. Detalle de la banda degradada hacia el rojo ya mencionada por Grotrian y situada en $\lambda = 3225$. En el espectro 4*b* se puede ver la resolución en un doblete de la línea que forma la cabeza de la banda.