

SUR LES SÉRIES PRÉSUMÉES ANORMALES

DE L'ATOME DE MERCURE (1)

PAR LES DOCTEURS RAMÓN G. LOYARTE ET ADOLFO T. WILLIAMS

RÉSUMÉ

Dans cet article, les auteurs exposent leur étude spectroscopique de la vapeur de mercure excitée par des chocs d'électrons. Ils ont obtenu des spectrogrammes où non seulement figurent des lignes qui appartiennent aux séries connues du mercure, ainsi que d'autres non classifiées, mais encore les lignes 2045 et 1973 U. A. qui, très probablement, correspondent, l'une à λ calculé : 2041,33 et l'autre à λ , 1970,25; ces lignes sont les deux premières de celles des séries anormales dont l'existence a été déduite des observations électriques de Franck, Einsporn et de l'un des auteurs de cet article. MM. Loyarte et Williams annoncent une prochaine recherche des lignes restantes dans la région Schumann-Lyman au moyen d'un spectographe à réseau dans la vide, de façon à établir, sans qu'il y est lieu a aucun doute, l'existence de séries anormales de l'atome de mercure.

Nous avons, pas des travaux antérieurs, fait voir que les potentiels divers d'excitation de l'atome de mercure, auxquels ne correspondent pas de lignes optiques ni de termes de série, s'obtenaient (2) en additionnant aux potentiels de lignes connues, le potentiel 1,4 volts, ou des multiples de ce nombre (3), ce qui fait présumer l'existence de séries anormales du mercure, comme celà arrive, par exemple, pour

(1) Mémoire présenté à l'Académie dans sa séance du 18 novembre 1926. Version de l'espagnol par C. C. D.

(2) R. G. LOYARTE, *Les potentiels d'excitation de l'atome de mercure*, en *Anales de la Academie*, t. I, p. 366.

(3) ADOLFO T. WILLIAMS y RAMÓN G. LOYARTE, *Posible significado del potencial de adición 1,4 voltios en el átomo de mercurio*, dans *Contribución al estudio de las ciencias físicas y matemáticas*, «revista de la Universidad de la Plata», v. IV, p. 35, 1926.

le thallium et les spectres du calcium, du strontium et du barium.

La preuve définitive de l'existence de ces séries, ne saurait être trouvée que par l'observation même des lignes en question; et puisque il n'y en a que deux dans la région accessible aux spectrographes de quartz, soit la 2041,3 et la 1970, tout se réduit, dans de telles les conditions, à la recherche de ces lignes.

Puisque le procès de l'émission dépend du genre d'excitation, c'était le cas d'exciter le mercure par des chocs d'électrons. A cet objet, nous avons construit un tube spécial (fig. 1). Le filament, de 6 millimètres de longueur, fut tiré d'une lampe de radiotéléphonie de la Western Electric; la grille et les deux anneaux de protection étaient en platine, le restant en niquel. La plaque constitue une chambre enveloppant la capsule porteuse de la grille et du filament; elle est pourvue d'une large rainure, un des bords de laquelle se trouve dans le plan de la grille. On évite ainsi la diffusion des électrons et, par conséquent, la possibilité de charger les parois du tube, fait qui doit être tenu en ligne de compte vu la longue durée des observations. Outre cela, cette disposition empêche que la radiation émise par les atomes, ne puisse, du moins en grande partie, sortir que par la rainure, et cela était le principal objet de cet agencement. La lame de quartz a été collée avec un mastic spécial obtenu par la dissolution à chaud de gomme laque dans l'huile que le goudron de bois distille à 300° C.

L'installation complète est schématiquement représentée par la figure 2. La pompe était un exemplaire du grand modèle, en acier, de Gaede. Elle était, à travers une clef, connectée d'une façon permanente avec le tube d'excitation. On pouvait ainsi faire le vide à un moment quelconque. Cette dernière circonstance était importante, car, à cause du mastic qui fixe la lame de quartz, le tube ne pouvait être chauffé au delà de 70° C (1); donc, pour obtenir l'élimination, tant de la vapeur d'eau occlue et absorbée par le verre, que des gaz occlus de même par le verre et par les parties métalliques, il fallait faire l'évacuation avant de commencer les opérations; et ce, au moins deux ou trois fois par jour pendant deux ou trois jours. Malgré que, de cette façon, on ne pouvait compter sur l'élimination totale de ces corps, tout de même on en enlevait une quantité suffisante pour le cas.

Le compartiment I fut maintenu à 50° C et le II à 60° C de cette

(1) Le mastic fond vers 110° C; mais à 70° C il se ramollit assez pour s'étendre lentement sous la pression de la lame, en l'obstruant ainsi partiellement.

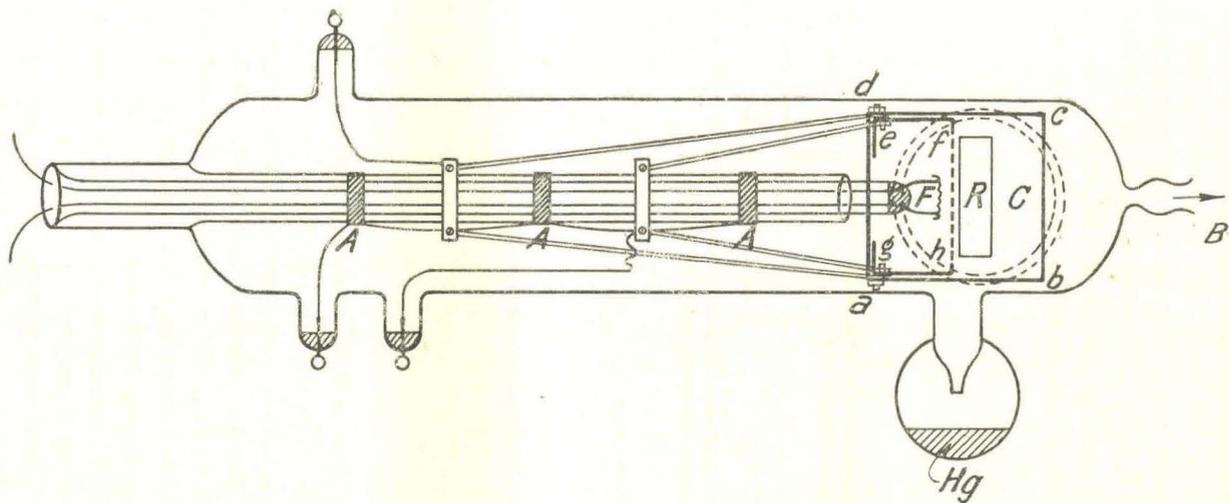


Fig. 1. — Tube (modèle de l'Institut de physique construit dans son atelier) pour l'observation spectroscopique du choc électronique :
 A, A, A, anneaux de protection; B, pompe: *a*, *b*, *c* et *d*, plaque; R, fente; *e*, *f*, *g*, *h*, capsule qui porte le réseau; F, filament; C, lame de quartz.

façon, le mercure distillait continuellement vers les tubes extérieurs : Il y avait toujours de la vapeur nouvelle dans le tube; et sa condensation sur la lame de quartz était empêchée.

Le spectrographe employé était le petit modèle de quartz de Hilger (modèle E/37).

On a cru préférable devoir, pour le cas, employer un courant d'électrons très petit afin d'éviter que les atomes de mercure se trouvasent, dans des espaces à charges de volumes élevées, ce qui aurait peut-être pu modifier ses conditions d'émission. Considérant que

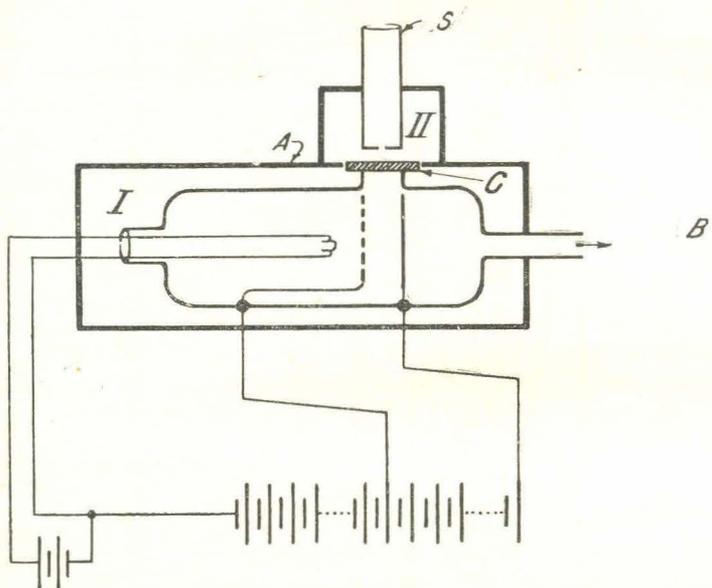


Fig. 2. — Schéma de l'installation : S, spectrographe; B, pompe; A, caisse en bois

notre but n'était pas la détermination spectroscopique des potentiels correspondants aux lignes du mercure — question du reste, déjà étudiée — mais de savoir si le mercure, excité par des chocs d'électrons, émet les lignes en question, nous avons employé, afin d'augmenter l'intensité de la radiation, des potentiels relativement élevés; de cette façon les électrons ont, entre la grille et la plaque, plusieurs fois l'énergie nécessaire à l'excitation des atomes.

La température du filament était telle, que le courant à toujours été inférieur à 2×10^{-5} ampères.

Nous avons obtenu huit plaques de spectrogrammes une desquelles contient, spécialement, un très grand nombre de lignes que nous avons

identifié utilisant des résultats de Lord Rayleigh (1) et de Lehmann & Straubel (2). Les longueurs d'onde 2045 U. A. et 1973 U. A. qui correspondent aux premières lignes de deux des séries anormales, ont été déduites par les procédés ordinaires d'interpolation de la courbe de dispersion du spectrographe. La plaque était une Schumann, l'exposition de 50 heures : la différence de potentiel entre la grille et filament, 46 volts; et entre la grille et la plaque, 20 volts.

A juger par les résultats de E. Einsporn (3), la formation d'un atome de mercure doublement ionisé, exigerait, peut-être, des électrons de 42 volts, de sorte que, avec cette chute de potentiel, les électrons n'arriveraient pas à arracher deux électrons de l'atome; ils ne feraient que produire des excitations ou des ionisations dans des atomes différents. Cette observation à certaine importance pour la classification des lignes.

Nous avons consigné, dans la table 1 qui suit, les lignes de ce spectrogramme. I représente l'intensité des lignes, Δk , les variations des « quanta » azimuthaux et Δj celle des internes.

Il est fort probable que les lignes 2045 et 1953 sont, respectivement, les lignes 2041,33 et 1970,25, c'est-à-dire les deux premières des deux séries anormales en question. La ligne 1970,25 se trouve d'accord avec le principe de la sélection; il n'en est pas de même de l'autre; fait qui pourrait peut-être s'expliquer, si l'on admet cette correspondance, par la plus forte intensité de la première (1973).

L'absence de la ligne 1^1S-1^1P est due, très probablement, à ce que, étant d'une émission très faible, la facilité qu'a cette ligne à s'invertir l'a fait absorber par le mercure qui se trouve dans le tube.

Dans notre précédent mémoire, nous avons établi, comme terme du spectre d'arc de deuxième espèce de l'atome de mercure, un terme profond : $1S' = 174.940,1 \text{ cm}^{-1}$, de même que la forme

$$\nu = x + K(\Delta\nu)$$

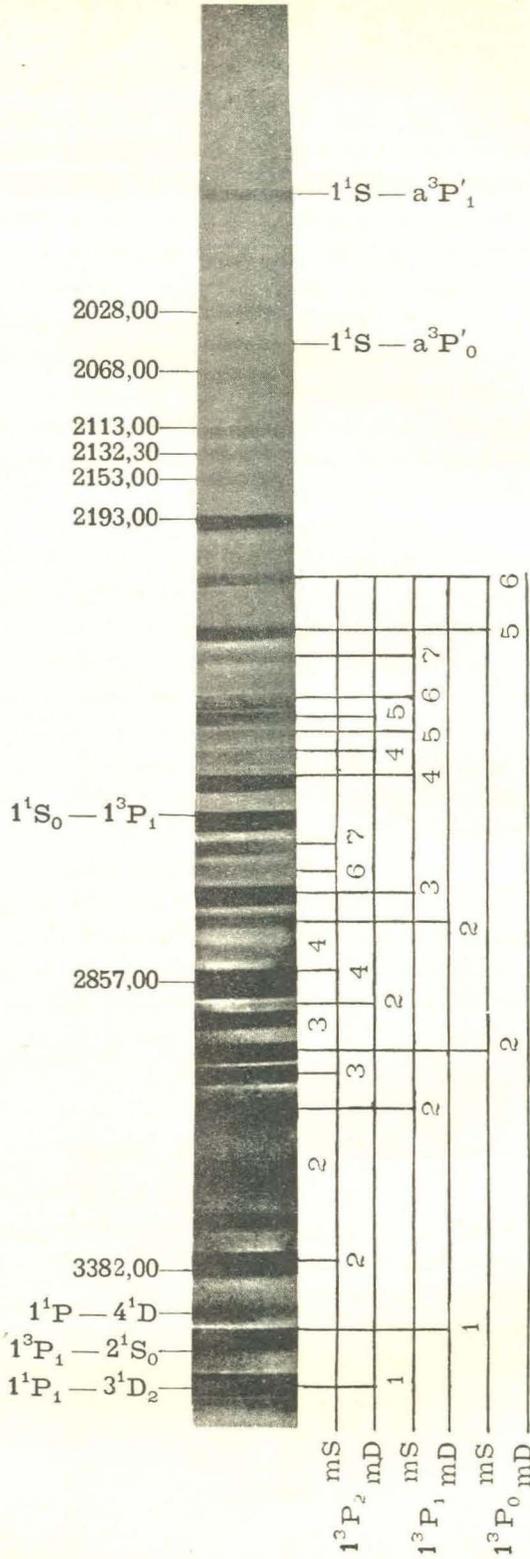
pour les termes qui se combinaient avec le premier.

(1) LORD RAYLEIGH, *Luminous vapour from the Mercury Arc and the progressive changes in its spectrum*, dans *Proceeding Roy Soc. (A.)*, t. CVIII, p. 262, 1925.

(2) KAYSER, *Handbuch der Spectroscopic*, t. V, p. 548.

(3) E. EINSPORN, *Ueber die Anregungs und ionisierungs spannungen des Quecksilber*, dans *Zeitschrift für Physik*, t. V, p. 208, 1923. La valeur, 42 volts, n'est pas sûre.

Séries de lignes isolées, d'intercombination et lignes non classées



Séries anormales

Séries de triplets normaux

TABLE I

| Série | λ I. A. | I | Δk | Δj | Observations |
|---------------------|-----------------|----|------------|------------|---|
| $1^3P_1 - 1^3S_1$ | 4358,34 | 8 | -1 | 0 | |
| $1^1P_1 - 3^1D_2$ | 4347,50 | | +1 | +1 | |
| $1^3P_1 - 2^1S_0$ | 4077,83 | 8 | -1 | -1 | |
| $1^3P_0 - 1^3S_1$ | 4046,56 | | -1 | +1 | |
| $1^1P_1 - 4^1D_2$ | 3906,40 | 1 | +1 | +1 | |
| $1^3P_2 - 2^3D_3$ | 3650,15 | 8 | +1 | +1 | |
| | 3382,00 | 6 | | | λ selon 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 | | | λ selon Lord Rayleigh. |
| $1^3P_2 - 4^3D_2$ | 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 | |
| $1^1S_0 - 1^3P_1$ | 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, » |
| $1^1S_0 - a^3P^0_0$ | 2045,00 | 1 | +1 | 0 | $\lambda_c = 2041,33$ (série anormale). |
| | 2028,30 | 1 | | | 2027,7, I=3, Lehman y Straubel. |
| $1^1S_0 - a^3P^1_1$ | 1973,00 | 2 | +1 | +1 | $\lambda_c = 1970,25$ (série anormale). |
| | 1942,52 | 1 | | | 1941,6, I=3, Lehman y Straubel. |

Dans cette expression x pourrait être 1^3P_2 , 1^3P_1 , 1^3P_0 et 1^1P_1 , $K = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, et $\Delta\nu$ la constante d'écoulement équivalente à 1,4 volts. On a, alors, dans la période d'excitation de l'atome par le déplacement des deux électrons situés dans l'orbite $1S(6_i)$ du mercure, le schéma suivant :

$$1^1S_0 \rightarrow x + k(\Delta\nu); \quad 1S' \leftarrow 1^1S_0$$

et dans la période d'émission :

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

L'hypothèse établie par Russell & Saunders (1) pour expliquer l'existence des séries anormales dans les spectres de l'arc de Ca, Sr et Ba, nous a suggéré une autre explication qui n'exige pas un terme aussi profond que le $1S'$, lequel implique une altération fondamentale dans la configuration de l'atome de mercure. Les auteurs admettent que l'émission des lignes des séries anormales sont dues au déplacement simultané de deux électrons des orbites extérieures vers les intérieures, et que, à cause de cette simultanéité, l'énergie correspondante à deux sauts quantiques, est émis en un seul « quanta »; c'est-à-dire, que les fréquences qui correspondent aux deux sauts s'additionnent.

Si l'on admet cette hypothèse, il viendra au moment de l'excitation :

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

et au moment de l'émission :

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

Pour les séries anormales qui figurent dans le table II de notre antérieure publication, les formules générales qui leur correspondraient, seraient, en employant toujours la notation de Russell et Saunders et en appliquant au cas du mercure l'hypothèse de ces auteurs :

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

(1) H. N. RUSSELL et F. A. SAUNDERS, *Astrophys Jour.*, LXI, p. 38, 1925.

en posant

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

Il correspond, par contre, les notations suivantes, si l'on admet l'existence du terme profond $1S'$:

$$1S' - [1^3P_2 + K(\Delta\nu)]$$

$$1S' - [1^3P_1 + K(\Delta\nu)]$$

$$1S' - [1^3P_0 + K(\Delta\nu)]$$

$$1S' - [1^3P_1 + K(\Delta\nu)].$$

Le table I de notre étude antérieure mérite d'être complétée dans le sens d'établir toutes les combinaisons possibles que peuvent donner des valeurs coïncidentes, soit en les combinant entre elles, soit en ajoutant le terme constant 1,4 volt ($\Delta\nu = 11345,2 \text{ cm}^{-1}$) ou un de ses multiples.

La table suivante résume les données pertinentes.

TABLE II

| V_o | V_c | O-C | Origine 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 | $1^1S_0 - 1^3S_1 + 1^1S_0 - 1^1P_1$ |
| » | $9,79 + 4,69 = 14,47$ | -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 | $? + 2 \times \Delta\nu$ |
| 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 | $1^1S_0 - 2^1P_1 + 1^1S_0 - 1^3P_1$ |
| » | $8,89 + 4,68 = 13,57$ | + , 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 | $1^3P_0 + 1^3P_0$ |

CONCLUSIONS

1^a On a étudié spectroscopiquement le vapeur de mercure excitée par un choc d'électrons;

2^a Dans les spectrogrammes, ont apparu entre autres, les lignes 2045 et 1973 Å. qui, très probablement, correspondent, respectivement aux 2041,33 et 1970,26 — qui sont les deux premières de deux des séries anormales du mercure dont l'existence a été inférée des observations électriques de Frank, Einsporn, et l'un de nous;

3^a Nous pensons faire la recherche des lignes restantes non accessibles aux spectrographes de quartz, au moyen du spectrographe à vide de Lyman.

NOTE ADDITIONNELLE

Deux mémoires sur les potentiels d'excitation du mercure ont récemment paru (1).

Lawrence attribue, provisoirement, les potentiels trouvés par lui, qui sont supérieurs au potentiel de ionisation, à l'une ou l'autre des causes suivantes: *a*) au déplacement de l'autre électron; *b*) à l'association des potentiels en question avec les niveaux-énergétiques du spectre de bandes du mercure; *c*) au champ magnétique qui oriente les atomes; pour chaque orientation il existe une différente probabilité d'excitation.

Messenger dit que les potentiels jusqu'alors inexplicables (2) : 6,04; 6,30; 7,12; 7,46; 8,09 sont principalement dus à la formation d'atomes métastables.

(1) E. O. LAWRENCE, *Ionization of Atoms by electron impact*, en *Phys. Rev.*, t. XXVIII, p. 947, 1926 et HELEN A. MESSENGER, *Significance of certain critical potentials of Mercury in terms of metastable atoms*, en *Phys. Rev.*, t. XXVIII, p. 962, 1926.

(2) Il n'a pas eu le temps de connaître le travail de l'un de nous paru dans le *Physikalische Zeitschrift*.