INSTITUTO NACIONAL DE CIENCIAS

TRABAJOS

DEL

LABORATORIO DE INVESTIGACIONES FISICAS

N.º 80

ESTUDIOS SOBRE SERIES ESPECTRALES III-COBALTO

POR

MIGUEL A. CATALÁN

(Corresponde al tomo VI de estos Trabajos)
(Publicado en la «Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, de Madrid», tomo XXV, 10.º de la 2.ª serie, pág. 299)

MADRID

IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA

Alvarez de Castro, 12 - Teléfono 30.501

I 9 3 0

INSTITUTO NACIONAL DE CIENCIAS

TRABAJOS

DEL

LABORATORIO DE INVESTIGACIONES FISICAS

N.º 80

ESTUDIOS SOBRE SERIES ESPECTRALES III-COBALTO

POR

MIGUEL A. CATALÁN

(Corresponde al tomo VI de estos Trabajos) (Publicado en la «Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, de Madrid», tomo XXV, 10.º de la 2.ª serie, pág. 299)

MADRID

IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA

Alvarez de Castro, 12 - Teléfono 30.501

I 9 3 0

CONTENIDO

Pág	inas
I.—Introducción	I
II.—Descripción del espectro del cobalto	3
III.—Niveles del espectro del CoI	5
Tabla de niveles	6
VI.—Configuraciones del CoI y términos que de ella se derivan	I 2
V.—Comparación de los términos teóricos con los hallados experi-	(4
mentalmente	17
Cuadro de intensidades del CoI	17
VI.—Tabla de términos y combinaciones del CoI	22
VII.—Las series del espectro del CoI	29
Denominadores Rydberg de los términos que forman las	
series	29
Denominadores de otros términos cuyos límites son co-	
nocidos	30
Defectos cuánticos en el CoI y en el FeI	31
VIII.—Potencial de ionización del CoI	32

Estudios sobre series espectrales III. - Cobalio

por

Miguel A. Catalán

RESUMEN

Se han hecho fotografías intensas del espectro de arco y de chispa del cobalto, y se han observado muchas líneas nuevas, débiles, que han permitido extender el esquema de niveles energéticos del átomo del CoI y presumir algunos niveles del CoII.

Se han calculado los principales términos que se esperan por analogía con los elementos de la fila del hierro en la tabla periódica y se han comparado con los hallados experimentalmente, aplicando el criterio de la intensidad. Se han encontrado así dos configuraciones electrónicas del resto atómico 3d⁷4s y 3d⁸. La adición a cada una de éstas del electrón de valencia, produce un conjunto de términos la gran mayoría de los cuales se ha encontrado. Estos términos producen más de 200 multipletes, bien sea por combinación entre términos de igual configuración o diferente. Este último caso requiere que dos electrones se muevan simultáneamente.

Las series, como en otros espectros complejos, son muy rudimentarias, por lo que sólo se ha podido aplicar la fórmula de Rydberg. Los denominadores para cada clase de electrón son casi iguales, pero siempre menores para los derivados de la configuración 3d⁷4s que para los de 3d⁸. Lo mismo le sucede al hierro.

Los defectos cuánticos de las órbitas del cobalto son análogos a los del hierro, aunque algo mayores (los del hierro son también, a su vez, mayores que los del Ti), indicando así que el electrón 4s queda más firmemente ligado cuanto mayor es el número de electrones 3d.

El potencial de ionización es 7,8 volts. y corresponde a la separación de un electrón 4s, con paso simultáneo del otro electrón 4s a 3d.

I. Introducción

En la primera parte de este trabajo (1) sobre series espectrales dimos a conocer la estructura del espectro del manganeso y las leyes a que el estudio de esta estructura nos había conducido. Estas

⁽¹⁾ Revista Real Academia Ciencias, 20 (1922).

leyes, aplicadas a otros espectros complejos, nos permitieron interpretarlos a la vez que demostrar la generalidad de aquellas leyes. El resultado alcanzado con los espectros del cromo y del molibdeno constituyó la segunda parte de este trabajo (1).

Desde la publicación de la segunda Memoria han ido apareciendo, en distintos países, trabajos sobre estructuras espectrales de muchos espectros, a los que se ha aplicado el método descrito por vez primera, por nosotros, para el manganeso. Esos trabajos han ido arrojando cada vez más luz sobre los problemas de estructura de los espectros que tienen especial relación con la constitución de los átomos emisores.

También hemos proseguido nosotros con el análisis de los espectros complejos, en especial con los espectros del cobalto y del hierro. En esta tercera parte del trabajo sobre series espectrales, daremos cuenta de los estudios realizados en el cobalto y dejaremos para una cuarta la descripción de los resultados que hemos obtenido con el espectro del hierro.

El espectro del cobalto ha sido parcialmente analizado simultánea e independientemente por Walters (2) y por Catalán y Bechert (3). Este estudio ha sido extendido más tarde por Catalán (4). La comparación de estos datos estructurales del cobalto con los de otros elementos ha sido llevada a cabo por Russell (5). Datos de absorción y algunos niveles nuevos fueron dados por Walters y Meggers (6).

Son cerca de dos mil las líneas que tenemos clasificadas en la actualidad. La lista íntegra de estas líneas nos llevaría muchas páginas. Como, por otra parte, el estudio está todavía lejos de ser completo, hemos preferido prescindir por el momento de esa lista, en obsequio a la brevedad, ya que no nos va a ser necesaria para la discusión que vamos a hacer. Hoy preferimos dedicar el espacio a la discusión de las características de la estructura del espectro del cobalto y sus relaciones con la estructura del átomo de ese elemento.

⁽¹⁾ Revista Real Academia Ciencias, 22 (1924), pág. 341.

⁽²⁾ Journ. Wash. Acad. Octubre, 1924.

⁽³⁾ An. Soc. Esp., 23, 304, 1925 y ZS f. Phys., 32, 336, 1925.

⁽⁴⁾ An. Soc. Esp., 25, 518, 1927 y ZS f. Phys. 47, 89, 1928.

⁽⁵⁾ Astroph. J., 66, 249 y 283, 1927.

⁽⁶⁾ Sc. Pap. Bu. Stand., 22, 551, 1927.

Descripción del espectro del cobalto

Las observaciones de este espectro se han hecho mediante ampliaciones de fotografías de arco y chispa que se obtuvieron, unas veces con una red cóncava, de diez pies de distancia focal, que puso a nuestra disposición el profesor Fowler, en Londres, y otras, con un espectrógrafo de cuarzo, de Hilger, tipo "Arc".

Las fotografías se obtuvieron especialmente intensas, pues se buscaban las líneas débiles que han escapado a las medidas de otros autores. Por lo que se refiere a las líneas fuertes, se dispone de excelentes medidas en el sistema internacional de Dhein (1), en casi todo el espectro ordinario y suplementadas en el rojo por las determinaciones de Kiess y Meggers (2). Las longitudes de onda dadas por Krebs (3), también nos han sido útiles en algunos casos. Exner y Haschek (4) midieron el espectro del cobalto con anterioridad a esos autores, y aunque sus medidas están dadas en el antiguo sistema Rowland y, por tanto, algo inciertas al convertirlas al actual sistema, nos han sido de una utilidad extraordinaria, especialmente en la zona amarilla y verde, en que han observado muchas líneas difusas que han escapado a los otros autores.

El primer intento que hicimos fué separar las líneas de chispa de las de arco; esto se consigue fácilmente en la zona visible y comienzo del ultravioleta, no así en la parte central del ultravioleta, en que se mezclan muchas líneas de chispa, muy persistentes en arco, con las verdaderas líneas de arco. Para conseguir esta separación de las líneas de las dos clases se hicieron fotografías comparadas de arco y de chispa en variadas condiciones de descarga eléctrica, y comparándolas cuidadosamente se llegaron a separar las líneas de una y otra clase, creemos que totalmente.

La chispa comprende un conjunto de líneas fuertísimas, que comienzan hacia el \(\lambda\) 3000, y que se extienden desde ese límite para abajo. En el resto del espectro existen algunas líneas de chispa, pocas, muy polares y difusas, que pertenecen a términos más exteriores del espectro de chispa.

El espectro de arco contiene varios miles de líneas intensas y

⁽¹⁾ ZS f. wiss. Phot. 19, 289, 1920.

⁽²⁾ Sc. Pap. Bur. Stand., 14, 637, 1918-20.

⁽³⁾ ZS wiss. Phot., 16, 292, 1917.

⁽⁴⁾ Spektren d. Elemente. Leipzig u. Wien, 1911.

débiles. Hacia el à 4250 comienzan las líneas reversibles, muy intensas hacia esa región y más débiles hacia el extremo ultravioleta alcanzado con el cuarzo, en que todavía se encuentran de estas líneas reversibles. Todas ellas deben su origen a los tres términos más profundos del átomo del Co. Por encima de esa región, extendiéndose hasta el λ 4970, encontramos algunas líneas relativamente débiles a temperaturas altas, que se intensifican tanto más cuanto más baja es la temperatura. Se trata de las líneas de intercombinación entre el término más profundo del grupo bajo de niveles, que es un término a4F de cuartetes con los términos más profundos, también del grupo medio de niveles, que son tres términos ⁶D, ⁶F y ⁶G de sextetes. Estas líneas, naturalmente, son las líneas emitidas más pronto por el átomo; esto es, las de resonancia, pero por tratarse de líneas de intercombinación, como sucede en otros espectros, su intensidad es pequeña y pequeña es también su tendencia a invertirse.

Extendiéndose por todo el rojo y hacia el verde y el azul se encuentran muchas líneas difusas, algunas de gran intensidad cuando la temperatura del foco emisor es alta. Éstas, como es de esperar, se deben a los niveles medios combinados con los altos que, naturalmente, son más afectados por la presión que rodea al foco emisor.

Los términos que, aunque del grupo de los profundos, no lo son tanto como los tres citados anteriormente a⁴F, b⁴F y a²F, dan origen a líneas bastante intensas y aún de bastante baja clase de temperatura, situadas en su mayor parte en el amarillo y rojo. Son fácilmente distinguibles del grupo de líneas difusas.

Las líneas de absorción (1) se agrupan preferentemente en el extremo violeta y ultravioleta. Todas son engendradas en los dos términos profundos, y algunas, algo menos intensas en absorción, se originan en el tercer término profundo a²F. Alguna línea, pero muy pocas de las de absorción, tiene su origen en los niveles profundos que siguen a los tres que lo son más.

Gramont (2) ha señalado como líneas últimas las λ 3453.7 y 3405.3. Es notable que esas dos líneas no pertenezcan al término más profundo del átomo, como suele ocurrir en casi todos los espectros. De esto nos hemos de ocupar muy pronto en otra nota.

Para que puedan seguirse todos estos detalles de situación y

⁽¹⁾ Angerer y Joos. Ann. d. Phys., 74, 743, 1924.

⁽²⁾ C. R., 171, 1.706, 1920.

carácter de las líneas del cobalto hemos preparado varias ampliaciones que constituyen las láminas que acompañan.

III. Niveles del espectro del CoI

Todos los niveles semi-estacionarios de energía del átomo neutro del cobalto que hemos encontrado hasta la fecha figuran en la tabla adjunta. Se han ordenado, contándolos a partir del más profundo, tomado como nivel cero y refiriendo a él todos los demás.

Los niveles los hemos clasificado en tres secciones que son empíricas, pues expresan simplemente la posibilidad de combinación. Los de la sección A se combinan con los de B, y los de B con los de C. No se encuentran combinaciones entre los de A y los de C. Esta división responde, como es natural, a la organización especial del átomo. El grupo de niveles A es el más profundo y corresponde a la posición 4s del electrón de valencia. El grupo B es, por su situación, el grupo medio de energía y debe su origen al electrón de valencia en posición 4p. El grupo alto de niveles está constitudo por los niveles C que se deben al electrón de valencia, bien en posición 5s, bien en 4d.

La expresión del principio empírico de que sólo puede combinarse A con B y B con C, no es ni más ni menos que la expresión del principio general de combinación, ya que sólo puede combinarse 4s con 4p y 4p con 5s o con 4d.

Para facilitar la comparación de nuestra tabla con las dadas por Catalán y Bechert, hemos puesto en la primera columna de la tabla de niveles las designaciones que aquellos autores emplearon. En la segunda columna damos los valores energéticos. En la tercera, un número y una letra que asignamos a cada nivel para fines puramente descriptivos; la letra indica el grupo A, B o C a que pertenece el grupo. El subíndice, el valor cuántico interno. Las designaciones adoptadas en este trabajo figuran en la columna quinta. Cuando las designaciones figuran entre paréntesis queremos indicar que no son completamente seguras. La clasificación de esos niveles no está todavía terminada y las designaciones que damos son sólo a título de ensayo.

La notación usada es la corriente: S P D... para los diferentes valores L; el índice que figura delante del símbolo indica la multiplicidad, el subíndice el cuanto interno. Las letras que preceden a los símbolos no indican nada teórico; sirven únicamente para distinguir términos que de otro modo serían iguales en notación.

Para facilitar el uso de ellas se han adoptado a, b, c,... para los términos del grupo A, y, en cambio, z, y, k... para los del B. Para los términos C, las letras adoptadas son las griegas α , β , γ

En la última columna de la tabla se dan para los niveles que tienen más importancia en astrofísica sus valores en voltios. Ya se sabe que para pasar de centímetros a voltios basta multiplicar por 0.00012345 el valor en centímetros.

Tabla de niveles ordenados de mayor a menor energía

Grupo A., electrón 4s.

Grupo B., electrón 4p.

Grupo C., electrón 5s ó 4d.

Pueden combinarse: A con B y B con C, pero no pueden hacerlo A con C.

Grupo A

	25			
Símbolo antiguo	Valor	Nivel número	Designación actual	Volts.
f ¹ ₅	0	1A	a ⁴ F ₅	0.000
f ¹ ₄	815.98	2A	a ⁴ F ₄	0.101
f ¹ ₃	1406.83	3A	a ⁴ F ₃	0.174
f ¹ ₂	1809.30	4A	a ⁴ F ₂	0.223
f ² ₅	3482.76	5A	b ⁴ F ₅	0.430
f ² ₄	4142.61	6A	b ⁴ F ₄	0.511
f ² ₃	4690.10	7A	b ⁴ F ₈	0.579
f ² ₂	5075.75	8A	b ⁴ F ₂	0.627
F ¹ ₄	7442.39	9A	$a^{2}F_{4}$ $a^{2}F_{3}$	0.919
F ¹ ₃	8460.77	13A		1.044
p ¹ ₃ p ¹ ₂ p ¹ ₁	13795.44	11A	a ⁴ P ₃	1.703
	14036.20	12A	a ⁴ P ₂	1.733
	14399.15	13A	a ⁴ P ₁	1.778
p ² ₃ p ² ₅ p ² ₁	15183.98 15773.94 16195.54	14A 15A 16A	$\begin{array}{c} b^4P_3 \\ b^4P_2 \\ b^4P_1 \end{array}$	1.874 1.947 1.999
P1 ₂ ?	16467.80 16470.60 16778.12 17233.60	17A 18A 19A 20A	$a^{2}G_{5}$ $a^{2}D_{2}$ $a^{2}D_{3}$ $a^{2}G_{4}$	2.033 2.033 2.071 2.127
	18389.51	21 A	a ² P ₂	2.270
	18774.99	22 A	a ² P ₁	2.318
	20500.70	23A	b ² P ₂	2.531
	21215.86	24A	b ² P ₁	2.619
	21920.06 23152.51	25A 26A	b^2D_3 b^2D_2	2.706 2.858

Grupo B

		Grupo B		
Símbolo antiguo	Valor	Nivel número	Designación actual	Volts.
$\overline{\psi}_{6}^{1}$	23611.72	1B	z^6F_6	2.915
$\frac{1}{\psi_5^1}$	23855.61	2B	z^6F_5	2.945
$\frac{75}{\sqrt[3]{4}}$	24326.05	3B	z^6F_4	3.003
51 55	24629.78	4B	z^6D_5	3.040
$\bar{\psi}_3^1$	24733.23	5B	z^6F_3	3.053
$\overline{\psi}_{2}^{1}$	25041.11	6B	z^6F_2	3.091
γ ₇	25137.95	7B	z^6G_7	3.103
$\bar{\psi}_1^1$	25232.72	8B	z ⁶ F ₁	3.115
δ_4^1	25269.33	9B	z^6D_4	3.119
1 16	25568.69	10B	z^6G_6	3.156
δ_3^1	25739.83	11B	z^6D_3	3.178
75	25937.52	12B	z^6G_5	3.202
δ_2^1	26063.13	13B	z^6D_2	3.217
1 14	26231.95	14B	z^6G_4	3.238
δ_1^1	26250.33	15B	z^6D_1	3.241
γ_3^1	26449.90	16B	z^6G_3	3.265
γ ₂ ¹	26597.55	17B	z^6G_2	3.283
$\bar{\mathbf{f}}_{5}^{1}$	28345.80	18B	z4F5	3.499
$\bar{\mathfrak{f}}_4^1$	28777.19	19B	z^4F_4	3.553
g_6^1	28845.16	20B	z4G6	3.561
\bar{f}_3^1	29216.32	21B	z4F3	3.607
g_5^1	29269.68	22B	z^4G_5	3.613
d_4^1	29294.49	23B	z^4D_4	3.616
$\bar{\mathfrak{f}}_2^1$	29563.05	24B	z^4F_2	3.650
g_4^1	29735.09	25B	z^4G_4	3.671
d ₃	29948.74	26B	z^4D_3	3.697
g ₃	30102 88	27B	z^4G_3	3.716
d ¹ ₂	30443.56	28B	z^4D_2	3.758
d ₁	30742.55	29B	z^4D_1	3.795
G_5^1	31699.61	30B	z^4G_5	3.913

- 8 - GRUPO B. - (Continuación)

Símbolo antiguo	Valor		Nivel número	Designación actual	Volts.
\bar{F}_4^1	31871.09		31B	$\mathbf{z}^2\mathbf{F}_4$	3.934
d_4^2	32027.42		32B	y^4D_4	3.954
g_6^2	32430.56		33B	y^4G_6	4.004
g_5^2	32464.56	and the same of th	34B	y^4G_5	4.008
d ₃ ²	32654.45	The state of the s	35B	y ⁴ D ₃	4.031
G_4^1	32732.99		36B	z^2G_4	4.040
\overline{F}_3^1	32781.64		37B	z^2F_3	4.047
$\bar{\mathbf{f}}_5^2$	32841.91	- Comment	38B	y^4F_5	4.054
d_2^2	33150.60		39B	y^4D_2	4.092
g_4^2	33173.30		40B	y^4G_4	4.095
G_5^2	33439.64		41B	y^2G_5	4.128
d_1^2	33449.04		42B	y^4D_1	4.129
D_3^1	33462.80		43B	z^2D_3	4.131
\overline{f}_{4}^{2}	33466.78		4 4B	y4F4	4.131
g_3^2	36674.32		45B	y4G3	4.157
\bar{f}_3^2	33945.81		46B	y ⁴ F ₃	4.191
G_4^2	34133 50		47B	y^2G_4	4.214
\bar{f}_2^2	34196.11		48B	y^4F_2	4.222
D_2^1	34352.38		49B	z^2D_2	4.241
F_4^2	35450.51		50B	y^2F_4	4.376
D_3^2	36092.40		51B	y^2D_3	4.456
\bar{F}_3^2	36329.79		52B	y ² F ₃	4.485
\mathbf{D}_2^2	36875.06		53B	y^2D_2	4.553
d_4^3	39649.04		54B	x^4D_4	
d_3^3	40345.83		55B	x4D3	
13	40621.51		56B	$[D_3]$	
d_2^3	40827.63		57B	x^4D_2	
d_1^3	41101.64		58B	x^4D_1	
$ar{f}_5^3$	41225.4		59B	x4F ₅	
g_6^3	41528.3		60B	x^4G_6	

GRUPO B. – (Continuación)

Símbolo antiguo	Valor Nivel número		Designación actual
\bar{f}_4^3	41918.2	61B	x4F4
2_3	41968.74	62B	z ⁴ P ₃
3,	41969.78	63B	z ⁴ P ₁
4	41982.57	64B	z4P ₂
g_5^3	42269.0	65B	z^4G_5
\bar{f}_3^3	42434 0	66B	x ⁴ F ₃
a ₅	42609.4	67B	
\bar{f}_2^3	42796.7	68B	x^4F_2
g_4^3	42810.6	69B	x^4G_4
. 9	43130.13 .	70B	(z^2P_1)
g ₃ ³	43199.4	71B	x4G3
5_3	43242.89	72B	(m^2F_3) .
22	43263.47	73B	(z^2P_2)
b_5	43294.9	74B	
64	43398.50	75B	(m^2F_4)
	43425 63	76B	(n^2F_3)
73	43537.62	77B	(m^2P_2)
84	43555.10	78B	(n^2F_4)
C ₄	43847.86	79B	$[o^2F_4]$
	43911 36	80B	(m^2D_2)
93	43921.75	81B	(m^2D_3)
	44162.1	82B	$(^{2}D_{3})$
i ₃	44201.87	83B	o^2F_3
u ₁	44453.0	84B	$[^2S_1]$
• 23	44555.6	85B	233,2
10,	45904.66	88B	[4P ₂]
114	45971.09	87B	$[F_4 \cdot D_4]$
123	46002.76	88B	$[D_3,P_3]$
132	46186.33	89B	$[D_2,P_2]$
	46259.97	90B	$[D_2,P_2]$

— 10 — GRUPO B. – (Conclusión)

	A 11 A1		
Símbolo antiguo	Valor	Nivel número	Designación actual
28	46329.60	91 B	$[F_3,D_3]$
14_2	46562.74	92B	$[D_2,P_2]$
153	46671.89	93B	$[D_3,P_3]$
162	46685.36	94B	$[D_2,P_2]$
174	46872 53	95B	m^4D_4
183	47393.85	96B	m^4D_3
31	47612.12	97B	m^4D_2
	47905 21	98B	m^4D_1
30	47981.7	99B	
	48217.32	100B	n^4D_4
193	48443.67	101B	n^4D_3
20	48545.95	102B	$n^4D_2^1$
32	48571.64	103B	n^4D_1
-			

— 11 —

GRUPO C.

Símbolo antiguo	Valor	Nivel número	Designación actual
	44781.94	1C	$\alpha^4 F_5$
	45105.39	2C	a^4F_4
$arphi_6$	45675.88	3C	$\alpha^6 F_6$
, 0	45876.37	4C	0.4F3
	45924.79	5C	$\alpha^2 F_4$
φ_5	46222 88	6C	$\alpha^6 F_5$
	46375.00	7C	$\alpha^4 F_2$
φ_4	46706.70	8C	$\alpha^6 F_4$
	46745.79	9C	$\alpha^2 F_3$
φ_3	47090.48	10C	$\alpha^6 F_3$
$arphi_2$	47364.54	11C	$\alpha^6 F_2$
\mathbf{f}_5^3	47524.42	12C	$\beta^4 F_5$
φ_1^1	47528.32	13C	$\alpha^6 F_1$
f_4^3	48201.56	14C	$\beta^4 F_4$
f_3^3	48718.46	15C	$\beta^4 F_3$
f_2^3	49078.33	16C	$\beta^4 F_2$
$\alpha_{4,3}$	51042.19	17C	$[^{4}D_{3}, ^{4}P_{3}]$
β_4	51053.02	18C	$[^4D_4]$
77	51142.57	19C.	$[H_7]$
δ ₅	51170.14	20C	$[^4F_5]$
€6	51174.26	21C	$[H_6]$
ζ_4	51199.82	22C	$[^2F_4]$
$\eta_{3,2}$	51200.7	23C	$[^{4}D_{3}, {}^{4}P_{2}]$
δ _{6,5}	51203.80	24C	$[{}^{4}G_{6}, {}^{4}F_{5}]$
15,4	51267.96	25C	$[{}^{4}G_{5}, {}^{4}F_{4}]$
×3	51560.75	26C	$[D_3]$
λ_3	52070.08	27C	$[^2F_3]$
$\mu_{4,3}$	52094.98	28C	$[F_4,D_3]$
$^{ m v}_{4,3}$	52121.26	29C	$\lceil F_4, D_3 \rceil$
ξ3	52460.04	30C	$[D_3]$

Simbolo antiguo	Valor	Nivel número	Designación actual	Volts.
04	52716.62	31C	[F ₄]	
π_5	52864.28	32C	$[^4F_5]$	
ζ_3	52970.60	33C	[F ₃]	
$\sigma_3,_2$	53343.29	34C	$[F_3,D_2]$	
	53511.70	35C	[F ₅ ,6]	
	53617.94	36C	[β4H ₇]	
	53694 41	37C	[F ₄]	
	53701 .96	38C	[F ₅ D ₄]	
	53788.60	39C	$[F_4]$	
to a second	54157.9	40C	$[G_5,F_4]$	
	54374.65	41C	4,3	
	54476.85	42C	[F ₄]	
	54682.60	43C	$[F_5]$	
	54821.56	44C	3,4	
	55165.41	45C	3,2	

IV. Configuraciones del CoI y términos que de ellas se derivan

El espectro ordinario de un elemento se debe al conjunto de electrones que no forman piso completo, a diferencia del de rayos X, que se origina en los pisos ya completos.

En los elementos de la fila del hierro en la clasificación periódica están ya completos los siguientes pisos: K, con sus dos únicos electrones en subpiso 1s; L, con dos subpisos 2s y 2p, el primero, que contiene, como todos los s, sólo dos electrones; el segundo, como todos los p, contiene seis electrones. El piso M tiene solamente completos sus dos subpisos 3s y 3p.

Los dos primeros elementos de la fila del hierro, es sabido que se forman por la adición de uno y dos electrones, respectivamente, para el K y el Ca. Estos dos electrones, en lugar de ocupar el subpiso 3d, que ha quedado sin llenar, pasan a ocupar el subpiso 4s del piso siguiente N, dejando, por consiguiente, lugar para colocar electrones en el subpiso 3d, que, por ser de tipo d, puede con-

^(*) Ese nivel debe ser doble.

tener hasta 10 electrones. Estos 10 huecos en el piso 3d son los que se van a ir llenando sucesivamente desde el elemento escandio hasta el cinc. El cobalto, que es uno de esos elementos, corresponde a siete electrones en el subpiso 3d.

La disposición que se espera más probable de los electrones del átomo del cobalto sin excitar, debe ser:

Piso	K	-]	L		M		N
Subpiso		2s	2p	3s	3p	3d	48
Número de electrones		2	4	2	4	7	2

Poniendo en forma de índices el número de electrones de cada piso, tendremos:

$$1s^2$$
 $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^7$ $4s^2$

Para mayor brevedad, escribiremos solamente la parte incompleta, y será entonces:

$3d^{7}4s^{2}$.

La teoría ha conducido y la práctica está conforme con ello, que cada grupo incompleto de electrones da origen a un determinado número de términos o estados energéticos del átomo que puede ser calculado "a priori", siguiendo las reglas de Heisenberg, Pauli, Hund, etc.

La adición de un electrón más a una determinada configuración, hace variar los términos que ésta engendraba, de acuerdo con ciertas reglas sencillas. Si el electrón adicionado es de tipo s, entonces cada término de la configuración antigua se desdobla en dos de igual valor de L, es decir, de igual símbolo S, P..., pero perteneciendo a multiplicidades superior e inferior, respectivamente, en una unidad a la multiplicidad del término de que se trate. Así ⁵F da ⁶F y ⁴F. La adición de un electrón p a la vez que desdobla las multiplicidades, como en el caso del electrón s, convierte cada símbolo en tres, que forman una tríada, por ser de valores: superior en una unidad, igual e inferior en una unidad respectivamente al valor L del término en cuestión. De este modo un término ⁵F origina las dos tríadas ⁶G⁶F⁶D y ⁴G⁴F⁴D.

Si el electrón que se añade es un electrón d se obtienen péntadas con valores de L: superiores en dos unidades, en una, iguales, menores en una unidad y en dos unidades al valor de L del término en cuestión, y como en los otros electrones, en dos multiplicidades. Así ⁵F da ⁶H⁶G⁶F⁶D⁶P y ⁴H⁴G⁴F⁴D⁴P.

Si al átomo del cobalto 3d⁷4s² lo excitamos uno de los dos electrones 4s es separado de su posición y pasa a ocupar otras posiciones tales como 5s, 4p, 4d, etc. Cada una de esas configuraciones formadas 3d⁷4s5s, 3d⁷4s4p, 3d⁷4s4d, etc., dará origen a un cierto número de términos que podremos calcular si previamente sabemos los que corresponden a la configuración 3d⁷4s que, naturalmente, por tener un electrón menos, es del CoII o sea de chispa.

Pero en todos los espectros de los elementos de la fila del hierro no son sólo esos términos los que existen, sino que también se encuentran otros que se originan de un modo diferente.

Supongamos que el átomo del cobalto transfiere un electrón del piso 4s al 3d en que quedaba un hueco. En ese caso la configuración que se origina, descontado el electrón de valencia, es 3d⁷.

Si a esta configuración del resto atómico le adicionamos el electrón de valencia en diversas posiciones, tendremos otros tantos conjuntos de términos. Estos términos son conocidos en todos los elementos de la fila del hierro.

Vamos a calcular ahora los términos que, procedentes de ambas configuraciones, debe tener el cobalto.

Comencemos con la configuración 3d⁷4s. Quitémosle otro electrón; entonces obtenemos una configuración muy simple, formada por siete electrones equivalentes. Los términos que se deben a esta configuración simple han sido calculados repetidas veces por diferentes autores con el siguiente resultado:

$$3d^7$$
..... ${}^4F^4P$ ${}^2H^2G^2F^2D^2P^2D$.

Vamos a aplicar a cada uno de estos términos las reglas anteriormente expuestas. Por adición de un electrón 4s pasaremos a la configuración de chispa 3d⁷4s, con desdoblamiento de la multiplicidad. Por adición de otro electrón pasaremos a 3d⁷4s⁵s o a 3d⁷4s². En la producida por el electrón 5s se habrá desdoblado de nuevo la multiplicidad, llegándose a obtener de cada término de cuartetes del CoIII cuatro términos de igual valor de L de multiplicidades seis, cuatro, cuatro y dos. En cambio, por adición de un nuevo electrón 4s, como ya había otro equivalente, entra en juego el principio de Pauli, y deja reducidos los cuatro términos a uno solo de la multiplicidad intermedia, en este caso cuartetes.

En la página siguiente se ha dispuesto el cálculo de todos los tér-

Por excepción S da sólo P.

Por excepción, un término P da sólo P D F, y uno S da solamente D.

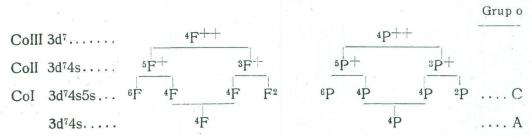
minos de la configuración 3d⁷4s, de modo que se pueda seguir con facilidad la rama del CoII que los origina, ya que los términos de chispa de que proceden han de ser los límites de sus series.

En la página 16 se han calculado los términos de la configuración 3d^s siguiendo los mismos métodos. En este último caso no hace falta partir de la configuración de CoIII, porque la de CoII es ya sencilla para servir de punto de partida.

Los términos que origina una configuración de electrones equivalentes d en número de 8, es:

De estos términos hemos, pues, partido para el cálculo de la familia d^8 .

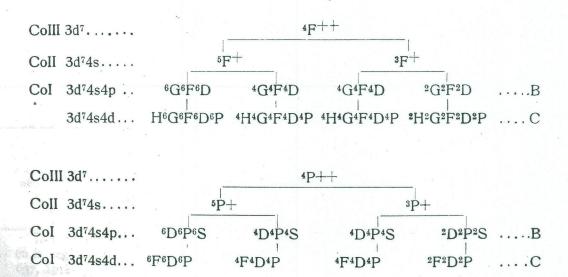
Familia de términos de la configuración d's del CoH que proviene de la d' del CoIII.



De modo análogo se derivan los demás términos A del cobalto neutro

2H2G2F2D2P2D

de sus correspondientes términos del CoIII.



De modo análogo se pueden derivar las restantes triadas y pentadas de los términos del

$CoIII ~^2H^2G^2F^2D^2P^2D.$

Familia de términos de la configuración d⁸ del CoII.

				Grupo
CoII 3d8	3F+	3P-	+	
CoI 3d84s	4F 2F	4P	2P	A
3d85s	4F 2F	4P	2P	C
CoII 3d8	¹ G+	1D+	¹ S+	
CoI 3d84s	² G	$^2\mathrm{D}$	25	A
3d85s	${}^{2}G$	2 D	2S .	C
Coll 3d8	3F+		P+	
CoI 3d84p	4G4F4D 2G2	F ² D ⁴ D ⁴ P ⁴ S	$^{2}D^{2}P^{2}S$	В
Col 3d84d	4H4G4F4D4P 2H2G2	F ² D ² P ⁴ F ⁴ D ⁴ P	2F2D2P	C
CoII 3d8	<u>1G+</u>	1D+	1S+	
CoI 3d84p	2H2G2F	² F ² D ² P	2P	В
CoI 3d84d	² I ² H ² G ² F ² D	² F ² D ² P	^{2}D	C

V. Comparación de los términos teóricos con los hallados experimentalmente

El término más profundo del espectro del cobalto es un término F, el designado a⁴F. No lejos de él se encuentran otros dos términos: uno de cuartetes, y otro de dobletes, b⁴F y a²F. La ana-

Cuadro de Intensidades del CoI

ded 9														1
Configura-	\rightarrow	9	3d ⁷ 4	$4s^2$				3d8	4s			3d ⁷ 4	ls5s	3d85s
↓	Términos	a ⁴ F	b ⁴ P	(a ² D)	b ² P	b4F	a²F a	1 ⁴ P (1	a ² P) :	a ² G l	b ² D	α ⁶ F	β ⁴ F	α ⁴ Fα ² F
	z ⁶ G z ⁶ F z ⁶ D	15 2 2	i i i	i i i	1	1 2 3	no 4? no	1	i i i	i i i	and a bad a bad	25 30 15	(2) (2) (1)	no no no no
3d ⁷	z ⁴ G z ⁴ F z ⁴ D	100R 100R 80R	no 3 100	(2) (2) 10	1	20 20 60	4 (1) (1)	no (2) 80	no no (1)	(1) no (1)	1	no no	25 25 4	4 (3) 15 4 40 6
4s 4p	x ⁴ G x ⁴ F x ⁴ D	30R 30r 30R	no (1) 15	no (1) 5	no no (2)	20 20 20	no (1) 2	no (1) 2	uo 5	5 no no	no no (1)	no no no	1	i i i i i i i
	z^2G z^2F z^2D	8 5 6	no (2) 4	(1) 2 20	i 2 6	25 30r 10	60 25 30	no 10 no	2 15	40 6 1	i i 10	no no no	(4) (6) no	8 8 8 9 3 7
3d ⁸ 4p	y ⁴ G y ⁴ F y ⁴ D	12r 30R 10	no (1) 6	1 2 2		200R 150R 100R	60 30 15	no no 40	(1) (1) no	8 4 (4)	no (1) i	no no no	(5) (5) (6)	3 no 10 no 8 no
asb s	y ² G y ² F y ² D	15r (2) (1)	no (3) 3	(1) > 6 < 20	no (1) no	80R 7 3	60 80R 60r		no 12	12 25 ?	no 5 10	no no no	(1) no no	(2)(10) no (10 no ?
Confi-	m ⁴ D n ⁴ D a ⁴ P	10abs 3abs 1abs.	6	5 4 4	(1) 2 (1)	15abs 5abs. (1)		3 . 1 . 7	(1) 7 (2)	no no no	(1) no (1)			
ciones dudo-	m²F n²F	2abs. 4abs	10 7	7 12	1 (1)	2abs	s. (2) s. (1)	$\stackrel{4}{>} 4$	no	4 5	(1) no			***
sas.	m ² D	1abs.?			1	2abs	, ,	4	>,3	no	6			
	∥ a²P	(1)	6	9	3	(1)	no	5	4	no	(1)			

Las intensidades se han tomado de King. Las que figuran entre paréntesis son: en la región roja y en la infrarroja de Kiess y Meggers (Sc. Pap. Bur. Stand., 14, 637, 1918-19) y en el resto del espectro de Dhein, 1. c.

logía con los demás espectros hace suponer que el primero pertenece a la configuración d⁷s y los otros dos a la d⁸. Ya veremos que las intensidades de los multipletes que a ellos deben su origen están de acuerdo con esta conclusión.

Para poder hacer la atribución de los términos encontrados a las configuraciones hemos hecho una tabla resumen con la intensidad de la línea más fuerte de cada multiplete (siempre que no sea una línea dudosa, sino, la línea que le sigue). La tabla es de doble entrada. En la vertical se han colocado los términos del grupo B procedentes del electrón 4p. En la horizontal, a la izquierda, los términos 4s y a continuación los 5s. No se han incluído los que proceden de 4d, por no estar los niveles lo suficientemente bien agrupados en términos para hacer una clasificación segura.

Comparando las intensidades de los multipletes que forman los tres términos más profundos a⁴F, b⁴F y a²F con los grupos de términos B, vemos que el predominio de intensidad de a⁴F está en las combinaciones con z⁴G,z⁴F,z⁴D y x⁴G,x⁴F,x⁴G mientras que el b⁴F da sus líneas más intensas combinándose con la tríada y⁴G, y⁴F y y⁴D y el a²F con los y²G, y²F, y²D. Esto prueba que las triadas z y a pertenecen a la configuración 3d⁷ 4s, mientras que las y pertenecen a la 3d⁸. La analogía con los demás elementos del grupo del hierro nos llevaría a los mismos resultados. Esto comprueba la clasificación de los tres términos profundos.

Los demás términos del grupo B son difíciles de clasificar, ya que ni siquiera muchos de sus niveles han podido ser agrupados por el momento en términos.

Del grupo de términos profundos, a²G parece de la 3d⁸, por lo fuertemente que se combina con las tríadas b; pero como la tríada a de dobletes da también líneas intensas, queda algo dudosa su clasificación.

Los dos términos ²D, es muy difícil clasificarlos, porque dan líneas de intensidad análoga.

De los dos términos P de dobletes, b²P parece de la 3d⁷4s, y a²P es dudoso, pero no hay otra posibilidad más que sea de la 3d⁸. Para clasificar estos términos con más seguridad hace falta analizar con detalle el espectro de chispa.

En el grupo C de niveles es fácil ver, por las intensidades, que β^4F es de la $3d^74s$, y que α^4F es de la $3d^8$, a pesar de estar más profundo que β^4F . El término de sextetes no puede pertenecer más que a la $3d^74s$. El de dobletes, por su posición en el esquema, debe ser de $3d^8$.

Los términos que nos restan del grupo 4p los atribuímos a la configuración 3d⁷4s, pero no con carácter definitivo.

Los niveles que quedan en el grupo C, la mayor parte de los cuales no puede asignarse aún a términos, puede, no obstante, por la clase de combinaciones que da con más intensidad, atribuirse a una o a otra configuración. Los primeros niveles después del grupo 5s son, sin duda, de 3d⁸ y pertenecen a cuartetes y dobletes. Después de esto, hacia el 51.000, comienzan los sextetes de 3d⁷4s, y se encuentran también niveles de cuartetes de la misma configuración.

Toda la discusión que antecede se ha resumido en una tabla. En ésta, el grupo a que pertenecen los términos figura en la primera fila. La configuración electrónica, en la segunda. Los límites de chispa de los que proceden los respectivos términos de arco, en la tercera. La designación de los términos teóricamente deducidos, en la cuarta. En la quinta columna se dan los términos encontrados en el espectro del CoI, que parecen corresponder a los términos teóricos.

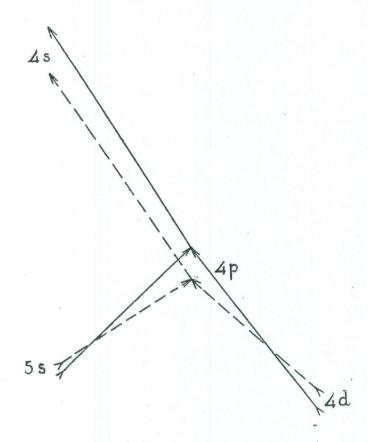
Grupo	Configu- ración	Límites: tér minos teóri- cos del CoII	Términos teóricos	Términos observados
A	$3d^74s^2$	5F+3F+ 5P+3P+	4F 4P	a⁴F b⁴P
		3H+1H+ 3G+1G+ 3P+1P+ 3P+1P+ 3D+1D+	² H ² G ² F ² D ² P ² D	(a ² D) b ² P
- 25, 75, 75	3d84s	3F+ 3P+	4F2F 4P2P	b ⁴ F; a ² F a ⁴ P(a ² P)
		1G+ 1D+ 1S+	² G ² D ² S	(a ² G) (b ² D)

paraidin

		THE RESERVE OF THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NOT THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NAME	The state of the s			
Grupo	Configu- ración	Límites: tér- minos teóri- cos del CoII	Términos teóricos	Té:	rminos observados	
В	B 3d ⁷ 4s4p ⁵ F ⁺		6G6F6D; 4G4F4D 6G6F6D; 4G4F4D	z ⁶ F,z ⁶ D; z ⁴ G,z ⁴ F,z ⁴ D z ⁶ F,x ⁶ D; z ⁴ G,z ⁴ F,z ⁴ D		
		5P+ 3P+	6D6P6S; 6D6P6S 4D4P4S; 4D4P4S			
		3H+ 3G+ 3F+ 3D+ 3P+ 3D+	4[4]H4G; 2[2H2G 4H4G4F; 2H2G2F 4G4F4D; 2G2F2D 4F4D4P; 2F2D2P 4D4P4S; 2D2P2S 4F4D4P; 2F2D2P	(n (n (a (n	$\begin{pmatrix} 1^2F' \\ 1^2F' \end{pmatrix}$ Parecen $\begin{pmatrix} 1^2D' \\ 1^2D' \end{pmatrix}$ Parecen de est a configuración.	
	3d84p	5F+ 3P+	⁴ G ⁴ F ⁴ D; ² G ² F ² D ⁴ D ⁴ P ⁴ S; ² D ² P ² S	y4G,y4	$^{1}F,y^{4}D; y^{2}G,y^{2}F,y^{2}D$	
		1G+ 1D+ 1S+	² H ² G ² F ² F ² D ² P			
С	3d ⁷ 4s5s	5F+ 3F+	6F ⁴ F 4F ² F		α ⁶ Fβ ⁴ F	
		5p+ 3p+	6P4P 4P2P			
	3 d ⁸ 5s	3F+ 3P+	⁴ F ² F ⁴ P ² P		$\alpha^4 F \alpha^2 F$	
	3d ⁷ 4s4d	5F+ 3F+	6H6G6F6D6P; 4H4G4 4H4G4F4D4P; 2H2G2	F ⁴ D ⁴ P F ² D ² P	Niveles en 51.000 incompletamente analizados.	
		5P+ 3P+		6F6D6P; 4F4D4P 4F4D4P; 2F2D2P		
	3d84d	3F+ 3P+	⁴ H ⁴ G ⁴ F ⁴ D ⁴ P; ² H ² G ² ⁴ F ⁴ D ⁴ P; ²	F ² D ² P F ² D ² P	Niveles imcomple- tamente ana- lizados.	
		¹ G+ ¹ D+ ¹ S+	²] ² H ² G ² F ² D ² F ² D ² F ² D)	nzauos.	

El esquema de términos sería muy complicado si en él hubiéramos dibujado líneas que unieran los puntos representativos de los términos para representar, según costumbre, los diferentes multipletes. Hemos preferido hacer un esquema de combinaciones muy sencillo que expresa, además, la analogía de este espectro complicado con uno simple. Para ello, todos los términos que proceden de una misma configuración electrónica los reunimos en un solo

punto que ocupe el centro de gravedad de ellos, y distinguimos las configuraciones que proceden de la 3d⁷4s, de las que proceden de la 3d⁸, porque las líneas que unen a esos puntos son de trazo lleno o de puntos, en uno u otro. Claro es que cada línea es la expresión de un enorme grupo de multipletes. Para hacer aún más simple el esquema, no hemos querido unir los puntos o caso 3d⁷4s con los 3d⁸, que nos dan los multipletes en que durante el paso del electrón de valencia de una a otra posición hay otro electrón que simultáneamente cambia de posición en el resto atómico, haciendo pasar a éste, por consiguiente, de una a otra configuración.



Nótese que este esquema no es más que la expresión del principio de combinación.

La convergencia de los términos 3d^s se hace mucho más rápidamente que la de los 3d⁷4s, porque en el electrón s el punto 3d⁷4s, cuando se trata de 4s, está encima del 3d^s, y, en cambio, en 5s, el 3d^s está ya encima del 3d⁷4s. También por la misma razón 4d de 3d⁸ está encima de 4d de 3d⁷4s.

VI. Tabla de términos y combinaciones del CoI

Dijimos más arriba que dejábamos sin incluir en este trabajo la tabla general de líneas clasificadas, por no ser necesaria para nuestra discusión y ocupar excesivo espacio. Esa tabla puede ser reproducida por cualquiera por medio de la tabla de términos y combinaciones que vamos a dar a continuación.

En esta tabla agrupamos los términos por configuraciones y señalamos en cabeza de cada término el límite de chispa de que procede.

Incluímos en la tabla, además de las designaciones actuales y los valores, las separaciones.

Los términos con que cada término se combina aparecen escritos bajo la columna "combinaciones". En ella se ordenan los términos por multiplicidades, de mayor a menor; luego, dentro de cada multiplicidad, se sigue el orden de valores L, empezando por los mayores; dentro de cada valor de L se ordenan por su situación energética. En la cabecera de la página, a la izquierda, damos el grupo a que pertenece.

Esta tabla puede servir de índica o para calcular cualquier combinación que se desee saber.

Grupo A. Electrón 4s.

1.º Configuración electrónica

 $3d^74s^2$

				CONTRACTOR OF THE PROPERTY OF
Limite del Coll	Desig- nación	Valor	Separaciones	Combinaciones
5F+, 3F+	a ⁴ F ₅ a ⁴ F ₄ a ⁴ F ₃ a ⁴ F ₂	0 815.98 1406.83 1089.30	815.98 550.85 402.47	z ⁶ G z ⁶ F z ⁶ D z ⁴ G y ⁴ G x ⁴ G z ⁴ F y ⁴ F x ⁴ F z ⁴ D y ⁴ D x ⁴ D m ⁴ Dn ⁴ D z ⁴ P z ² G y ² G z ² F m ² F n ² F z ² D y ² D y ² F m ² D z ² P
5P+, 3P+	b ⁴ P ₃ b ⁴ P ₂ b ⁴ P ₁	15183.98 15773.94 16195.54	589.96 421.60	z ⁴ P y ⁴ F x ⁴ F z ⁴ D y ⁴ D x ⁴ D m ⁴ D n ⁴ D z ⁴ P z ² F y ² F m ² F n ² F z ² D y ² D m ² D z ² P

2.ª Configuración electrónica

3d84s

Limite del Co II	Designa- ción	Valor	Separaciones	Combinaciones
3F+	b ⁴ F b ⁴ F b ⁴ F	3482.76 4142.61 4690.10 5075.75	659.85 447.49 385.65	z ⁶ G z ⁶ F z ⁶ D z ⁴ G y ⁴ G x ⁴ G z ⁴ F y ⁴ F x ⁴ F z ⁴ D y ⁴ D x ⁴ D y ⁴ D n ⁴ D z ⁴ P z ² G y ² G z ² F y ² F m ² F n ² F z ² D y ² D m ² D z ² P
	a²F a²F	7442.39 8460.77	1018.38	z ⁴ G y ⁴ G z ⁴ F y ⁴ F x ⁴ F z ⁴ D y ⁴ D x ⁴ D m ⁴ D n ⁴ D z ⁴ P z ² G y ² G z ² F b ² F m ² F n ² F z ² D b ² D m ² D z ² P
3D+ .	a ⁴ P ₃ a ⁴ P ₂ a ⁴ P ₁	13795.44 14036.20 14399.15	240.76 362.95	a ⁴ F c ⁴ F a ⁴ D b ⁴ D c ⁴ D m ⁴ D n ⁴ D a ⁴ P a ² F m ² F n ² F m ² D a ² P
	a ² P ₂ a ² P ₁	18389.51 18774.99	385.48	y ⁴ G y ⁴ G z ⁴ D m ⁴ D n ⁴ D z ⁴ P z ² F z ² D y ² D m ² D z ² P

Grupo A Electrón 4s

Configuración electrónica aún no bien determinada

Configuración probable

 $3d^74s^2$

Limites del Coll	Designación	nación Valor		Combinaciones		
3D+,1D+	a ² D ₃ a ² D ₂	16778.12 16470.60	- 307.52	z ⁴ G y ⁴ G z ⁴ F b ⁴ F x ⁴ F z ⁴ D y ⁴ D x ⁴ D m ⁴ D n ⁴ D z ⁴ P z ² G y ² F z ² F y ² F m ² D n ² F z ² D y ² D m ² D z ² P		
3P+,1P+	b ² P ₂ b ² P ₁	20500.70 21215.86	715.16	y ⁴ F y ⁴ D m ⁴ D n ⁴ D z ⁴ P z ² F y ² F m ² F n ² F z ² D m ² D z ² P		

Configuración probable

3d84s

Límites del CoII	Designación	Valor	Separa- ciones	Combinaciones
1G+	a^2G^5 a^2G_4	16467.80 17233.60	765.80	z ⁴ G y ⁴ G x ⁴ G y ⁴ F z ⁴ D y ² D z ² G y ² G z ² F y ² F m ² F n ² F z ² D y ² D
1D+	b^2D_3 b^2D_2	21920.06 23152.52	1232.46	y ⁴ F x ⁴ D m ⁴ D z ⁴ P y ² F m ² F z ² D y ² D m ² D z ² P

Grupo B electrón 4p

1.ª Configuración electrónica

3d⁷4s4p

Limite del Coll	Designa- ción	Valor	Separaciones	Combinaciones
5F+	$egin{array}{c} z^6 D_5 \ z^6 D_4 \ z^6 D_3 \ z^6 D_2 \ z^6 D_1 \ \end{array}$	24627.78 25269.33 25739.83 26063.13 26250.33	641.55 470.50 323.30 187.20	α ⁶ F a ⁴ F b ⁴ F β ⁴ F
पुरत है . पुरत है .	$ z^{6}F_{6} $ $ z^{6}F_{5} $ $ z^{6}F_{4} $ $ z^{6}F_{3} $ $ z^{6}F_{2} $ $ z^{6}F_{1} $	23611.72 23855.61 24326.05 24733.23 25041.11 25232.72	243.89 470.44 407.18 307.88 191.61	α ⁶ F a ⁴ F b ⁴ F β ⁴ F
	$egin{array}{c} z^6G_7 \ z^6G_6 \ z^6G_5 \ z^6G_4 \ z^6G_3 \ z^6G_2 \ \end{array}$	25137.95 25568.69 25937.52 26231.95 26449.90 26597.55	430.74 368.83 294.44 217.94 147.65	α ⁶ F a ⁴ F b ⁴ F β ⁴ F
	$z^{4}D_{4}$ $z^{4}D_{3}$ $z^{4}D_{2}$ $z^{4}D_{1}$	29294.49 29948.74 30443.56 30742.55	654.25 494.82 298.99	a ⁴ F b ⁴ F α ⁴ F β ⁴ F a ⁴ P b ⁴ P a ² G a ² F α ² F a ² D a ² P
	$ \begin{array}{c} z^{4}F_{5} \\ z^{4}F_{4} \\ z^{4}F_{3} \\ z^{4}F_{2} \end{array} $	28345.80 28777.19 29216.32 29563.05	431.39 439.13 346.73	a ⁴ F b ⁴ F α ⁴ F β ⁴ F a ⁴ P b ⁴ P a ² F α ² F a ² D
	$z^{4}G_{6}$ $z^{4}G_{5}$ $z^{4}G_{4}$ $z^{4}G_{3}$	28845.52 29269.68 29735.09 30102.88	424.52 465.41 367.81	a^4F b^4F α^4F β^4F a^2G a^2F α^2F a^2D

Limite del Coll	Designa- ción	Valor	Separaciones	Combinaciones
3F+	$x^{4}D_{4}$ $x^{4}D_{3}$ $x^{4}D_{2}$ $x^{4}D_{1}$	39649.04 40345.83 40827 63 41101.64	696.79 481.80 274.01	a ⁴ F, b ⁴ F, a ⁴ P, b ⁴ P, a ² F, a ² D, b ² D, b ² P
	$ \begin{array}{c} x^{4}F_{5} \\ x^{4}F_{4} \\ x^{4}F_{3} \\ x^{4}F_{2} \end{array} $	41225.4 41918.2 42434 0 42796.7	692.8 515.8 362.7	a ⁴ F b ⁴ F a ⁴ P b ⁴ P a ² F a ² D a ² P b ² P
	$x^{4}G_{6}$ $x^{4}G_{5}$ $x^{4}G_{4}$ $x^{4}G_{3}$	41528 3 42269.8 42810.6 43199.4	740.7 541.6 388.8	a ⁴ F b ⁴ F a ² G a ² P?
	z^2D_3 z^2D_2	33462.90 34352.38	889.58	a ⁴ F b ⁴ F α ⁴ F b ⁴ P a ² G a ² F α ² F a ² D b ² D a ² P b ² P
	$z^{2}F_{4}$ $z^{2}F_{3}$	31871.09 32781.64	754.15	a^4F b^4F α^4F β^4F a^4P b^4P a^2G a^2F α^2F a^2D b^2D a^2P b^2P
	$\begin{bmatrix}z^2G_5\\z^2G_4\end{bmatrix}$	31699.91 32732.99	1033.38	a^4F b^4F α^4F β^4F a^2G a^2F α^2F a^2D

Grupo B. Electrón 4p.

2.ª Configuración electrónica

3d84p

Designa- cion	Valor	Separaciones	Combinaciones
y ⁴ D ₄ y ⁴ D ₃ y ⁴ D ₂ y ⁴ D ₁	32027.42 32654.45 33150.60 33449 04	627.03 496.15 298.44	a ⁴ F b ⁴ F α ⁴ F β ⁴ F a ⁴ P b ⁴ F a ² G a ² F a ² D
y ⁴ F ₅ y ⁴ F ₄ y ⁴ F ₃ y ⁴ F ₂	32841.91 33466.78 33945.81 34196.11	315.17 479.03 250.30	a ⁴ F b ⁴ F α ⁴ F β ⁴ F b ⁴ P a ² G a ² F a ² D b ² D a ² P b ² F
$y^{4}G_{6}$ $y^{4}G_{5}$ $y^{4}G_{4}$ $y^{4}G_{3}$	32430.56 32464.66 33173.30 33674.32	34.10 708.64 501.02	a ⁴ F b ⁴ F α ⁴ F β ⁴ F a ² G a ² F a ² D a ² P
$egin{array}{c} \mathbf{y}^2\mathbf{D}_3 \ \mathbf{y}^2\mathbf{D}_2 \end{array}$	36092.40 36875.06	782.66	a ⁴ F b ⁴ F b ⁴ P a ² G a ² F α ² F a ² D b ² D a ² F
y^2F_4 y^2F_3	35450.51 36329.79	879.28	a ⁴ F b ⁴ F b ⁴ P a ² G a ² F α ² F a ² D b ² D b ² F
y^2G_5 y^2G_4	33439.64 34133 50	693 86	a^4F b^4F α^4F β^4F a^2G a^2F α^2F a^2D
$^{4}\mathrm{D_{4}}$ $^{4}\mathrm{D_{3}}$			
⁴ P ₃ ⁴ P ₂			
⁴ S ₂	Muchos	de estos encor	ntrados, pero aun no
$^{2}\mathrm{D_{3}}$ $^{2}\mathrm{D_{2}}$	c	lasificados co	n seguridad.
		1	
² S ₁			
	cion y ⁴ D ₄ y ⁴ D ₃ y ⁴ D ₂ y ⁴ D ₁ y ⁴ F ₅ y ⁴ F ₄ y ⁴ F ₃ y ⁴ F ₂ y ⁴ G ₆ y ⁴ G ₅ y ⁴ G ₄ y ⁴ G ₃ y ² D ₂ y ² F ₃ y ² C ₂ y ² F ₄ y ² F ₃ y ² G ₅ y ² G ₄ 4D ₄ 4D ₃ 4P ₃ 4P ₂ 4S ₂ 2D ₂ 2P ₁ 2P ₂ 2P ₁	cion Valor y ⁴ D ₄ 32027.42 y ⁴ D ₂ 33150.60 y ⁴ D ₁ 33449.04 y ⁴ F ₅ 32841.91 y ⁴ F ₄ 33466.78 y ⁴ F ₃ 33945.81 y ⁴ G ₅ 32430.56 y ⁴ G ₅ 32464.66 y ⁴ G ₃ 33674.32 y ² D ₃ 36092.40 y ² C ₃ 36329.79 y ² G ₄ 35450.51 y ² F ₃ 36329.79 y ² G ₅ 33439.64 y ² G ₄ 34133.50 Muchos The state of th	y ⁴ D ₄ y ⁴ D ₃ y ⁴ D ₂ y ⁴ D ₁ 32027.42 32654.45 32654.45 40 627.03 496.15 496.15 298.44 y ⁴ D ₂ y ⁴ D ₁ 33150.60 33150.60 33150.60 496.15 33449.04 298.44 315.17 479.03 315.17 479.03 34196.11 250.30 y ⁴ G ₆ y ⁴ G ₅ y ⁴ G ₆ 32464.66 32464.66 32464.66 32464.66 33173.30 708.64 y ⁴ G ₃ 34.10 708.64 33173.30 708.64 33674.32 36.092.40 501.02 y ² D ₃ y ² D ₂ 36092.40 36875.06 782.66 y ² F ₄ y ² F ₃ 36329.79 36329.79 879.28 y ² G ₅ y ² G ₄ 33439.64 34133.50 693.86 4D ₄ 4D ₃ 4P ₂ 4P ₂ 4S ₂ Muchos de estos encorcalisticados conclusificados conclusión con

Grupo C. Electrón 5s.

1.º Configuración electrónica

3d74s5s

Límite del Co II	Designa- ción	Valor	Separaciones	Combinaciones
5F+	a ⁶ F ₆ a ⁶ F ₅ a ⁶ F ₄ a ⁶ F ₂ a ⁶ F ₁	45675.88 46222.88 46706 70 47090.48 47364.54 47528.32	547.00 483.82 383.78 274.06 163.78	z ⁶ G z ⁶ F z ⁶ D
	β ⁴ F ₅ β ⁴ F ₄ β ⁴ F ₃	47524.42 48201.56 48718.46 49078.33	677.14 516.90 359.87	z ⁶ G z ⁶ F z ⁶ D
3F+	⁴ F ₅ ⁴ F ₄ ⁴ F ₈ ⁴ F ₂ ² F ₄ ² F ₃	1	Niveles aun no	encontrados.

2.ª Configuración electrónica

3d85s

Límite del Co II	Designa- ción	Valor	Separaciones	Combinaciones
3F+	α ⁴ F ₅ α ⁴ F ₄ α ⁴ F ₃ α ⁴ F ₂	44781.94 45105.39 45876.37 46375.00	323.45 770.98 498.63	z ⁴ G y ⁴ G z ⁴ F y ⁴ F z ⁴ D y ⁴ D z ² G y ² G z ² F z ² D
	$\alpha^2 F_4$ $\alpha^2 F_3$	45924.79 46745.79	821.00	z ⁴ G y ⁴ G z ⁴ F y ⁴ F z ⁴ D y ⁴ D z ² G y ² G z ² F y ² F z ² D y ² D

VII. Las series del espectro del cobalto

Los términos de las configuraciones 4s y 5s forman series. Como únicamente tenemos dos miembros, podremos aplicar solamente la fórmula, de tipo aproximado, Rydberg.

Dentro de cada grupo de términos 4s ó 5s hay que elegir cuáles son los que se corresponden a 4F y β 4F forman una serie que tiene por límite el término a 5F+ de chispa. Lo mismo sucede con r4F y α 4F por una parte, y con α 7F y α 7F por otra, que forman dos series con límite común.

Denominadores Rydberg de los términos que forman series

Limite	1	ELE	CTRÓN	4s	ELECTRÓN 5s				
	Térmi-	Valor	Valor desde el límite	Denominador	Términos	Valor	Valor desde el límite	Denominador	
a ⁵ F ⁺ 66800	a ⁴ F	0	63800	1.28 (1.31)	α ⁶ F β ⁴ F	45675 47524	21125 19276	2.28(2.31) 2.39 2.39)	
a ³ F ⁺ 63100	b ⁴ F a ² F	3483 7442	59617 55658	1.36 (1.37) 1.40 (1.43)	$\alpha^4 F$ $\alpha^2 F$	44782 45925	18318 17175	2.45(2 45) 2.53(2 52)	

Calculando, como hizo Russell (1), para todos los elementos del grupo del hierro, por medio de la tabla de Rydberg, los valores de los límites de esas series y corrigiendo esos límites del error que da la fórmula de Rydberg (un tanto por ciento función de la longitud de la serie), resulta que el límite de la primera serie es a⁵F+ = 66.800. Las otras dos series dan dos valores próximos uno a otro, la media de los cuales es el valor adoptado a³F+ = 63.100. Este valor podría comprobarse si el espectro de chispa estuviera ya analizado, pero por ahora no puede hacerse. No debe ser, sin embargo, el valor obtenido muy erróneo, pues los defectos cuánticos de los términos que le tienen por límite, calculados por medio de su valor aproximado, resultan del orden de magnitud esperado, según veremos más adelante.

Nótese que como habíamos anticipado al considerar la figura de la página 22, el término a³F⁺ es menor que el a⁵F⁺; es decir, que los términos de d⁷s convergen más lentamente que los de d⁸.

Una vez que se conoce el límite de una serie es fácil calcular los valores de los términos desde el límite de la serie. Estos valores tienen importancia, porque permiten obtener los denominadores Rydberg que les corresponden.

⁽¹⁾ Astroph. J. 66, 296, 1927.

Los denominadores pueden ser calculados aunque no se conozcan varios miembros de una serie, con tal que conozcamos sus límites. Los términos engendrados por los electrones 4p o 4d están en ese caso. Sabemos, para un gran número de ellos, de qué términos de chispa proceden y los valores de éstos han sido ya calculados más arriba por las series de tipo s.

En la tabla que sigue hemos dispuesto el cálculo de modo que los valores contados desde el nivel fundamental figuran en la columna tercera, y los que resultan de restar esos valores de su límite de chispa, en la cuarta. Los denominadores que para estos últimos valores de la tabla de Rydberg figuran debajo de "denominador". Al lado hemos incluído, entre paréntesis, los valores de los términos correspondientes del hierro para que podamos establecer la comparación con facilidad.

Denominadores Rydberg de los demás términos en que son conocidos los límites de chispa

		ELECTRON 4p					ELECTRON 4p				
Límite	Términ s	Valor	Valor desde el límite	Denom	linador	Términes	Valor	Valor desde el límite	Denom	inador	
a ⁵ F ⁺ 66800	z ⁶ G z ⁶ F z ⁶ G	25138 23612 24628	41662 43188 42172		Fe (1.65) (1.58) (1.66)		•		Со	Fe (2 92) (2.90) (2.90)	
	z ⁴ G z ⁴ F z ⁴ D	28845 28346 29294	36955 38454 37506		(1.73 (1.71) (1.79)	β ⁴ Η γ ⁴ F	53678 53789	13122 13011	2.89 2.90		
b³F ⁺ [73800]	x ⁴ G x ⁴ F x ⁴ D	41528 41225 39649	[[32272]] [[32575]] [[34151]]	[1.84] [1.84] [1.79]	(1.86)						
	z ² G z ² F z ² D	31700 31871 33463	[[42100]] [[41929]] [[40337]]	[1.61] [1.62] 1.65]							
a ³ F ⁺ [63100]	y ⁴ G y ⁴ F y ⁴ D	32431 32842 32027	[30670] [30258] [31073]	1.89] [1.90] [1.88]		α ⁴ H α ⁴ D	51142 51042	[11958] [12058]	[3.03] [3.02]	(3.00)	
	y ² G y ² F y ² D	33440 35450 36092	[29660] [27650] [27008]	[1.92] [1.99] [2 01]	(1.96)						

No conocíamos el límite b³F+y, por consiguiente, no podíamos calcular el valor de los denominadores que a esos términos corresponden. Hemos hecho la suposición de que los valores de los

denominadores son análogos a los del hierro para esos términos, ya que los son también para los otros. Esto nos ha permitido calcular los valores de los términos que corresponden a esos denominadores. Por suma de ellos con los valores tomados desde el nivel fundamental se obtiene el valor del límite que resulta aproximadamente h³F+73.800. Empleando este valor medio recalculamos los valores de la columna cuarta que figuran entre dos paréntesis.

Nótese que el valor 73.800 cae perfectamente en línea en las curvas que para estos términos de chispa de los espectros de los elementos de la fila del hierro ha trazado Russell. En efecto, calculado este término que corresponde a la configuración $3d^74s$ desde el otro término de esta configuración a^5F+ resulta 7.000. El punto interpolado en la curva de Russell es 6.700.

Compárense los valores de los denominadores en el hierro y en el cobalto, y se verá qué gran analogía existe. Los de la configuración azul son siempre mayores que los de la roja, tanto en el electrón s como en los otros.

En ambos espectros, el valor del denominador es próximamente el mismo para los términos que proceden del mismo electrón. Y también en ambos es mayor para la multiplicidad pequeña que para la grande. Lo mismo sucede con el Ti, según ha demostrado recientemente Russell.

Hallando la media de todos los valores para cada electrón y restándolo del cuanto total que corresponde al electrón, obtenemos los llamados defectos cuánticos.

Hemos hecho el cálculo para el hierro y para el cobalto y los hemos reunido en el siguiente cuadro:

Defectos cuánticos para los términos del CoI y FeI

Electrón que se añade	Configuración 3d ⁷ 4s		Configuración 3d8	
4s 5s 4p 4d	Co 2.72 2.67 2.35 1.01	Fe (2.72) (2.62) (2.32) (1.09)	Co 2.62 2.51 2.09 0.98	Fe (2.60) (2.48) (2.12) (1.00)

Los números que figuran entre paréntesis son los correspondientes valores de los defectos cuánticos para el hierro. Como era de esperar, la configuración 3d⁷4s posee unos defectos cuánticos mayores que la 3d⁸, lo cual indica que el electrón s queda más fuertemente ligado cuando hay un electrón s que cuando no lo hay.

Los números para el Fe y para el Co son análogos. En general, parecen los del hierro un poco menores que los del Co. Los del Ti, dados por Russell, son todavía más pequeños que los del hierro. Esto parece indicar que conforme aumenta el número de electrones en el subpiso 3d van quedando más ligados los electrones que se añaden (1), como veremos en una memoria próxima.

VIII. Potencial de ionización del CoI

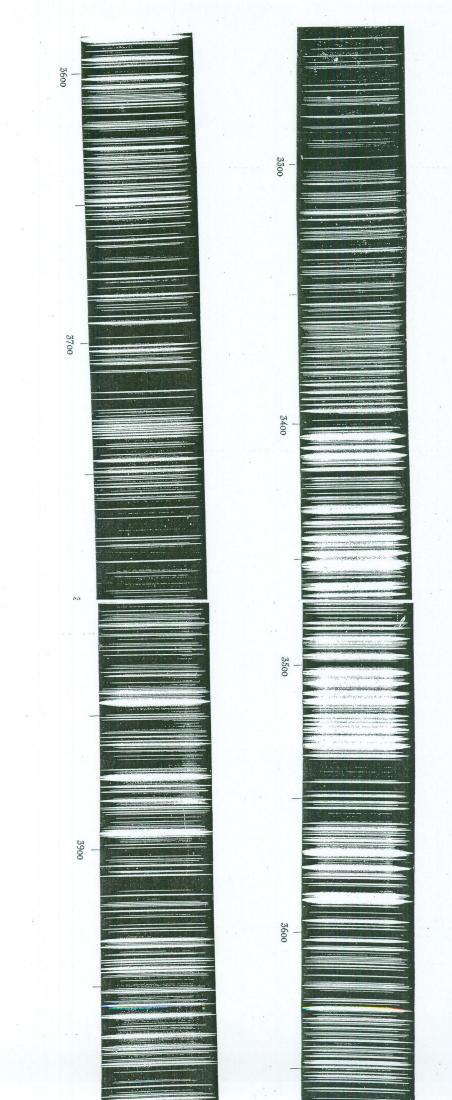
El potencial de ionización habrá de ser calculado a partir del término fundamental de chispa. Este término, hemos visto antes que es a³F+= 63.100, que, expresado en voltios, da 7.8 voltios, que es el potencial de ionización.

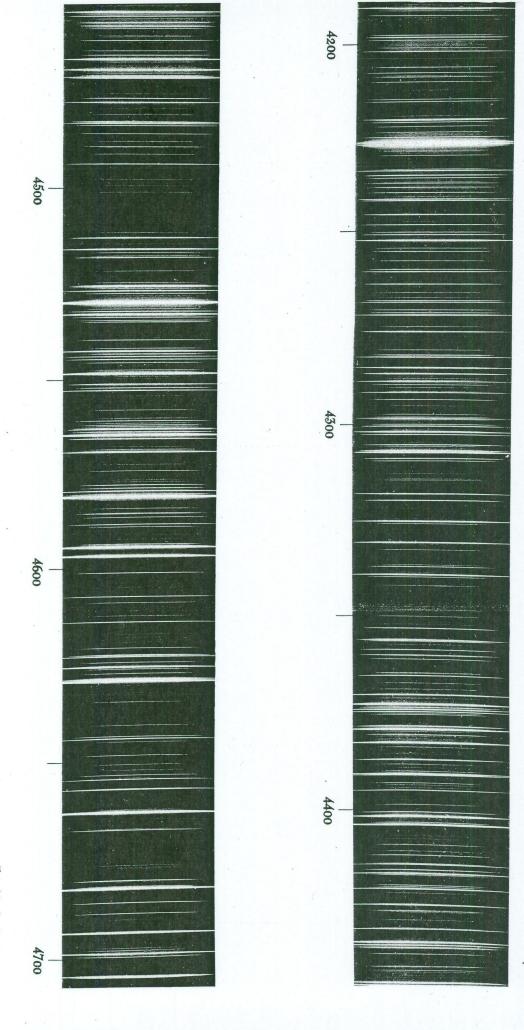
Nótese como dato interesante que en el caso del cobalto el potencial de ionización no se obtiene por simple alejamiento de un electrón 4s, sino que es menor energía la necesaria para alejar este electrón, si a la vez el otro electrón 4s se desplaza a ocupar el piso 3d. Indudablemente este paso del electrón proporciona energía al átomo que ayuda al primer electrón 4s a separarse, con lo cual la energía exterior que le tenemos que dar es más pequeña, y por ello el potencial de ionización.

Laboratorio de Investigaciones Físicas.

Octubre, 1929.

⁽I) M. A. Catalán, An. Soc. Eps., 28, 83, 1930.





Fot. M. A. Catalán Fototipia Hauser y Menet.=Madrid