

LES POTENTIELS D'EXCITATION DE L'ATOME DE MERCURE

27

PAR LE DOCTEUR RAMÓN G. LOYARTE (1)

RÉSUMÉ

Les potentiels d'excitation de l'atome de mercure. — L'auteur détermine les potentiels d'excitation de l'atome de mercure au delà du potentiel normal d'ionisation. Plusieurs de ces potentiels — de même que cinq autres de la table définitive de Franck et Einsporn auxquels ne correspondent pas de lignes optiques, ni de termes de série; de même encore que trois autres potentiels trouvés à la suite des mesures effectuées par les dits Franck et Einsporn sous la pression de six millimètres — peuvent, comme le fait voir l'auteur, être obtenus en additionnant aux potentiels qui correspondent à la série normale du mercure, le potentiel 1,4 ou des multiples de ce dernier. Mais ce n'est que l'expérience qui pourra décider la question de savoir si ces potentiels appartiennent au mercure (série anormale), ou s'il faut les attribuer à la présence, dans le tuyau, d'une substance étrangère qui, s'y trouverait, par hasard, d'une façon non prévue.

La détermination du potentiel d'excitation et d'ionisation de l'atome de mercure par la méthode basée sur le choc de ces atomes avec des électrons, a fait, depuis les travaux de Franck et de Hertz (2) en 1914, l'objet de nombreuses recherches; et entre ces dernières, celle de Franck et d'Einsporn (3) doit être signalée. Elle a pour but de mettre

(1) Version par C. C. D. du mémoire présenté par l'auteur à l'Académie dans la séance du 19 juin 1926. Il a été publié en langue espagnole dans le numero 73, page 7 (août 1926) de la « Revista de la Universidad de La Plata, Contribución al estudio de las ciencias físicas y matemáticas, serie matemático-física ».

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

(3) J. FRANCK ET E. EINSPOHN, *Ueber die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes*, *Z. für Phys.*, 2, 18, 1920. Voir aussi : LEON BLOCH, *Ionisation et Réso-*

en évidence un fait exigé par la théorie de Born, a savoir : ce qui vaut pour le premier et pour le dernier terme d'une série, doit également valoir pour les autres termes; de sorte que si l'on a établi : 1° que les potentiels critiques de la première ligne de la série $1S-1p_2$ ($\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$) ont la valeur 4,9; 2° que ceux de la première ligne de la série principale des lignes simples $1S-P$ ($\lambda = 1849 \text{ \AA}$) ont la valeur 6,7; 3° que ceux qui sont relatifs au termes limites des deux séries précédentes : $1S$ ($\lambda = 1188 \text{ \AA}$), c'est-à-dire, au potentiel d'ionisation, ont la valeur 10,4 volts, il a lieu d'espérer que les potentiels qui correspondent aux termes restants seront également révélés. C'est ce que, du reste, confirment les résultats obtenus par Franck et Einsporn.

Ces expériences ont été réalisées avec beaucoup de précision par la méthode photoélectrique, au moyen d'un agencement constitué par un filament, une plaque et deux réseaux. Chaque fois que, en suivant cette méthode, les électrons excitent les molécules en les choquant, et que ces dernières émettent ainsi une ligne, l'émission des électrons de la plaque augmente brusquement et une cassure se produit dans la courbe qui représente le courant à travers le galvanomètre, en fonction de la différence de potentiel entre le filament et le premier réseau.

La table suivante consigne les résultats des recherches de Franck et Einsporn. La pression était comprise entre 0,01 mm. et 6 mm.

La 4^e et la 5^e colonne indiquent, respectivement, les longueurs et le nombre d'ondes des lignes optiques correspondantes; elles ont été, presque toutes, obtenues spectroscopiquement; les autres ont été calculées en se basant sur la théorie des séries.

nance des Gaz et des Vapeurs (tome des *Recueil de Conférences-Rapports*), page 72, 1925; FOOTE AND MOHLER, *Origin of Spectra*, page 137, 1922; et K. T. COMPTON ET MOHLER, *Ionisierungs und Anregungsspannungen* (version allemande de R. Suhrmann, 1925), page 13.

1 Numero de la ligne	2 Volts observés	3 Discontinuité	4 Longueur d'onde	5 Nombre d'ondes	6 Notation	7 Volts calculés a partir de la longueur de l'onde
1	4,68	Intense sous toutes les pressions	2656,5	37643,3	1S — 1P ₃	4,66
2	4,9	Très intense, spécialement aux pressions élevées	2537	29410,4	1S — 1P ₂	4,86
3	5,32	Faible sous toutes les pressions	2338 a 2313	—	—	5,3
4	5,47	Intense uniquement sous les pressions moyennes	2271	44041	1S — 1P ₁	5,43
5	5,76	Intense sous toutes les pressions	2150	46534	1P ₃	5,73
6	6,04	Faible sous toutes les pressions	?	?	?	?
7	6,30	Faible sous toutes les pressions	?	?	?	?
8	6,73	Intensité moyenne sous toutes les pressions	1849,6	54064	1S — 1P	6,67
9	7,12	Intense aux pres. élevées; faible aux basses pres.	?	?	?	?
10	7,46	Intensité moyenne sous toutes les pressions	?	?	?	?
11	7,73	Intensité moyenne sous toutes les pressions	1604	62347	1S — 1S	7,69
12	8,35	Faible sous toutes les pressions	?	?	?	?
13	8,64	Faible sous toutes les pressions	1436	69658	1S — 2P ₂	8,58
14	8,86	Intensité moyenne sous toutes les pressions	1403	71291	1S — 2P	8,79
15	9,37	Faible sous toutes les pressions	1400	71393	1S — 2P	8,81
16	9,60	Intensité moyenne sous toutes les pressions	2656, 2656	37643	1S — 1P ₃	4,66 + 4,66 = 9,32
17	9,79	Faible sous toutes les pressions	1308	76463	1S — 3P ₂	9,44
18	10,38	Intensité moyenne sous toutes les pressions	2556	37643	1S — 1P ₃	4,66 + 4,86 = 9,52
		Intense aux basses pres.; faible aux pres. élevées	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

Quand il s'agit de cinq potentiels, des doutes se produisent relativement à certains lieux, car, d'un côté, on ne connaît optiquement pas les lignes; et, d'un autre, on n'a pas pu trouver les termes de séries qui devraient leur correspondre. Le premier fait ne doit pas nous surprendre, malgré les doutes que le nombre de lignes soulèvent, car les lignes ultraviolettes $1S - 1p_3$ ($\lambda = 2656 \text{ \AA}$) et $1S - 1p_1$ ($\lambda = 2270 \text{ \AA}$) n'avaient pas été observées, ni en émission ni en absorption. D'après Bloch (*op. cit.*, page 76, 1923), la seconde aurait été observée dans la décharge condensée. Nous croyons que l'explication peut se baser, autant sur le *principe de la sélection* (auswahlprinzip) que sur le fait que l'énergie enmagasinée dans un atome excité, peut être transmise à un autre atome, au moyen du choc (1); et, ainsi transmise, elle se révèlerait en partie dans cet autre atome sous la forme d'énergie d'excitation; il pourrait aussi s'agir d'une énergie cinétique qui se partagerait entre les atomes participant au choc. C'est ce qui devrait arriver dans le présent cas. Mais ce qui nous a surtout vraiment étonné, c'est le manque des termes de série qui devraient leur correspondre. Nous nous sommes alors demandé si ces potentiels n'étaient pas autre chose que de simples effets d'un potentiel plus faible provenant, soit du mercure même, soit de quelque autre substance étrangère, se trouvant là pour des causes ou des circonstances imprévues. Telles étaient, entre autres, nos pensées au début de nos expériences.

Nous avons employé une tube portant une seule grille constituée par une plaque de nickel percée de trous de 0,5 mm. dans la région centrale, et de 1 mm. dans le restant. Avec cette plaque, nous avons construit un prisme de base carrée de 3 cm. de côté comme l'indique la figure 1.

A 2 mm. de cette base, nous avons placé la plaque de même métal. Les pièces précédentes avaient une longueur de 9 cm. Un tout petit segment de filament de lampe de radiotéléphonie de la C^{ie} Western, consistant en un très mince ruban de platine recouvert d'oxyde de

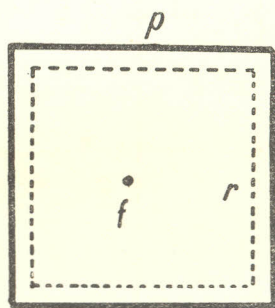


Fig. 1. — p, plaque; r, réseau; f, filament

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

barium et de strontium, constituait le filament de l'appareil. Ce dernier était mis en série avec un conducteur placé dans l'axe de figure de la plaque et de la grille. Le filament se trouvait en face des trous de 0,5 mm. de la grille.

Si la réseau est constitué par une plaque criblée de tout petits trous, on peut faire en sorte que les lignes excitées entre elle et le filament, envoient très peu de lumière sur la plaque; l'effet photoélectrique se produira, alors, d'une façon appréciable quand les électrons excitent les atomes entre la grille et la plaque. Si la différence de potentiels, qui s'oppose au mouvement des électrons, est moindre que le potentiel que l'ont veut mettre en évidence, les cassures obser-

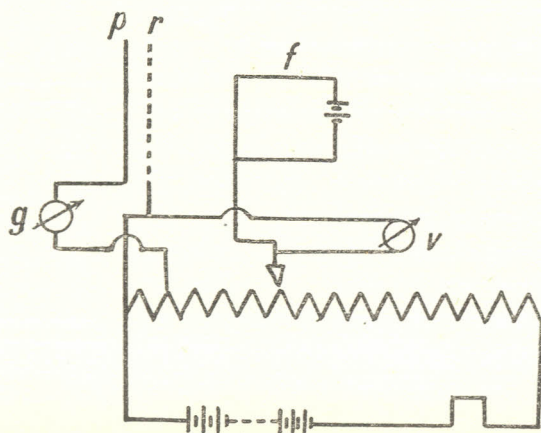


Fig. 2. — *p*, plaque; *r*, réseau; *f*, filament; *g*, galvanomètre; *v*, voltmètre

vées dans la courbe qui représente le courant à travers le galvanomètre, en fonction de la différence de potentiel entre la grille et le filament, proviennent, non seulement de ce que les électrons qui excitent les atomes, perdent leur énergie cinétique et ne peuvent remonter ce champ contraire, mais aussi des électrons arrachés à la plaque par la lumière qu'émettent les atomes excités. Si cette émission est appréciable, les sommets des cassures apparaissent, lorsque la ligne est excitée, précisément sous la grille, car, à ce moment, l'effet photoélectrique est considérablement diminué, c'est-à-dire, diminuée aussi la perte d'électricité négative de la plaque. Ceci rendait possible les recherches au delà du potentiel d'ionisation, chose particulièrement importante pour pouvoir vérifier l'apparition de potentiels capables de ratifier certains faits que nous avons découverts dans nos recherches relatives aux mesures même de Franck et Eins-

porn. Si la différence des potentiels entre la grille et la plaque est suffisamment petite, les effets de la ionisation ne se font pas outre-ment sentir, et les potentiels qui correspondent à la somme des autres potentiels critiques, peuvent être révélés bien au delà de ce point.

La figure 2 indique, schématiquement, l'installation. Le galvanomètre employé était un exemplaire cuirassé de Dubois Rubens; le voltmètre, le grand modèle *standard* de la Weston.

Nous indiquons ci-dessous les données numériques d'une des mesures réalisées à 30° C :

Différence de potentiel entre le réseau et le filament en volts	Déviations du galvanomètre en millimètres	Différence de potentiel entre le réseau et le filament en volts	Déviations du galvanomètre en millimètres	Différence de potentiel entre le réseau et le filament en volts	Déviations du galvanomètre en millimètres
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		

Ces résultats sont graphiquement indiqués par les figures 3 et 3'. En ajoutant à tous les potentiels la valeur 0,44 volts, qu'il faut additionner à 4,42 volts (voir fig. 3) pour obtenir le potentiel d'excitation de la ligne 2537 Å — comme celà est de pratique — on éliminera les erreurs qui proviennent, soit des vitesses initiales des électrons, soit de d'autres causes bien connues. On obtient ainsi, les potentiels suivants :

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

On peut également distinguer d'autres points anguleux dans la première partie de la courbe (fig. 3), par exemple, dans ceux qui correspondent aux voisinages des potentiels 6,67 et 7,73. Dans cette partie, les observations étaient espacées car, comme nous l'avons expliqué plus haut, cette région n'est pas aussi intéressante que celle

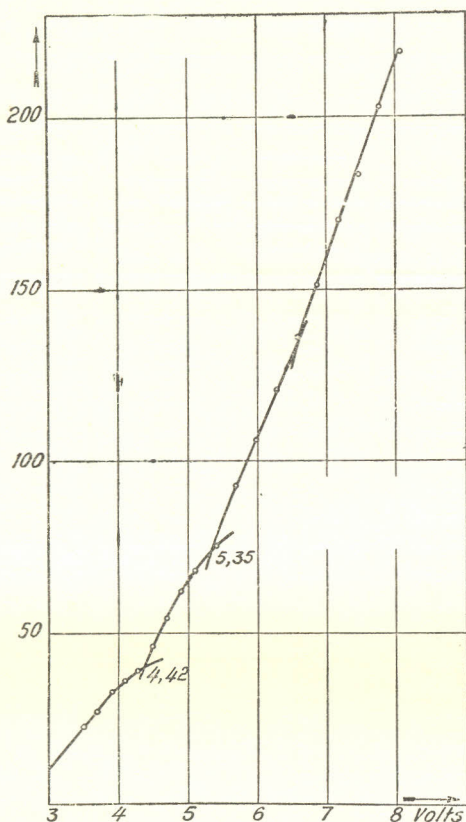


Fig. 3. — Les ordonnées représentent les élongations du galvanomètre. A chacune des valeurs écrites, des ordonnées de la courbe il faut ajouter 0.44 volts.

d'au-delà. Il en résulte que la courbe ne peut nous montrer toutes les particularités du courant à travers le galvanomètre. Il y a cependant un certain contraste dans le fait de n'être pas signalés par des cassures bien nettes, les lieux des potentiels divers compris entre 5,76 et 8,86, tandis que ces cassures sont si notoires après le potentiel 9,73. Ce fait n'a peut être l'air de rien, mais nous le croyons important.

Notons, maintenant, que les cinq potentiels douteux de la table de Franck et Einsporn auxquels ne correspondent pas de lignes optiques connues ni de termes de séries, s'obtiennent en additionnant aux potentiels qui correspondent à des lignes d'optique connues ou des

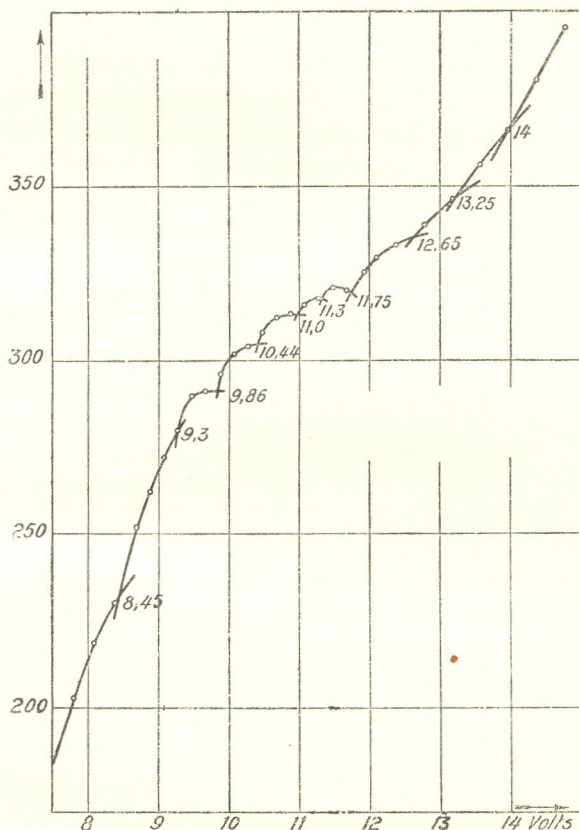


Fig. 3. — Les ordonnées représentent les élongations du galvanomètre. A chacune des valeurs écrites, des ordonnées de la courbe il faut ajouter 0.44 volts.

termes de séries, soit le potentiel 1,4 soit de double ou le triple de 1,4. Et cela à lieu aussi pour d'autres points qui semblent avoir été négligés par ces investigateurs (1). Cela arrive encore pour quelques

(1) Quelques uns de ces points deviennent visibles dans les observations faites à 50° C, et dans toutes celles réalisées à 158° C. Les renseignements donnés sur leurs travaux par Franck et Einsporn dans le *Z. für Phy.* cité plus haut sont très concis. Ils annonçaient une *Dissertation* prochaine de Einsporn, où il consigne-

uns des points observés par nous-même. Il en résulte que, ou bien le mercure offre un potentiel d'addition de cette valeur — ce qui comporte l'existence d'une série anormale — ou bien qu'il existait dans le tube, une substance, peut-être le césium, dont il faudrait chercher la provenance dans l'oxyde, ou dans les oxydes, qui recouvrent le filament.

Commençons d'abord par les cinq potentiels mentionnés, qui, dans la table suivante, figurent à la 1^e colonne, tandis que dans la 2^e, figurent les sommes de quelques uns des potentiels dont l'existence est pleinement justifiée par cette valeur de 1,4.

1 Potentiel des observations de Franck et Einsporn	2 Valeur des sommes des potentiels avec 1,4 ou ses multiples
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	$5,47 + 1,4 + 1,4 = 8,27$

Cette table fait bien voir que la concordance numérique est parfaite; les différences sont, en général, très inférieures à 1 pour cent. Les potentiels-sommes doivent, d'ailleurs, se montrer dans tous les cas, du moins quand l'addition du potentiel 1,4 est vérifié par les potentiels correspondant aux lignes intenses. La table suivante montre bien que cela a lieu effectivement. La 1^e colonne contient tous les potentiels qui figurent dans la courbe des observations de Franck et Einsporn (voir fig. 4), et qui correspondent à la pression de 6 mm. La 2^e colonne contient, de nouveau, les potentiels de la table définitive donnée par ces auteurs. La 3^e colonne porte ce que nous pouvons considérer comme l'origine des faits.

rait de nombreux détails sur la construction du tube, sur l'expérience relative au choc des électrons par des atomes de mercure; ainsi que la discussion des résultats. Nous avons demandé l'envoi de cette *Dissertation*, il y a quelque temps, à la maison Hirzel de Leipzig; on nous a répondu qu'elle n'a pas été publiée. Une seule copie de l'original se trouve à l'Institut de Göttingue.

1	2	3
4,68	4,68	Terme de série (la ligne n'a pas été observée).
4,9	4,9	Ligne.
5,3	5,32	Ligne.
5,47	5,47	Ligne (observée optiquement en 1923).
5,70	5,76	Ligne.
? 6,06	? 6,04	$4,66 + 1,4 = 6,06$.
? 6,32	? 6,30	$4,9 + 1,4 = 6,30$.
6,7	6,73	Ligne et $5,3 + 1,4 = 6,7$.
? 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	Ligne et $4,9 + 2 \times 1,4 = 7,7$.
? 8,12	—	$6,73 + 1,4 = 8,13$ et $5,3 + 2 \times 1,4 = 8,1$.
? 8,35	? 8,35	$5,47 + 2 \times 1,4 = 8,27$.
8,56	8,64	Ligne et $5,73 + 2 \times 1,4 = 8,53$.
8,85	8,86	Ligne et $4,66 + 3 \times 1,4 = 8,86$.
? 9,21	—	$7,75 + 1,4 = 9,15$ et $4,9 + 3 \times 1,4 = 9,10$.
9,38	9,37	$4,68 + 4,68 = 9,36$ et $6,7 + 2 \times 1,4 = 9,5$ (faible).
9,61	9,60	Ligne et $4,68 + 4,9 = 9,58$ et $7,75 + 2 \times 1,4 = 9,65$.
9,68	9,79	$4,9 + 4,9 = 9,8$ (fort) et $5,73 + 3 \times 1,4 = 9,93$ (très faible).
	10,38	Ligne et $8,89 + 1,4 = 10,29$.

Cette table étant, par elle-même, suffisamment éloquente, nous croyons tout commentaire superflu.

Passant, maintenant, aux valeurs trouvées par nous, rien n'est à rechercher relativement aux quatre premières qui correspondent à des lignes bien connues; nous avons annoté les autres dans la première colonne de la table suivante; dans la deuxième figurent les sommes des potentiels qui les produisent.

Dans quelques intervalles de cette région, se succèdent, peu espacés, des potentiels divers d'addition, de sorte que l'on ne doit pas prévoir de cassure correspondante à toutes les sommes de potentiels (1) de même que l'on ne doit pas, non plus, exiger une grande précision. Quelques unes de ces cassures sont, cependant, si prononcées, et quelques autres si suffisamment distantes des sommes des potentiels auxquels correspondent des lignes ou des termes de séries, que les potentiels s'y rapportant, sont assez exacts, et on peut en

(1) Il va de soi que les cassures correspondantes à des sommes de plusieurs valeurs, dont une d'elles est faible, n'apparaîtront pas, ou seront peu accusées; l'intensité dépend beaucoup de la pression.

inférer, avec certitude, la confirmation du fait que nous avons signalé relativement aux cinq potentiels de la table définitive de Franck et

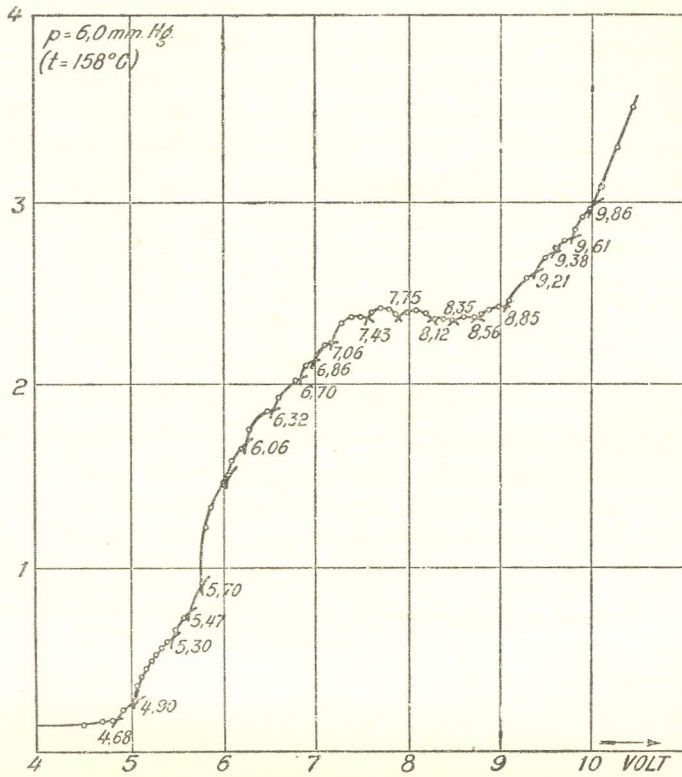


Fig. 4

Einsporn et à trois autres de la courbe des observations des mêmes auteurs sous la pression de 6 mm.

1 Potentiels	2 Origine
10,3	18 et 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.

Dans la table ci-dessus, nous avons signalé par un astérisque ceux des potentiels dont la présence est uniquement explicable comme étant la somme d'un potentiel auquel correspond des lignes d'optique ou des termes de séries, avec le potentiel 1,4. Celui qui est signalé par deux astérisques, provient de la superposition de trois sommes, dans un petit intervalle; il lui correspond une cassure très prononcée (11,75, sans correction, voyez la courbe). On peut en dire de même des trois valeurs qui le suivent.

¿ Quel est l'origine du potentiel 1,4?

De ce qui précède, il découle sans contredit, que les cinq potentiels de la table définitive de Franck et Einsporn, ainsi que trois autres mesurés par ces expérimentateurs sous la pression de 6 mm., de même encore que plusieurs autres par nous-même observés, s'obtiennent en ajoutant aux potentiels de la série normale du mercure le potentiel 1,4. ¿ Quel est l'origine de ce potentiel (ou de ces potentiels) d'addition? ¿ Appartient-il au mercure, ou vient-il de quelque autre matière qui se trouvait éventuellement dans le tube? Nous ne pouvons rien affirmer pour le moment, faute de preuves indéniables. Nous tâcherons d'éclaircir le point en réalisant de nouvelles expériences. Il est cependant singulier que cette valeur coïncide si exactement avec le potentiel du césium. Les potentiels de résonance de la vapeur de ce corps sont au nombre de deux, très voisins l'un de l'autre; leurs valeurs figurent dans la table suivante :

Élément	$1\sigma - 1\pi_{1,2}$		Potentiel de résonance	
	ν en cm^{-1}	$\lambda \text{ \AA}$	Calculé	Observé
55 Cs	11732	8521,1	1,448	1,48
	11178	8943,5	1,380	

La valeur moyenne des deux valeurs théoriques est ainsi 1,41.

A ce potentiel 1,41 correspond les suivantes longueurs et nombres d'onde :

$$\lambda_{A_0} = \frac{c^2 h}{e V} = 8819 \text{ \AA} = 0,8819 \mu; \quad \nu = \frac{e V}{c^2 h} = 11346.$$

Cette coïncidence ajoutée au fait que ce potentiel 1,4 n'a pu être observé directement quand la différence entre le potentiel du filament et celui de la grille à, justement, cette même valeur, ou un de ses multiples, etc. (1), tandis qu'il se révèle d'une façon bien claire et définie dans les sommes, quand il s'agit des potentiels déjà indiqués, alors que la différence des potentiels entre le grille et le filament est telle que la chute de 1,4 volts, ou de deux fois 1,4 volts, etc., se trouve réalisée dans une région très voisine du filament. Tout cela porte à croire que ce potentiel peut provenir d'une substance (peut-être le césium ou un de ses composés) provenant des impuretés des sels employés dans la fabrication du filament d'oxyde de barium et de strontium, substance qui se vaporiserait et se trouverait uniquement dans le voisinage du dit filament sous forme de vapeur. Nous insistons à remarquer, cependant, qu'il ne s'agit que d'un simple soupçon, et que ce n'est que l'expérience que pourra décider sur la vraie origine de ce potentiel. Nous en ferons l'objet de nos activités prochaines.

(1) Cette valeur n'apparaît évidemment pas dans les mesures de Franck et Einsporn.