



Aplicación de la Espectrografía al estudio de las aleaciones metálicas y de los combustibles líquidos

Por el Capitán ROMÁN y el Teniente IZU, de Ingenieros Aeronáuticos.

Con el presente artículo se inicia el desarrollo de un trabajo que continuará en otros números de esta Revista.

PRIMERA PARTE

ANÁLISIS ESPECTROGRÁFICO DE ALEACIONES METÁLICAS

I.—INTRODUCCIÓN.

El continuo progreso en la fabricación de aviones y motores de aviación se debe en gran parte al empleo de materiales que mejoran continuamente sus características y a los progresos realizados en la técnica de los combustibles. Al mismo tiempo, los métodos analíticos dedicados al estudio y control de aleaciones metálicas y combustibles líquidos han sufrido igualmente rápidos perfeccionamientos. Vamos a tratar aquí lo que la *Espectrografía* ha aportado en este sentido dentro de' campo de la química analítica.

Los procedimientos físicos van desplazando cada día más

a aquellos que nos suministra la química ordinaria. En este sentido vemos cómo en nuestros días es corriente la realización de los análisis químicos más diversos mediante la aplicación de los conocimientos que actualmente tenemos de muchos capítulos de la física. De esta manera han nacido los análisis electroquímicos, espectroquímicos, polarimétricos, colorimétricos, nefelométricos, magnetoquímicos, etc.

Antes de exponer los procedimientos *espectroanalíticos*, es nuestro deseo hacer una introducción teórica sobre la naturaleza, origen y clases de los espectros, que dé al técnico una cultura científica suficiente para mejor desenvolverse en el aparentemente complicado campo de la *Espectroquímica*.

II.—ESPECTROS ÓPTICOS.

Todas las radiaciones que en el momento físico presente conocemos, desde las vulgares ondas de la radio hasta la misteriosa radiación cósmica, pasando por las radiaciones infrarrojas, visible, ultravioleta, rayos X y rayos γ , se consideraban hasta hace poco tiempo debidas a vibraciones transversales y periódicas del *Eter*, que constituían un movimiento ondulatorio, diferenciándose entre sí las distintas radiaciones por sus respectivas longitudes de onda. Actualmente, como más adelante expondremos, las radiaciones se consideran integradas por partículas, *fotones*, y el aspecto ondulatorio es meramente estadístico.

La unidad que se emplea para medir longitudes de onda es el Ångström, que equivale a 10^{-10} metros; se representa por UÅ (Ångström Internacional) (\AA), y algunas veces es llamada

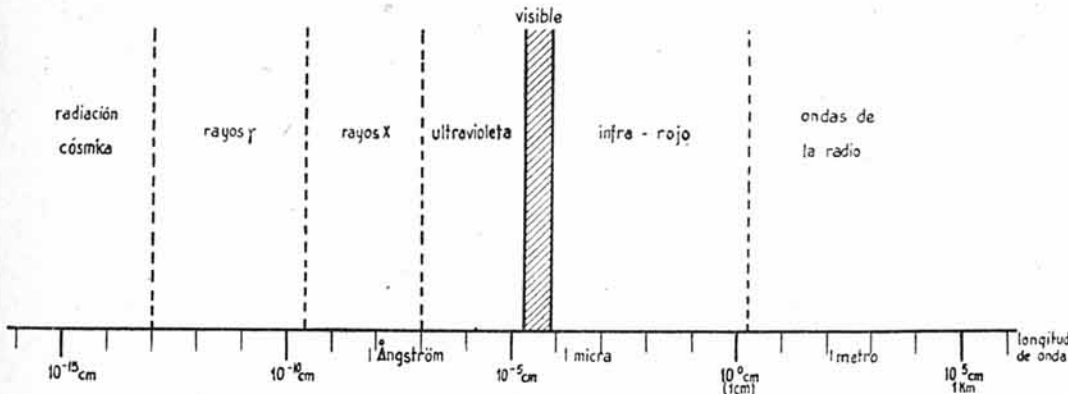


FIG. 1.—Representación esquemática en escala logarítmica de las longitudes de onda de todas las radiaciones conocidas.

“tenthmetre” por los ingleses y “dixième-metre” por los franceses.

En Espectrografía es corriente también expresar una radiación por su número de vibraciones por segundo o frecuencia. El valor de la frecuencia viene dado por el producto de la longitud de onda, por la velocidad de la radiación que produce la onda; como es muy difícil determinar con exactitud la velocidad de las radiaciones, corrientemente se emplea el número de onda o inversa de la longitud de onda, aun cuando impropriamente es llamado frecuencia por los espectroscopistas.

En la figura 1.^a tenemos una representación esquemática, en escala logarítmica, de las longitudes de onda de todas las radiaciones conocidas. En el lenguaje ordinario se llama *luz* a las radiaciones cuyas longitudes de onda se encuentran comprendidas entre las regiones ultravioleta e infrarroja, ambas inclusive. Sin embargo, el sistema óptico humano transmite al cerebro el fenómeno óptico de la visión nada más que cuando la retina recibe radiaciones comprendidas entre 8.000 y 4.000 UÅ, que producen sucesivamente las sensaciones subjetivas de los diferentes colores del *Iris*.

Una longitud de onda de 7.000 UÅ produce la sensación del color	ROJO.
" " de 5.800 UÅ " " "	AMARILLO.
" " de 5.400 UÅ " " "	VERDE.
" " de 4.800 UÅ " " "	AZUL.
" " de 4.000 UÅ " " "	VIOLETA.

(1) El Ångström Internacional mide las longitudes de onda en aire seco a 15° C. y a la presión de 760 milímetros.

Como las radiaciones ultravioletas e infrarrojas son invisibles para ponerlas en evidencia, hay que recurrir a procedimientos fotográficos más o menos complicados, que nos dan imágenes sobre películas sensibles de distinta naturaleza, dependiendo de las longitudes de onda de las radiaciones en cuestión.

En lo sucesivo sólo nos referiremos a la radiación *luz*, que es la que para los fines del *análisis espectrográfico* nos interesa. Corrientemente nunca nos encontraremos con radiaciones luminosas *monocromáticas* o de una sola longitud de onda, sino de radiaciones compuestas de varias longitudes de onda o *policromáticas*. Si valiéndonos de un procedimiento físico adecuado verificamos la descomposición de una radiación policromática, en las diferentes radiaciones monocromáticas de que está compuesta, habremos verificado una *descomposición espectral*, y la sensación que dicha descomposición nos produce

visualmente, o acusa sobre una película fotográfica sensible, diremos que es un *espectro*. Así, por ejemplo, la luz solar policromática, compuesta por las más diversas radiaciones, comprendidas entre las regiones ultravioleta e infrarroja, es descompuesta espectralmente por las finas gotitas de agua de la atmósfera, lo que nos permite ver su espectro, vulgarmente llamado *Arco Iris*. Los espectros producidos por descomposición de una luz cualquiera se llaman *espectros ópticos*, y los aparatos que verifican la descomposición, *espectroscopios*, cuando nos producen imágenes subjetivas del espectro, y *espectrógrafos*, cuando el espectro queda impreso en una placa fotográfica colocada en una cámara apropiada.

III.—ESPECTROSCOPIOS Y ESPECTRÓGRAFOS.

Un espectroscopio es un aparato físico adecuado para descomponer una radiación luminosa policromática en las diferentes radiaciones monocromáticas que la componen. La construcción de un espectroscopio se basa en la propiedad que tiene un prisma óptico o una red de difracción de descomponer espectralmente las radiaciones luminosas. En la figura 2.^a están representadas esquemáticamente las diferentes partes de que consta un espectroscopio. Una rendija estrecha y rectilínea *R* es iluminada por la fuente luminosa emisora de la luz que queremos descomponer. Dicha rendija está colocada en el foco de una lente colimadora *C*, que hace paralelos los rayos divergentes de la rendija. Estos rayos de luz compuesta atraviesan simétricamente el prisma *P* (o son difractados en una red), y cada uno de los rayos monocromáticos que componen a aquella sufren una desviación de salida, tanto mayor, cuanto mayor sea su longitud de onda, y van a reunirse finalmente en los puntos imágenes correspondientes, atravesando una lente convergente *O*. Se forma, por tanto, una imagen de la rendija para cada radiación luminosa de distinta longitud de onda, y el conjunto de todas estas imágenes lineales constituye el espectro de la fuente luminosa. Si colocamos detrás del plano imagen de la lente *O* una segunda lente convergente de distancia focal pequeña, hemos construido un instrumento de

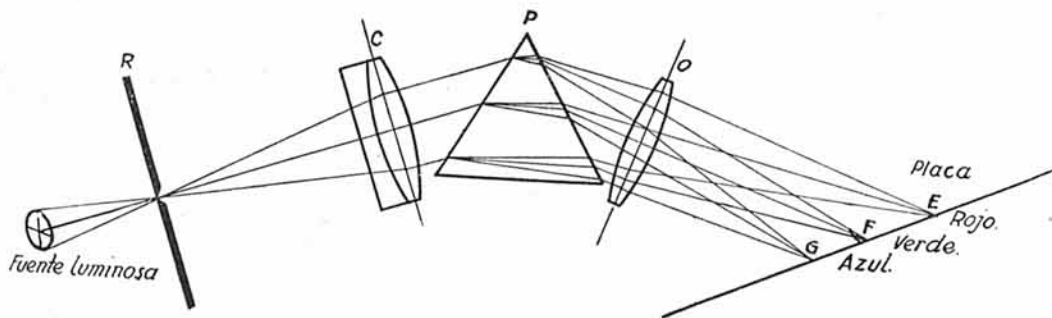


FIG. 2. — Representación esquemática de las diferentes partes que componen un espectroscopio.

imágenes subjetivas, el espectroscopio. Si en lugar de esta segunda lente, colocamos donde se forma el espectro una placa fotográfica, podremos fotografiarlo, y el aparato de esta manera dispuesto se llama *espectrógrafo*.

IV.—NATURALEZA, ORIGEN Y CLASE DE LOS ESPECTROS.

Solamente es posible hoy día dar una explicación satisfactoria a los fenómenos físicos que originan los espectros, abandonando las antiguas teorías sobre la naturaleza ondulatoria de las radiaciones. En las nuevas *concepciones cuánticas* de nuestro mundo físico se admite la estructura granular o discontinua de las radiaciones. De la misma manera que se considera la materia formada por moléculas, y estas últimas constituidas por la reunión de otros constituyentes más simples llamados átomos, igualmente se admite que las radiaciones están compuestas por un conjunto de corpúsculos, bautizados con el nombre de *fotones*, que se desplazan con una velocidad enorme igual para todos ellos, y que en el vacío alcanzan el valor de 300.000 km/seg. aproximadamente.

Las diferentes clases de fotones correspondientes a las distintas radiaciones, son portadoras de las más diversas energías. Según la moderna concepción de la *mecánica ondulatoria*, cada fotón de energía determinada va asociado a una onda, cuya frecuencia viene dada por la ecuación cuántica

$$E = h \cdot \nu, \tag{1}$$

donde *E* representa la energía de un fotón determinado, ν la frecuencia de la onda que lleva asociada, y *h* la constante universal de Planck ($h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ Erg/seg.). La energía de los distintos fotones crece desde la región infrarroja hacia la ultravioleta, como podemos observar en la tabla I, donde las energías vienen expresadas en electrón-voltios.

Si una sustancia cualquiera es capaz de producir fotones, originará una radiación, que descompuesta nos formará un *espectro de emisión*; si, por el contrario, una sustancia absorbe fotones procedentes de una radiación cualquiera, al descomponer espectralmente dicha radiación obtendremos un *espectro de absorción*. Podemos ahora hacer una clasificación general de los espectros en dos categorías primordiales.

T A B L A I

DOMINIO ESPECTRAL	Frecuencias	Longitudes de onda Ångström	Energía de los fotones h. v. electrón-voltios
Infrarrojo.....	$3 \cdot 10^{12}$	1.000.000	0,012
Visible... {	Rojo..... $3,75 \cdot 10^{14}$	8.000	1,54
	Violeta.... $7,5 \cdot 10^{14}$	4.000	3,09
Ultravioleta.....	$6 \cdot 10^{15}$	500	24,7

1.º *Espectros continuos*, en los que la emisión o absorción de fotones varía de una manera continua en función de la frecuencia de los fotones.

2.º *Espectros discontinuos*, en los cuales son absorbidos o emitidos fotones de frecuencia perfectamente determinada. Hay dos clases de espectros discontinuos: *espectros de líneas*, formados por líneas aisladas, y *espectros de bandas*, donde las líneas se reúnen formando bandas (ver las figuras 3.^a y 4.^a). Los espectros de bandas son característicos de las moléculas poliatómicas, y por esto se les llama también *espectros moleculares*. Los espectros de líneas tienen su origen en los átomos, y se les llama, por tanto, *espectros atómicos*. Los *espectros atómicos de emisión* son los que nos interesan para su aplicación al análisis espectrográfico de las aleaciones metálicas.

V.—ESPECTROS ATÓMICOS DE EMISIÓN.

Como hemos dicho en el párrafo anterior, los espectros ópticos de líneas tienen su origen en el átomo mismo, y, por tanto, cada uno de los 92 átomos o elementos químicos conocidos será capaz de producirnos un espectro diferente de

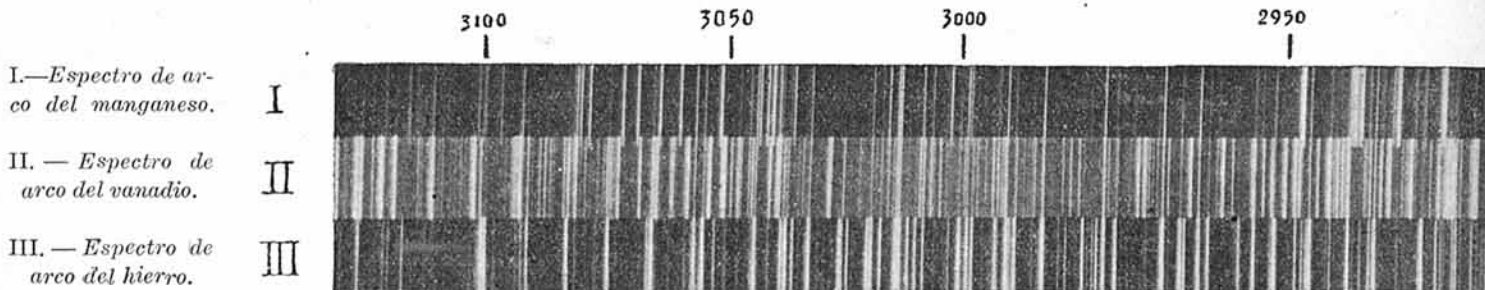


FIG. 3.—Espectro de líneas.

los demás. Este hecho constituye la base del análisis espectrográfico cualitativo, pues la presencia en un espectro de líneas definidas por sus respectivas longitudes de onda, de aquellas que son características de un cierto elemento químico, pone en evidencia la existencia de dicho elemento en la fuente luminosa origen de la radiación estudiada.

Para que un átomo o elemento químico sea capaz de radiar luz o, lo que es lo mismo, de emitir fotones, es necesario vaporizarlo y ponerlo, por tanto, incandescente. Para lograrlo hay tres procedimientos principales:



FIG. 4.—Espectro de bandas de carbono.

1.º *La llama*.—Esta es la fuente luminosa más antigua de todas las empleadas por los espectroscopistas. Podemos utilizar, por ejemplo, la llama de un mechero de Bunsen. Si vaporizamos una sal metálica de un elemento químico y observamos, valiéndonos de un espectroscopio, la luz que emite, veremos el espectro del elemento químico en cuestión. Sin embargo, operando de esta manera son pocos los elementos que podemos hacer incandescentes; puede emplearse con más éxito la llama producida por una mezcla de acetileno y aire, que tiene una temperatura más elevada que la del gas del alumbrado. Este procedimiento ha sido usado por Lundergarhd en análisis cualitativos y cuantitativos. La sustancia a examinar debe presentarse en forma de solución, que se pulveriza sobre la llama por medio de un inyector.

2.º *El arco eléctrico*.—Este método consiste en hacer saltar el arco eléctrico entre dos electrodos, constituidos por la propia sustancia cuyo espectro nos interesa. También puede hacerse saltar el arco entre dos electrodos de carbón o de grafito; en este caso la sustancia se coloca en una cavidad practicada en el electrodo inferior. Se obtiene de esta manera, al pasar la corriente, una temperatura elevadísima, y los espectros observados están constituidos por un gran número de líneas. El método del arco eléctrico, al fin y al cabo no es más que una llama de temperatura elevadísima.

3.º *La chispa condensada*.—En este método se hace saltar la chispa eléctrica entre los dos electrodos, como en el caso del arco eléctrico, pero empleando una corriente de voltaje muy alto. El aparato necesario para la producción de la chispa consta de las partes siguientes (ver figura 5): un generador de corriente alterna *W*, un transformador *T*, que eleva la tensión a unos 10.000 voltios, y el circuito de descarga, que está compuesto de una inductancia variable *I*, una capacidad regulable *C* y el soporte *S*, que contiene los electrodos entre los que salta la chispa eléctrica. Es conveniente poner en derivación sobre el circuito de la chispa un segundo soporte *F*, cuyos electrodos tengan una separación constante, y está destinado a proteger el condensador. Haciendo variar la

inductancia y la capacidad de manera conveniente se puede modificar a voluntad la descarga y hacer pasar la chispa condensada a un estado análogo al arco.

En principio los espectros de líneas han sido clasificados en tres grupos: *espectros de llama*, *espectros de arco* y *espectros de chispa*. Los dos primeros pueden agruparse juntos, ya que debemos considerar el arco como una llama de temperatura muy elevada. Corrientemente la llama nos suministra unos espectros muy pobres en líneas, mientras que el arco origina espectros que contienen todas las líneas de los espectros de llama, acompañadas de muchísimas más, clasificadas como *líneas de arco*. Trabajando a altas temperaturas en hornos apropiados, King ha obtenido espectros de muchos elementos químicos que eran

muy parecidos a los espectros de arco por el número de líneas. Es, pues, lógico el agrupar juntos los espectros de llama y arco.

Al emplear la chispa, los espectros atómicos obtenidos contienen muchas líneas que se presentan muy débiles en los espectros de arco correspondientes, acompañando a las verdaderas líneas de arco. Parece, por tanto, muy arbitraria la división de los espectros en *espectros de arco* y *espectros de chispa*, pues no solamente las líneas de chispa pueden ser emitidas por el arco, sino que además todas las líneas de arco son encontradas en la chispa.

La clasificación de las diferentes clases de espectros tiene su base en consideraciones teóricas deducidas de la teoría de la radiación desarrollada por Bohr.

Las frecuencias de las líneas del espectro de un cierto elemento químico pueden en general estar representadas por una fórmula relativamente sencilla que contiene siempre un nú-

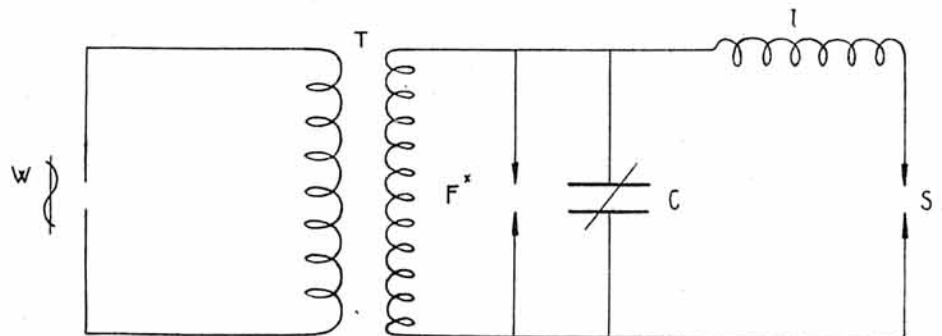


FIG. 5.—Esquema de un aparato productor de chispa.

mero entero *n*. Las líneas obtenidas cuando se le dan a *n* valores sucesivos constituyen una *serie espectral*. La serie espectral más sencilla es la perteneciente al espectro del hidrógeno, y está representada por la fórmula de Rydberg:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2)$$

donde ν es el número de onda y *R* la constante de Rydberg ($R = 109677,759 \text{ cm.}^{-1}$). Dando a *n'* el valor 2 y a *n* los valores 3, 4, 5..., etc., se obtienen los valores de las frecuen-

cias que constituyen la *serie de Balmer*. Otra fórmula empírica, más general, que contiene las series de ciertos otros elementos, es de la forma

$$\nu = R \left(\frac{1}{(n' + \mu)^2} - \frac{1}{(n + \mu)^2} \right), \quad (3)$$

donde μ tiene un valor constante para cada serie.

En general, para cada elemento químico hay principalmente cuatro series espectrales diferentes, que se obtienen dando a μ en la fórmula (3) un valor distinto para cada serie; sus nombres son los siguientes: *serie principal*, *serie difusa*, *serie neta* y *serie fundamental*. Tales series pertenecen a los espectros de arco, y de la misma manera hay otras cuatro series diferentes en los espectros de chispa.

Una serie determinada puede estar constituida por líneas simples, *singletes*, o de pequeños grupos de líneas asociadas, *multipletes*, siendo los multipletes más sencillos los *dobletes*, donde las líneas se presentan a pares. El caso más familiar es el espectro de arco del sodio, en el que su conocidísimo doblete amarillo es el primer par de la serie principal del sodio. Otros elementos químicos originan espectros consistentes en líneas asociadas en grupos de a tres; estas series se llaman de *tripletes*. Igualmente existen series de *cuartetos*, *quintetos* y hasta *octetos*. Un mismo elemento químico puede tener al mismo tiempo series de diferentes multiplicidades. Así, por ejemplo, el espectro de arco del calcio tiene un sistema de tripletes y otro de singletes, comprendiendo cada sistema las distintas series usuales. El espectro de arco del hierro tiene cuatro sistemas diferentes: de singletes, tripletes, quintetos y septetos. Por otra parte, los espectros de chispa de los mismos elementos mencionados pueden tener sistemas de distintas multiplicidades. Un mismo elemento químico puede originar, por tanto, espectros con una gran variedad de series espectrales, cuyas líneas se superponen entre sí, dando al espectro correspondiente una *aparición perfectamente desordenada*.

Insistiendo nuevamente en la distinción entre los espectros de arco y de chispa, debemos hacer notar que para representar los espectros de chispa de la manera más simple basta reemplazar la constante R por $4R$ en la fórmula (2). La explicación de este hecho por la teoría de Bohr da la clave para la explicación de toda clase de problemas espectrales. El espectro de chispa es entonces virtualmente un espectro completamente diferente y adicional al espectro de arco, y puede ser producido en condiciones convenientes de excitación. Es emitido por átomos que han perdido un electrón, y están, por tanto, simplemente ionizados, constituyendo dichos iones sistemas emisores esencialmente diferentes de los átomos neutros de donde proceden.

El átomo podemos representarlo constituido de un pequeño e impenetrable núcleo cargado positivamente, en donde reside prácticamente toda la masa, y un cierto número de electrones que giran alrededor de dicho núcleo y en número tal que neutralicen su carga positiva. De acuerdo con la hipótesis de Bohr, los electrones solamente pueden moverse en ciertas órbitas seleccionadas sin radiar ni perder energía; dichas órbitas se pueden calcular por aplicación de la teoría cuántica y son las únicas estables. Un átomo en el que sus electrones se mueven solamente por las órbitas permitidas por la teoría cuántica se encuentra en un *estado estacionario*, y cada uno de estos estados lleva asociada una cierta cantidad de

energía. Cuando un electrón que previamente ha sido separado de su órbita original por alguna influencia exterior, vuelve de una órbita estable a otra de menor energía, emite un fotón, siendo dada la frecuencia de la onda que lleva asociada dicho fotón, por la *diferencia de energía entre los dos estados estacionarios del átomo*. Esto se expresa por la ecuación cuántica de Bohr

$$h \cdot \nu = E' - E, \quad (4)$$

donde E' y E son las energías totales correspondientes a los dos estados en cuestión y h la constante de Planck. Las diferentes líneas de una serie espectral dada corresponden, por tanto, al paso del electrón de varias órbitas iniciales a la misma órbita final.

La energía del electrón en su órbita depende de la fuerza central que le sujeta, esto es, de la carga efectiva del núcleo. En el caso más simple, en el que el átomo consiste en un núcleo y un simple electrón—hidrógeno, por ejemplo—, puede fácilmente demostrarse que la energía, y por tanto la constante R , es proporcional al cuadrado de la carga nuclear.

Por consideraciones teóricas, basadas en la teoría de Bohr, se puede llegar a la conclusión de que para el átomo neutro la constante de la fórmula que nos da la frecuencia de las líneas de las distintas series espectrales es R . Para un átomo simplemente ionizado $4R$, para el caso de doble ionización $9R$ y cuando el átomo está triplemente ionizado, la constante es $16R$. De acuerdo con esto, han sido descubiertas por Paschen líneas espectrales para el aluminio doblemente ionizado; por Fowler, líneas pertenecientes al silicio doble y triplemente ionizado, y por Millikan, líneas correspondientes a elevados grados de ionización, como las debidas al azufre que ha perdido cinco electrones. Naturalmente, debido al enorme salto de energía que implica, las líneas debidas a los átomos en un estado de alta ionización son de una longitud de onda muy pequeña.

Es, por tanto, más correcto hablar de *espectros de átomos neutros* o de *espectros de átomos ionizados*, en lugar de espectros de arco o de chispa, y reconocer que pueden ser producidos espectros por átomos en un grado muy alto de ionización. El espectro de un átomo ionizado es, por supuesto, producido con más intensidad en la chispa que en el arco, puesto que las fuerzas eléctricas puestas en juego son más violentas en el caso de la chispa.

Hemos preferido hasta aquí referirnos al modelo atómico de Bohr-Sommerfeld, en el que imaginamos los electrones situados en órbitas análogamente a un sistema planetario en el que el núcleo ocupa el centro del sistema. Este modelo del átomo no representa con exactitud algunos fenómenos, y por otra parte, no es correcto admitir los electrones moviéndose en estas órbitas sin radiar energía.

Partiendo de la teoría propuesta en 1923 por De Broglie, han desarrollado simultáneamente: Schrödinger, *la ecuación de ondas*, y Heisenberg, *la dinámica cuántica o mecánica de matrices*. Estas dos teorías, aunque diferentes en su formulación matemática, conducen al mismo resultado, y en realidad son la misma, como posteriormente han demostrado Schrödinger y Dirac.

A partir de la ecuación de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}, \quad (5)$$

donde λ es la longitud de la onda, asociada con el movimiento de una partícula de masa m animada de una velocidad v ; y de la conocida ecuación de propagación de ondas elásticas

$$\Delta_2 \Psi = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}, \quad (6)$$

donde Ψ representa el desplazamiento de las ondas y c su velocidad de propagación, se obtiene fácilmente la ecuación de ondas de Schrödinger, que tiene por expresión

$$\Delta_2 \psi + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (W - V) \psi = 0, \quad (7)$$

siendo $\Psi = \psi e^{i \omega t}$, W la energía total y V la energía potencial.

La imagen planetaria del átomo queda ahora reemplazada por la ecuación de ondas de Schrödinger, en la que la probabilidad de la presencia del electrón en un elemento $d v$ de volumen viene dada por la función

$$\psi \psi^* d v, \quad (8)$$

siendo ψ^* el imaginario conjugado de ψ . Dando valores adecuados a las energías W y V y condicionando debidamente la función ψ , se obtiene un conjunto discreto de soluciones de la ecuación (7), representando cada una de ellas un estado de energía del átomo.

Por su parte, Heisenberg prescinde en absoluto de las imágenes físicas, y para eliminar la parte subjetiva de toda observación, divide el mundo físico en observable e inobservable. Según esta división, y de un modo general, sólo son hechos observables los que se manifiestan por la emisión de fotones.

En el modelo atómico de Bohr el electrón gira alrededor del núcleo sin radiar energía mientras no varíe de órbita. En la concepción de Heisenberg no es necesaria esta imagen de algo que no vemos, y sólo se nos manifiesta por la emisión de fotones, originados por el tránsito de un electrón entre dos estados energéticos del átomo. Nos queda, por tanto, de la observación de un hecho unos números que representan las frecuencias de los fotones emitidos. Con estos números Heisenberg forma unas matrices q , que definen una posición, y otras p , que definen un momento. El producto $q \cdot p$, que representa una acción, no es conmutativo:

$$p \cdot q \neq q \cdot p \quad (9)$$

y su diferencia vale

$$p \cdot q - q \cdot p = \frac{h}{2 \pi i} \epsilon. \quad (10)$$

Esta es la ecuación de Heisenberg, que al haber sido obtenida de un modo puramente objetivo debe ser válida, tanto para los fenómenos del mundo ordinario, donde $p \cdot q = q \cdot p$, como para los del mundo infinitamente pequeño, donde no se verifica dicha igualdad.

En realidad, se cumple siempre la desigualdad $p \cdot q \neq q \cdot p$.

En los fenómenos atómicos, al ser el valor de $p \cdot q$ del mismo orden de magnitud que la constante de Planck, su diferencia es apreciable y la desigualdad se pone de manifiesto. Por el contrario, en los fenómenos ordinarios estos productos tienen un valor muy elevado; por ejemplo, en un reloj vale $4 \cdot 10^5$ erg. seg, y su diferencia no es apreciable, por lo que aparentemente se verifica que $p \cdot q = q \cdot p$.

Aplicando la ecuación de Schrödinger (7) a un átomo cualquiera, nos encontramos con que su solución sólo es posible mediante determinadas condiciones, fijadas por unos números enteros m , l y n . Surgen, por tanto, de un modo completamente natural los estados estacionarios del átomo y estos números m , l y n , en contraste con la forma empírica y totalmente artificial en que habían sido obtenidos los estados cuánticos y los números m (número cuántico magnético), k (número cuántico azimutal) y n (número cuántico total) aplicando la antigua teoría cuántica.

Estos números cuánticos nos fijan las series espectrales de que veníamos hablando, de forma que en la ecuación (3) el número cuántico n , que toma cualquier valor entero, y el número cuántico k , que fija el parámetro μ , nos definen una serie de términos de singletes. Para expresar términos de una serie de multipletes necesitamos el tercer número cuántico.

Una de las pruebas más evidentes de la existencia en el átomo de estados discretos de energía nos la dan los experimentos de Franck Lenard y Hertz sobre *potenciales críticos*. Estos autores observaron los choques entre átomos y electrones libres, los cuales, bajo la forma de rayos corpusculares emitidos por un filamento incandescente, se les hacía pasar a través de un gas o vapor. La energía cinética de los electrones la podían variar mediante una diferencia de potencial regulable que establecían entre el filamento y una rejilla metálica. Si la energía cinética del electrón es pequeña, el choque de ese electrón con un átomo del gas o vapor produce solamente un cambio de energía de traslación; es un *choque elástico*, que se rige por las correspondientes leyes de la Mecánica. Por el contrario, si la energía cinética del electrón es suficientemente elevada, puede ocurrir el *choque inelástico*; el electrón cede parte o toda su energía al átomo, es decir, lo excita. En este último caso la energía absorbida por el átomo la emplea en hacer pasar a uno de sus electrones de valencia (electrones exteriores) de su estado inicial a otro estado estacionario de mayor energía, o bien, en términos antiguos, de la órbita inicial estable a otra órbita más exterior inestable, de la cual, y en un periodo de tiempo muy pequeño, vuelve a su posición primitiva, devolviendo la energía absorbida en forma de un fotón, es decir, emitiendo una luz que un espectroscopio nos puede poner de manifiesto. Variando el potencial entre el filamento y la rejilla, puede hallarse la energía necesaria para excitar las diferentes líneas de cada elemento, ya que

$$V \cdot e = \frac{1}{2} m v^2, \quad (11)$$

donde V es el potencial aplicado, e la carga del electrón, m su masa y v la velocidad del mismo.

Por tanto, para que un electrón pueda chocar con un átomo de manera inelástica debe poseer suficiente energía cinética $1/2 m \cdot v^2$ para hacer pasar a un electrón de valencia, de su estado normal al primer estado excitado. Por ejemplo, en el caso del sodio, el doblete amarillo, primer miembro de la serie principal de dobletes, se produce cuando el electrón tiene una fuerza viva correspondiente a una diferencia de potencial de 2,1 volts., que es la energía necesaria para que un electrón de valencia pase al primer estado excitado. El potencial necesario para producir determinada línea espectral de un cierto elemento se llama *potencial de resonancia*. Si seguimos aumentando el valor del potencial, la energía de los electrones desprendidos de la rejilla aumentará igualmente,

y llegará un momento en que serán capaces de excitar aún más a los átomos con los que chocan, llevando al electrón de valencia del sodio a un segundo estado excitado. El paso de ese electrón del sodio desde ese segundo estado al estado inicial, da lugar a la emisión de otro fotón de mayor energía que el anterior, y por tanto de mayor frecuencia; la línea espectral correspondiente estará más hacia el ultravioleta, y el potencial que hemos necesitado emplear será el potencial de resonancia de esa línea.

En el caso de que la energía de los electrones de la rejilla sea suficientemente grande, el choque inelástico puede llegar a desprender el electrón de valencia del sodio, es decir, a ionizarlo. El potencial necesario en este caso es el *potencial de ionización*, que, por supuesto, es siempre mayor que el de resonancia, para excitar el total de las series. Análogamente tendríamos para todas las demás líneas de la misma serie y de todas las demás series. Este concepto de potencial de resonancia tiene gran interés, por su relación con las llamadas *líneas últimas* de Gramont, que constituyen la base del *análisis espectrográfico cualitativo*. Las líneas últimas son aquellas que persisten en un espectro cuando la cantidad del elemento que las origina es muy pequeña. En Inglaterra reciben el nombre de *líneas persistentes*, y no son necesariamente las más intensas que se presentan en los espectros.

Volviendo al caso anteriormente citado del espectro del sodio, es fácilmente explicable el que la temperatura, compa-

rativamente baja, del mechero de Bunsen sea capaz de producir solamente uno o dos dobletes de la serie principal del sodio. En tal llama la energía relativa de choque de los átomos es comparativamente baja. Por tanto, mientras el potencial de resonancia correspondiente a la primera línea o doblete (o bien las primeras dos o tres líneas o dobletes) se consigue entre dos impactos electrónicos, no ocurre lo mismo con el potencial de ionización, que raramente se alcanza. Por tanto, el primer miembro de la serie principal es muy intenso comparado con los miembros más altos, que algunas veces se presentan débilmente; la intensidad de dicho primer miembro de la serie, con relación a la de los demás, se vuelve marcadamente menor al elevar la temperatura. En una llama de una cierta temperatura las líneas más numerosas pertenecerán al elemento que tenga un potencial de ionización más bajo. Esto ha sido plenamente confirmado en el caso de los metales alcalinos y alcalinotérreos. A 1550° C. el litio produce una línea, dos el sodio, tres el potasio, cuatro el rubidio y seis el cesio. Los potenciales de ionización y resonancia aumentan correspondientemente cuando pasamos del cesio hasta el litio. Generalmente hablando, podemos identificar las líneas de llama con las líneas de resonancia, últimas o persistentes, puesto que las líneas de llama son las excitadas más fácilmente, ya que requieren impactos electrónicos de energía relativamente baja. Al elevarse la temperatura de la llama se aumenta la velocidad de los electrones, dando lugar a términos más altos de las series.

(Continuará.)

