

elle l'a conduit à conclure que des altérations imperceptibles des surfaces libres suffisent à fausser les résultats de ces mesures dans des proportions formidables, et qu'une surface libre bien propre absorbe toutes les molécules gazeuses qui la rencontrent.

La théorie cinétique permet d'ailleurs de prévoir, même sans entrer dans le mécanisme de ces captations, que la masse  $m$  de la phase gazeuse doit bien tendre vers zéro (au profit de la masse liquide) en même temps que sa température  $T$ . La loi cinétique de répartition des densités d'un gaz dans un champ de forces, si elle n'est pas exactement applicable au passage de la phase gazeuse à la phase liquide, donne cependant l'ordre de grandeur du travail  $Nw$  du champ superficiel de cohésion, voisin de  $RT \text{Log} \frac{u'}{u}$  (comme on peut le vérifier par exemple sur les chaleurs de vaporisation de l'eau).

Si l'on admet, comme nous l'avons fait, que ce travail de cohésion tend vers une limite finie et non nulle quand  $T$  tend vers zéro, et que cette expression reste approximativement applicable, on en déduit que  $\text{Log} u'$  est infiniment grand de l'ordre de  $\frac{1}{T}$  et  $u'$  de l'ordre de  $e^{\frac{1}{T}}$ ; par conséquent, le volume total  $V = mu'$  est de l'ordre de  $me^{\frac{1}{T}}$ . D'autre part, la relation  $pu' = \frac{R}{M} T$  donne  $p$  infiniment petit de l'ordre de  $\frac{T}{e^{\frac{1}{T}}}$ . Le travail extérieur élémentaire  $p dV$  a pour terme principal  $p m du'$ , de l'ordre de

$$\frac{T}{e^{\frac{1}{T}}} m \left( -\frac{1}{T^2} e^{\frac{1}{T}} dT \right) \quad \text{ou} \quad \frac{m}{T} (-dT);$$

or ce travail, emprunté à l'énergie cinétique des molécules, est au plus de l'ordre de grandeur de  $(-dT)$ , ce qui exige  $m$  infiniment petit avec  $T$ .

On retrouve bien ainsi le résultat que la masse totale se concentre progressivement dans la phase condensée, laquelle tendra d'ailleurs inévitablement vers la forme solide, lorsque, le refroidissement se poursuivant indéfiniment, l'énergie moyenne d'agitation deviendra trop faible pour empêcher l'action des couples directeurs intermoléculaires.

ELECTRO-OPTIQUE. — *Sur la théorie de l'absorption des rayons X par la matière et le principe de correspondance.* Note <sup>(1)</sup> de M. **LOUIS DE BROGLIE**, présentée par M. H. Deslandres.

Dans un travail antérieur <sup>(2)</sup>, j'ai obtenu pour expression du coefficient atomique d'absorption d'une substance pour une radiation de longueur d'onde  $\lambda$

$$\mu_{at} = \frac{\alpha}{8\pi kc} \lambda^3 \sum_p n_p E_p^2 \quad (3),$$

$k$  étant la constante de Boltzmann,  $c$  la vitesse de la lumière,  $E_p$  l'énergie critique de la  $p^{\text{ième}}$  couche électronique,  $n_p$  le nombre d'électrons de cette couche. La somme  $\Sigma$  doit être étendue à toutes les discontinuités d'absorption dont la longueur d'onde est supérieure à  $\lambda$ . Quant à la constante  $\alpha$ , elle est définie par l'hypothèse suivante :

Pour les changements possibles de configuration interne d'un atome placé dans un système en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , la probabilité  $A_{12}$  du retour de l'atome depuis une configuration d'énergie  $\varepsilon_1$ , jusqu'à une configuration d'énergie moindre  $\varepsilon_2$  est proportionnelle à  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  et aussi à la température absolue, de telle sorte que

$$A_{12} = \alpha(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)T.$$

Nous sommes aujourd'hui en mesure de rendre cette hypothèse très vraisemblable et de calculer la valeur de la constante  $\alpha$ .

Considérons un ensemble de  $N$  atomes à la température  $T$ . Fixons notre attention sur les fréquences  $\nu$  assez petites, par rapport à  $T$ , pour que les lois classiques du rayonnement leur soient applicables. Il est conforme à l'esprit du « principe de correspondance » énoncé par M. Bohr d'admettre que, pour l'émission de ces fréquences, chaque atome est assimilable à un oscillateur électronique à trois dimensions, régi par les lois de l'électromagnétisme. On trouve alors facilement que l'énergie émise par les

<sup>(1)</sup> Séance du 19 décembre 1921.

<sup>(2)</sup> Voir *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 1137.

<sup>(3)</sup> Dans la Note citée des *Comptes rendus* nous avons omis le facteur  $n_p$ ; il est facile de se rendre compte que sa présence est nécessaire.

N atomes pendant l'unité de temps est égale à

$$N \frac{8\pi^2}{c^3} k \frac{e^2}{m} \nu^2 T.$$

$e$  et  $m$  étant les constantes de l'électron.

Mais la théorie des quanta jointe à l'hypothèse adoptée ci-dessus donne aussi pour expression de cette énergie  $N\alpha h\nu T$ .  $h\nu = N\alpha h^2 \nu^2 T$  et le principe de correspondance affirme l'identité, pour les fréquences considérées, des deux expressions obtenues. On en tire la valeur de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{8\pi^2}{c^3} \frac{e^2}{m} \frac{k}{h^2}.$$

Portons cette valeur  $\alpha$  dans l'expression de  $\mu_{at}$  et remplaçons, grâce à la relation des quanta  $E_p$  par  $h\nu_p$ , il vient

$$\mu_{at} = \frac{\pi}{c^4} \frac{e^2}{m} \sum_p n_p \nu_p^2 \lambda^3.$$

Pour le coefficient  $\mu_{at}$  à l'intérieur de la bande K, on aura donc

$$(\mu_{at})_K = \frac{\pi}{c^4} \frac{e^2}{m} \nu_K^2 \lambda^3 \left[ n_K + n_L \left( \frac{\nu_L}{\nu_K} \right)^2 + n_M \left( \frac{\nu_M}{\nu_K} \right)^2 + \dots \right],$$

en désignant par  $\nu_L$ ,  $\nu_M$ , etc. les valeurs moyennes des fréquences critiques L, M, etc.

La théorie de Bohr donne  $\nu_K = RN^2$ , où R est la fréquence de Rydberg et N le nombre atomique et l'expérience vérifie bien cette relation.

Le coefficient  $A_K$  de la loi de Bragg-Pierce  $\mu_{at} = A_K \lambda^3 N^4$  à l'intérieur de la bande K est par suite fournie par l'équation

$$A_K = \frac{\pi}{c^4} \frac{e^2}{m} R^2 \left[ n_K + n_L \left( \frac{\nu_L}{\nu_K} \right)^2 + n_M \left( \frac{\nu_M}{\nu_K} \right)^2 + \dots \right] \quad (1).$$

On est aujourd'hui d'accord pour poser

$$n_K = 2, \quad n_L = 8, \quad n_M = 18 \dots R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}.$$

Nous trouvons alors, en employant les meilleures valeurs connues des constantes universelles,

$$A_K = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}.$$

---

(1) L'expression de l'absorption globale se décompose en termes correspondant aux divers électrons intra-atomiques.

Les expériences les plus récentes donnent (Richtmayer, 1921) la valeur

$$A_R = 2,29 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1},$$

en accord remarquable avec la précédente.

Le coefficient de la loi de Bragg-Pierce est donc une constante universelle exprimable en fonction des constantes de l'électron et du rayonnement. Le succès du raisonnement employé montre la portée profonde du principe de correspondance envisagé comme principe statistique.

Notons enfin que la connaissance exacte des sauts d'absorption à chaque fréquence critique permettrait de déduire la répartition des électrons d'une même couche, de dire, par exemple, comment les électrons L se distribuent entre les niveaux  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ .

**ÉLECTRO-OPTIQUE.** — *Contribution à l'étude de la structure des éléments de nombre atomique moyen.* Note de M. A. DAUVILLIER, présentée par M. E. Bouty.

I. Depuis la publication de notre étude du spectre de haute fréquence des atomes lourds (<sup>1</sup>), nous avons obtenu quelques résultats complémentaires, relatifs principalement à l'or dont nous avons poursuivi l'étude en second ordre.

La raie  $\alpha_3$  ( $1268,9 \cdot 10^{-11}$  cm) de cet élément a pu ainsi être bien séparée de  $\alpha_1$  ( $1272,8$ ) et la raie  $\gamma_2$  ( $901,2$ ) a pu l'être de  $\gamma_7$  ( $902,5$ ).  $\gamma_2$  est une raie forte, en accord avec notre prévision (*loc. cit.*). Nous avons aussi trouvé deux nouvelles lignes  $\gamma$  très faibles  $\gamma'_2$  ( $899,0$ ) et  $920,1$ . La première donne avec  $\beta'_5$  ( $1036,0$ ), que nous avons signalée, un doublet de Sommerfeld qui correspond aux combinaisons  $PL_2$  et  $PL_1$ . Le fait que  $\gamma_8(PL_3)$  n'est pas visible pour l'or proviendrait de ce que cet élément ne possède que six électrons P (éléments Cs-W), alors que l'uranium en a huit (éléments Au-Em) et qu'il s'agit sans doute de niveaux différents. Nous avons ainsi observé en premier ordre une nouvelle ligne  $\gamma_{10}$  très faible pour W ( $1088,7$ ), Ir ( $982,2$ ), Pt ( $950,3$ ) et Sb ( $2840,2$ ). Elle donne avec  $\beta''_2$  un huitième doublet de Sommerfeld et correspond à la combinaison  $N_3L_2$ . Pour l'or, cette ligne se confondrait avec la raie K d'absorption du brome et ne saurait s'identifier avec  $920,1$ .

II. Nous avons étendu nos mesures au cérium et à l'antimoine, mais en nous bornant au groupe  $\gamma$  du premier, en raison de son impureté. Nous avons cependant reconnu sûrement ses raies  $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$ ,  $\gamma_7$ ,  $\gamma_7$ ,  $\beta_5$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$ . Les

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 647.