

Notas sobre la estructura del espectro del manganeso

POR

MIGUEL A. CATALÁN



Publicado en *Anales de la Sociedad Española
de Física y Química*, t. XXVI, p. 67

1928

NOTAS SOBRE LA ESTRUCTURA DEL ESPECTRO DEL MANGANESO, por Miguel A. Catalán.

RESUMEN

Some new multiplets in the arc and in the spark spectrum of manganese are given.

Kayser y Runge (1) describieron primeramente series en el espectro de arco del manganeso. Estas series fueron completadas después por Catalán (2), el cual dió a conocer además la existencia de grupos de líneas, que designó con el nombre de «multipletes». Sommerfeld (3) poco después dió la explicación de estos multipletes mediante su hipótesis de los cuantos internos. Analizados los multipletes por Back (4) mediante el efecto Zeeman y sistematizados estos resultados por Landé (5), resultaron pertenecer a dos tipos, octetes y sextetes, y otro nuevo multiplete presentado por Back fué descrito como perteneciente al tipo cuartetos. Catalán (6) publicó más tarde otros cuartetos de ese mismo sistema, y Mac Lennan y Mac Lay (7) resumieron todos los trabajos anteriores, completaron algunos detalles y añadieron un cierto número de cuartetos.

También en el espectro de chispa del manganeso se conocen series. Primeramente Catalán (2) dió a conocer algunos grupos de

(1) *Abh. Berl. Akad.*, 1894.

(2) *Phil. Trans. A.*, **223**, 127, 1922. *Rev Acad. Esp.*

(3) *Ann. d. Phys.*, **70**, 32, 1923.

(4) *Z. f. Phys.*, **15**, 206, 1923.

(5) *Z. f. Phys.*, **15**, 189, 1923

(6) Estos ANALES, **21**, 321, 1923

(7) *Proc. Trans.*; Canadá, 1926.

líneas y su probable designación. Back (4) demostró después, por el efecto Zeeman, que esos grupos pertenecían a dos grupos de series: septetes y quintetes. Faltaban por encontrar las líneas que relacionasen esos dos sistemas para poder fijar la posición de uno con respecto al otro, y ello ha sido obtenido recientemente por Black y Duffendack (8) por un lado y por Russell (9) por otro.

Russell ha podido calcular mediante una fórmula de tipo Rydberg el límite de la serie *S* de septetes, por haber encontrado un grupo de tres líneas con todas las características para que forme serie con el encontrado por Catalán.

Hallándonos analizando con detalle la estructura del espectro del manganeso, tanto en su estado neutro como en el de primera ionización, ayudados muy especialmente por placas de efecto Zeeman, que Back ha puesto amablemente a nuestra disposición, pero faltando al trabajo todavía muchos detalles por terminar, hemos creído que quizás será conveniente en este momento dar cuenta brevemente, para que pueda ser completado el estudio teórico general de los espectros de los elementos del grupo del hierro, de algunos grupos de líneas que tienen interés en el espectro del manganeso, ya que permiten comprobar y completar los límites calculados recientemente por Russell, dejando para más adelante la publicación del análisis completo del espectro del manganeso.

En las placas ultravioletas del espectro de chispa del manganeso son notables varios grupos de líneas difusas; dos de ellos, constituidos cada uno por tres líneas, merecen en este momento nuestra atención. El primero de estos grupos se encuentra situado entre líneas de chispa intensas, pero de aspecto completamente diferente a él; en las placas de chispa de manganeso en el aire, la línea más refrangible parece doble, quizás debida a una inversión parcial; en las placas de manganeso en el vacío, esta línea, como las otras dos, son algo más netas.

Las longitudes de onda, intensidades, números de onda, separación y clasificación de estas tres líneas, según Russell, son las siguientes:

(8) *Science*, **66**, 401, 1927.

(9) *Astroph. J.*, **96**, 184, 1927 y **96**, 233, 1927.

λ	Int.	ν	$\Delta\nu$	Multiplete.	
2796.21	(3 h r)	35752.13	263.57	$a^7P_4 - b^7S_3$	$a^7P_4 = 18806.52$
75.75	(2 h r)	36015.70		$a^7P_3 - b^7S_3$	$a^7P_3 = 38542.92$
62.17	(1 h r)	36192.75	177.05	$a^7P_2 - b^7S_3$	$a^7P_2 = 38366.03$
				$b^7S_3 = 74558.69$	

Medidas hechas por nosotros en las placas de efecto Zeeman obtenidas por Back en Tübingen, dan el siguiente resultado:

λ 2762.17	$a^7P_2 - b^7S_3$	(0)	(0.33)	(0.67)	$\overline{1.33}$	1.67	2.00	2.33	2.67	calculado		
		(0)			1.51					observado		
λ 2775.75	$a^7P_2 - b^7S_3$	(0.08)	(0.17)	$\overline{(0.25)}$	1.75	1.83	$\overline{1.92}$	$\overline{2.00}$	2.08	2.17	calc.	
		(?)					1.96				obs.	
λ 2796.21	$a^7P_4 - b^7S_3$	(0)	(0.25)	(0.50)	(0.75)	$\overline{1.00}$	1.25	1.75	2.00	2.25	2.50	calc.
		(0)				1.19						obs.

Cada una de las líneas forma en efecto Zeeman un falso triplete. En la primera línea y en la tercera los máximos de intensidad en los grupos de componentes σ residen en el borde interior; en cambio, en la línea λ 2775, la intensidad máxima está en el centro de cada uno de los dos grupos de componentes σ .

Esta medida corrobora completamente la designación de Russell.

El otro grupo de líneas difusas se halla situado cerca de λ 3000 y está constituido por tres líneas que no han sido medidas con anterioridad. Las dos más intensas parecen que están parcialmente invertidas. En el vacío las líneas son algo más limpias. A continuación van sus características:

λ	Int.	ν	$\Delta\nu$	Multiplete.	
3029.21	(3 u r)	33002.3	114.0	$a^5P_3 - b^5S_2$	$a^5P_3 = 43370.40$
39.71	(2 u r)	32888.3		$a^5P_2 - b^5S_2$	$a^5P_2 = 43484.48$
46.43	(1 u r)	32815.8	72.5	$a^5P_1 - b^5S_2$	$a^5P_1 = 43556.93$
				$b^5S_2 = 76382.7$	

Este grupo, por sus separaciones, parece dar origen a un nuevo nivel que designaremos por $b\ ^5S_2$ y que debe formar serie con el ya conocido $a\ ^5S_2 = 9472.86$. El efecto Zeeman, medido por nosotros, comprueba esta designación:

3029	$a\ ^5P_3 - b\ ^5S_2$	$(\bar{0})$	(0.33)	(0.67)	$\bar{1.00}$	1.33	1.67	2.00	2.33	calculado
		$(\bar{0})$			$\bar{1.12}$					observado
3039	$a\ ^5P_2 - b\ ^5S_2$	(0.17)	$(\bar{0.33})$	1.67	$\bar{1.83}$	$\bar{2.00}$	2.17			calculado
		(?)			$\bar{1.93}$					observado
3046	$a\ ^5P_1 - b\ ^5S_2$	$(\bar{0})$	(0.50)	$\bar{1.50}$	2.00	2.50				calculado
		$(\bar{0})$		1.51						observado

También en este grupo, como en el anterior, la resolución magnética de las líneas es incompleta, obteniéndose tres pseudo-tripletes, tal como habían de esperarse para las combinaciones de estos tipos espectrales.

La aplicación de la fórmula Rydberg a los dos términos $a\ ^7S$, $b\ ^7S$, ha permitido a Russell obtener el límite de esa serie $\infty\ ^7S = 128715$. Nosotros, por aplicación de la misma fórmula a los términos $a\ ^5S = 9472.86$ y $b\ ^5S = 76382.00$, obtenemos para valor del límite de esa serie $\infty\ ^5S = 127685$. $\infty\ ^7S$ y $\infty\ ^5S$ representan, naturalmente, el valor del término fundamental del manganeso doblemente ionizado Mn^{++} , es decir, de $a\ ^6S^{++}$, puesto que proceden de acuerdo con Hund (10) de la configuración $d^5\ S$ que tiene por límite la d^5 del espectro del Mn^{++} , la cual da como término fundamental un término 6S .

En el espectro de arco del manganeso el multiplete núm. IX publicado por nosotros (2), debe completarse con una línea, la más intensa del grupo, y el término de que se trata tiene un nivel más, siendo por lo tanto de tipo 6F en lugar de 6D , como a continuación se detalla:

(10) Hund, «Linienspektren und periodisches System der Elemente», Berlín, 1927.

Este multiplete no fué analizado por Back. A continuación detallamos las componentes Zeeman de algunas de sus líneas medidas por nosotros en las placas de Back:

3228.0	${}^6D_5-{}^6F_6$	$(\overline{0.05})$	(0.15)		(0.45)	$\overline{1.00}$	1.10		1.91	calc.	
		(0)					1.15			obs.	
3236.7	${}^6D_4-{}^6F_5$	$(\overline{0.08})$	(0.23)	(0.38)	(0.54)	$\overline{0.90}$	1.05	1.20		1.97 calc.	
		$(\overline{0})$					1.15			obs.	
3248.5	${}^6D_3-{}^6F_4$	$(\overline{0.13})$	(0.39)	(0.65)	$\overline{0.75}$	1.01	1.27	1.62	1.79	 2.05 calc.	
		(0)					1.15			obs.	
3256.1	${}^6D_2-{}^6F_3$	$(\overline{0.28})$	(0.83)	$\overline{0.49}$	1.04	1.59	2	14		calc.	
		$(\overline{0.27})$	(0.82)	$\overline{0.51}$	1.06	1.61	2.15			obs.	
3260.2	${}^6D_1-{}^6F_2$	$(\overline{1.13})$	$\overline{0.07}$	2.20						calc.	
		(1.10)	(0)							obs.	
3213.9	${}^6D_5-{}^6F_5$	(0.06)		(0.42)	$(\overline{0.54})$	1.98		1.62	$\overline{1.49}$	1.37	 1.01 calc.
				(0.44)					$\overline{1.50}$		obs.
3230.7	${}^6D_4-{}^6F_4$	(0.10)	(0.29)	(0.48)	$(\overline{0.67})$	2.06	1.87	1.68	$\overline{1.49}$	1.30	1.11 9.92 calc.
				(0.51)					$\overline{1.50}$		obs.
3243.8	${}^6D_3-{}^6F_3$	(0.17)	(0.51)	$(\overline{0.86})$	0.80	1.14	$\overline{1.49}$	1.83	2.17		calc.
		(0.17)	(0.51)	$(\overline{0.85})$	0.81	1.15	$\overline{1.49}$	1.83	2.17		obs.
3252.9	${}^6D_2-{}^6F_2$	(0.40)	$(\overline{1.20})$	0.67	$\overline{1.47}$	2.27					calc.
		(1.17)			$\overline{1.50}$						obs.
3258.4	${}^6D_1-{}^6F_1$	$(\overline{2.00})$	$\overline{1.33}$								calc.
		(2.08)	1.40								obs.

Como se ve, los efectos son completamente concórdantes. En el espectro del manganeso neutro existen varios grupos de líneas difusas; uno, formado por tres líneas muy débiles que no habían sido medidas anteriormente, es el que a continuación se detalla.

λ	Int.	ν	$\Delta \nu$	Multiplete.
3370.85	3 <i>u</i>	29657.6		$a^6P_4 - d^6S_3$
69.24	2 <i>u</i>	671.8	14.2	$a^6P_3 - d^6S_3$
68.25	1 <i>u</i>	680.5	8.6	$a^6P_2 - d^6S_3$

De ese grupo sacaremos un nuevo término que designamos d^6S_3

$$a^6P_4 = 24802.2$$

$$d^6S_3 = 54459.8$$

$$a^6P_3 = 24788.0$$

$$a^6P_2 = 24779.3$$

Este término es, sin duda, el cuarto de la serie de sextetes $a^6P - ^6S$, la cual en el trabajo ya citado del autor fué designada como $(1P + c) - mS$.

El grupo paralelo $b^6P - d^6S$ no ha sido encontrado. Debe sin embargo esperarse más débil, ya que los términos a^6P y d^6S salen de un término análogo de chispa 7P y 7S , respectivamente, mientras que $b^6P = 35769.9$ debe salir según Russell de un 5P , aunque naturalmente todos proceden de la configuración $d^{n-2}s$ de chispa.

Para terminar, daremos noticia de dos grupos de líneas fuertemente difusas:

	a^6P_4		a^6P_3		a^6P_2
	24802.2	14.2	24788.0	8.7	24779.3
c^6D_3 54938.5	10 <i>n</i> -5-IV				
	3317.308				
7.5	30136.3				
c^6D_4 54946.0	5 <i>n</i> -1-IV		6 <i>n</i> -3-IV		
	3316.48		3314.904		
4.4	30143.8		30158.1		
c^6D_2 54950.2	Calc.		6 <i>n</i> -3-IV		5 <i>n</i> -2-IV
			3314.424		3313.514
2.5			30162.5		30170.8
c^6D_2 54952.7			Calc.		(4)
					3313.223
?					30173.4
c^6D_1 ?					Calc.

		b^6P_4		b^6P_3		b^6P_2
		35769.9	44.1	35725.8	35.8	35690.0
c^6D_5	54938.5	(3 <i>u</i>)				
	7.5	5215.41				
		19618.6				
c^6D_4	54946.0	(1 <i>u</i>)		(2 <i>u</i>)		
	4.4	5213.34		5201.44		
		19176.2		19220.1		
c^6D_3	54950.2	Calc.		(1 <i>u</i>)		(1 <i>u</i>)
	2.5			5200.18		5190.69
				19224.8		19259.9
c^6D_2	54952.7			(1 <i>u</i>)		(1 <i>u</i>)
	?			5199.51		5190.02
				19227.26		19262.4
c^6D_1	?					Calc.

El término c^6D , debe quizás ser el término 6D que proviene de la configuración $d\ s.d$ y del término 5D de chispa, ya que el término $d^5\ s.d$ que procede del 7D de chispa es el $b^6D = 47207.3$, según la clasificación de Russell.

Todavía queda otro grupo muy difuso, cuya línea más intensa es $\lambda\ 3237.4$. Por su difícil resolución no hemos podido medirlo con precisión, pero es muy probable que se trate de otra combinación del término a^6P . Si tal fuera, engendraría un término de valor aproximado 55680, que no podemos clasificar por el momento.

Queremos hacer público, antes de terminar, nuestro agradecimiento al Profesor Back de Tübingen por las placas de efecto Zeeman del manganeso que puso a nuestra disposición.

Laboratorio de Investigaciones Físicas.

Madrid, enero de 1928.