

RAYONS X et EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

par M. L. DE BROGLIE

Considérations générales. — Un faisceau de rayons Röntgen s'affaiblit en traversant une portion de matière. Ce phénomène est dû à deux causes ; 1° la *diffusion*, qui épargne une fraction de l'énergie incidente dans toutes les directions ; 2° l'*absorption* qui, par un processus intraatomique, transforme une partie de l'énergie reçue en énergie d'une autre nature (énergie cinétique de corpuscules ou énergie radiante d'émission secondaire).

Nous fixerons notre attention sur l'absorption proprement dite. Celle-ci est caractérisée pour un corps donné, l'expérience l'a montré, par un

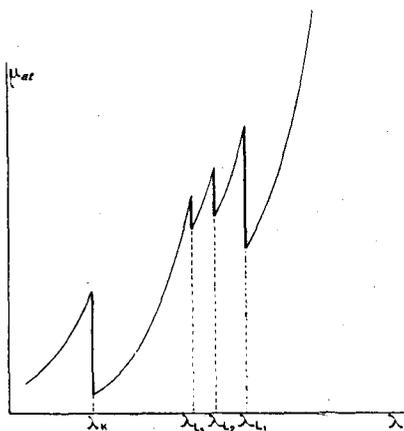


Fig. 1.

coefficient d'absorption atomique de la forme $A\lambda^3 N^2$, où A est une constante ; λ , la longueur d'onde de la radiation absorbée et N , le nombre atomique de l'absorbant ⁽¹⁾. La constante A de cette loi subit de brusques discontinuités pour certaines fréquences critiques caractéristiques de l'atome qui absorbe. L'allure du coefficient atomique d'absorption est donc, pour un corps donné, celle que représente la figure 1.

⁽¹⁾ Loi de Bragg-Pierce.

L'expérience, d'accord avec les prévisions de la théorie des quanta et de la théorie de l'atome de Bohr, a montré que l'absorption d'une radiation de fréquence ν par un atome se faisait toujours par quantum $h\nu$ et provoquait l'expulsion d'un électron intraatomique. L'énergie de l'électron ainsi projeté hors de l'atome est égale au quantum absorbé $h\nu$, diminué du travail de sortie. L'absorption du quantum $h\nu$ a donc pour effet de faire passer l'atome de son « état normal » (état d'énergie minimum compatible avec les conditions de stabilité intraatomique) à un « état ionisé p » dans lequel il est privé d'un des électrons normalement situés sur l'anneau électronique de rang p . L'atome ionisé tend à absorber un électron libre et à revenir dans l'état normal, en émettant une série de raies spectrales suivant le schéma aujourd'hui classique de Bohr.

L'idée se présente alors de considérer les conditions de l'équilibre thermodynamique entre atomes, rayonnement et électrons dans une enceinte maintenue à température T . Les échanges d'énergie entre les constituants du système doivent se faire de façon à laisser subsister indéfiniment l'état d'équilibre statistique.

En ce qui concerne les atomes, l'équilibre statistique s'exprime par la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann : « Le nombre des atomes, dont l'énergie totale est ϵ_i , est proportionnel à $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ ». Cette loi s'applique aux systèmes dont l'énergie totale ne peut prendre qu'un certain nombre de valeurs discontinues comme à ceux dont l'énergie varie continûment⁽¹⁾.

Pour le rayonnement, la densité d'équilibre est donnée par la loi de Planck et, dans le domaine des fréquences élevées envisagées ici, celle-ci peut se mettre sous la forme de Wien.

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Restent les électrons. Leur intervention dans la question est évidemment nécessaire, car, sans leur présence, les atomes ne pourraient jamais revenir à l'état normal. Dans une enceinte à température constante, il y a nécessairement des électrons formant une sorte de gaz; les parois, qui ne sont naturellement pas de simples surfaces géométriques, mais des corps matériels, émettent et absorbent constamment des électrons. La répartition des vitesses sera évidemment celle de Maxwell, mais quelle sera leur densité en volume? Il est facile de se rendre compte qu'elle ne peut pas dépendre des dimensions de l'enceinte et, par suite, qu'elle doit être fonction

(1) V. notamment L. BRILLOUIN. *Le Journal de Physique et le Radium*, s. VI, t. 2 (1921), p. 63.

seulement de la température. M. Richardson (1) a, en effet, montré qu'au voisinage d'un conducteur à température T , la densité du gaz électronique est égale à $C^{1e} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Phi_0}{kT}}$. La constante Φ_0 caractéristique du conducteur est exprimée en volts équivalents, de l'ordre de 5. Les électrons dont l'énergie cinétique est comprise entre w et $w+dw$ seront donc en nombre égal à $C^{1e} e^{-\frac{\Phi_0+w}{kT}} \sqrt{w} dw$. Comme nous aurons dans ce qui suit à considérer des électrons animés de grandes vitesses, le terme Φ_0 sera négligeable devant w et la densité δ du gaz électronique sera proportionnelle à $T^{\frac{3}{2}}$.

Nous pouvons d'ailleurs montrer que, si le gaz électronique a une densité δ uniquement fonction de la température et s'il est assez raréfié pour suivre les lois des gaz parfaits, on doit avoir $\delta = C^{1e} T^{\frac{3}{2}}$. Avec ces hypothèses et les notations usuelles de la thermodynamique, on obtient en effet

$$p = k\delta T \quad U = \delta \cdot v \cdot \frac{3}{2} kT \quad dU = \frac{3}{2} kv \frac{d(\delta T)}{dT} dT + \frac{3}{2} k\delta T dv$$

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dv) = \frac{3}{2} kv \frac{1}{T} \frac{d(\delta T)}{dT} dT + \frac{5}{2} k\delta dv,$$

et, puisque dS est une différentielle exacte,

$$\frac{3}{2} k \frac{1}{T} \frac{d(\delta T)}{dT} = \frac{5}{2} k \frac{d\delta}{dT},$$

ou, simplement.

$$\frac{3}{2} \frac{\delta}{T} = \frac{d\delta}{dT} \quad \delta = C^{1e} T^{\frac{3}{2}}.$$

Ces préliminaires achevés, nous pouvons passer à l'étude de l'équilibre thermodynamique envisagé.

II. Bandes continues d'émission et raies d'absorption. — Partons du fait expérimental suivant : les corps transforment l'énergie des très courtes longueurs d'onde en énergie de plus grandes longueurs d'onde, autrement dit, ils absorbent les rayonnements X dont la fréquence est comprise dans leurs bandes d'absorption et restituent une partie de l'énergie absorbée sous forme de raies monochromatiques de fréquences moindres.

(1) *The Electron Theory of Matter*, p. 444 et ss.

Ce processus ramène les atomes dans leur état initial, mais il n'en est pas de même pour le rayonnement et, s'il n'existait aucun mécanisme compensateur, l'équilibre thermodynamique serait impossible. Si le rayonnement était, à l'origine, un rayonnement « noir », il cesserait tout de suite de l'être : or, la répartition spectrale qui correspond au rayonnement noir étant celle qui possède, à une température donnée (énergie totale donnée du rayonnement, par unité de volume) la plus grande entropie, le système entier, matière plus rayonnement, verrait son entropie diminuer, fait en contradiction avec le second principe de la thermodynamique.

Il faut donc qu'il y ait des processus compensateurs de telle sorte que le corps matériel puisse transformer une partie des rayonnements ayant la fréquence de ses raies spectrales caractéristiques en rayonnements de plus courte longueur d'onde constituant une bande d'émission occupant le même domaine spectral que la bande d'absorption.

En termes plus précis, pour ne pas contredire le principe de Carnot, il faut avoir pour toutes les fréquences la relation de Kirchhoff

$$\epsilon_\nu = \alpha_\nu \rho(\nu)$$

où ϵ_ν et α_ν sont les coefficients d'émission et d'absorption de la substance considérée, pour la fréquence ν , dont $\rho(\nu)$ est la densité spectrale à la température du système.

La loi de Kirchhoff est rigoureusement démontrée et le sort du second principe de la thermodynamique est lié au sien.

En ce qui concerne les bandes continues d'émission, il semble bien qu'on les ait constatées dans le rayonnement émis par un tube à rayons X, au moins dans quelques cas ⁽¹⁾ ; leur existence est, sans doute, intimement liée à celle du fonds « continu » donné par ces tubes.

Le schéma de l'atome dû à Bohr permet de se faire une idée de l'origine de cette émission continue. Considérons une des fréquences critiques ν_D de l'atome : à cette fréquence critique correspond, pour les électrons intratomiques, un niveau d'énergie $-h\nu_D$ (en prenant le zéro des énergies à l'extérieur de l'atome). Un rayonnement de fréquence $\nu \geq \nu_D$ peut provoquer l'expulsion d'un des électrons de ce niveau avec une énergie cinétique $h\nu - h\nu_D$: c'est l'effet photoélectrique tel que l'expérience le révèle ⁽²⁾. L'émission continue doit, semble-t-il, résulter du mécanisme inverse : un

⁽¹⁾ M. DE BROGLIE. Observation sur le tungstène. *Journal de Physique pure et appliquée*, s. V, t. 5 (1916), p. 161-168.

⁽²⁾ M. DE BROGLIE. *C. R.*, 172 (1921), p. 274, 327 et 307; M. et L. DE BROGLIE, *id.*, p. 746.

électron, ayant une énergie cinétique $h\nu - h\nu_D$, et rencontrant un atome dans lequel un électron manque sur le niveau $-h\nu_D$, pourra venir occuper la place libre en provoquant l'émission d'un quantum $h\nu$ de la radiation de fréquence ν .

Il est facile de calculer la probabilité $\theta(\nu_c, \nu)$ pour qu'une rencontre du type décrit provoque une émission. Il nous sera souvent commode de remplacer dans les calculs la valeur w de l'énergie cinétique d'un électron par l'expression $h\nu_c$, où ν_c sera désigné par le nom de « fréquence corpusculaire équivalente ». Dans le cas actuel, on aura $\nu_c = \nu - \nu_D$. La condition pour que le théorème de Kirchhoff soit satisfait s'écrit alors, en tenant compte de la loi de Maxwell-Boltzmann,

$$h\nu \cdot \theta(\nu_c, \nu) \cdot \mathcal{N} \cdot e^{-\frac{h\nu_D}{kT}} \cdot \delta \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{m_0 k T} \right)^{\frac{3}{2}} h^2 e^{-\frac{h\nu_c}{kT}} \nu_c d\nu_c = \mathcal{N} \cdot A \lambda^3 N^2 c \rho(\nu, T) d\nu$$

\mathcal{N} est le nombre total des atomes présents; m_0 , la masse de l'électron; h et k , les constantes du rayonnement. Cette formule s'obtient à l'aide de la théorie cinétique des gaz quand on suppose ν_c assez grand pour permettre de considérer les atomes comme approximativement immobiles.

En simplifiant et en introduisant la loi de Wien, on obtient

$$\theta(\nu_c, \nu) = C^{te} A N^2 \frac{1}{\nu_c \nu} = C^{te} A N^2 \frac{1}{\nu_c(\nu_c + \nu_D)}$$

La constante C est indépendante de T , en raison de la proportionnalité de δ à la puissance $\frac{3}{2}$ de la température. La formule obtenue ne peut actuellement être comparée avec l'expérience.

Passons maintenant aux raies d'absorption, renversement des raies d'émission.

On s'explique, au premier abord, difficilement pourquoi les phénomènes d'absorption sélective n'ont pas encore été observés (1). Pourquoi les raies K_α d'un élément, qu'il est facile d'obtenir fortement comme raies d'émission, n'apparaissent-elles pas renversées sur les clichés obtenus avec un rayonnement qui a été absorbé par un écran dudit élément? Nous allons tenter de l'expliquer.

On sait qu'une série spectrale X est constituée, au moins théoriquement, par un grand nombre de raies sensiblement monochromatiques

(1) Des expériences récentes dues, en particulier, à Fricke et à Hertz, paraissent mettre en évidence de semblables phénomènes, mais seulement, comme on le verra plus loin, au voisinage immédiat des bandes d'absorption.

qui se serrent contre une limite située du côté des petites longueurs d'onde, limite qui coïncide avec la discontinuité d'absorption liée à la série. Nous désignerons toujours par l'indice D les quantités se rapportant à la discontinuité.

D'après la théorie de Bohr, l'absorption sélective a lieu lors du passage d'un électron intra-atomique d'une orbite stable à une autre orbite stable d'énergie supérieure (trajectoire d'arrivée). Il est naturel d'admettre que cette absorption sélective ne peut avoir lieu que si l'électron trouve une « place libre » sur la trajectoire d'arrivée. L'intensité de la raie d'absorption sera donc proportionnelle au nombre d'atomes de l'écran pour lesquels il y aura une telle place libre. Si ε_n désigne l'énergie de l'atome normal et ε l'énergie de l'atome ayant perdu un électron sur la trajectoire d'arrivée envisagée, la proportion est, d'après la loi de Boltzmann,

$$\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = e^{\frac{\varepsilon_n - \varepsilon}{kT}}.$$

Or la théorie de Bohr donne $\varepsilon_n - \varepsilon = -h\nu_D + h\nu = h(\nu_D - \nu)$.

L'expression du coefficient d'absorption sélective contiendra en facteur l'exponentielle

$$e^{-\frac{h(\nu_D - \nu)}{kT}}.$$

Or $\frac{h}{k} = \frac{6,55 \cdot 10^{-27}}{1,35 \cdot 10^{-16}} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ environ. A une température qui n'est pas extrêmement élevée, l'exposant de l'exponentielle sera négatif et très grand. Par suite, le coefficient sera sensiblement nul, sauf pour les termes élevés de la série, c'est-à-dire *pour les raies les plus voisines de la discontinuité*.

Ce résultat, déjà prévu par Kossel (1) sans intervention de l'équilibre thermodynamique, est bien d'accord avec les données expérimentales (Hertz, Fricke, etc.). On peut donc s'expliquer pourquoi les raies d'absorption entassées, en quelque sorte, contre la discontinuité, n'ont pas facilement été mises en évidence.

III. Loi d'absorption des rayons X. — L'application à chaque fréquence de la loi de Kirchhoff ne permet pas de prévoir a priori la forme de la loi de Bragg. Mais on peut toujours supposer qu'une certaine fraction $\frac{1}{\eta}$

(1) *Zeitschrift für Physik*, t. 1 (1920), p. 119.

de l'énergie absorbée dans la bande, fraction dépendant de la fréquence critique et de la température, se retrouve dans celle de la série spectrale correspondante; on trouve ainsi, pour la loi d'absorption, une forme qui correspond bien aux résultats expérimentaux et conduit à des concordances numériques. Aussi, bien que cette théorie repose sur des hypothèses ne s'imposant pas nécessairement, allons-nous la développer rapidement.

L'expérience prouve que toutes les fréquences supérieures à la fréquence critique ν_p sont capables de produire l'ionisation « p ». Si donc l'atome est plongé dans un rayonnement de densité spectrale $\rho(\nu)$, il y aura, pour cet atome, une probabilité $\int_{\nu_p}^{+\infty} F(\nu) \rho(\nu) d\nu \cdot dt$ de passer pendant le temps dt de l'état normal à l'état ionisé « p ». $F(\nu)$ est une fonction encore à déterminer.

D'autre part, l'atome ionisé « p » a une certaine probabilité $A_p^n dt$ de passer sous l'influence des électrons contenus dans l'enceinte, pendant le temps dt , de cet état ionisé « p » à l'état normal.

Cette probabilité peut dépendre de la nature de l'atome, de la température T et des états ionisés et normaux.

Quand un atome revient de l'état ionisé à l'état normal, il émet sous forme de spectre de raies l'énergie $h\nu_p = E_p$. Par contre, l'atome qui absorbe une radiation de fréquence ν lui emprunte un quantum $h\nu$. Notre hypothèse conduit donc à l'équation :

$$\tau_p N_{i_p} \cdot A_p^n dt \cdot E_p = N_n \int_{\nu_p}^{+\infty} h\nu \cdot F(\nu) \rho(\nu) d\nu \cdot dt.$$

où N_{i_p} et N_n sont les nombres d'atomes qui, à l'instant considéré, sont dans les états i_p et n . D'après la loi de Maxwell-Boltzmann et la règle des fréquences de Bohr, on a

$$\frac{N_{i_p}}{N_n} = e^{-\frac{\varepsilon_{i_p} - \varepsilon_n}{kT}} = e^{-\frac{h\nu_p}{kT}}.$$

Il vient donc en explicitant $\rho(\nu)$

$$\tau_p E_p A_{i_p} e^{-\frac{h\nu_p}{kT}} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_{\nu_p}^{+\infty} h\nu \cdot F(\nu) \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu.$$

On trouve facilement comme solution de cette équation fonctionnelle la forme suivante :

$$F(\nu) = \frac{\tau_p}{8\pi k T} \cdot c^3 \nu^{-3} \cdot A_{i_p} \frac{E_p}{h\nu} = \frac{\tau_p}{8\pi k T} \lambda^3 A_{i_p} \frac{E_p}{h\nu}.$$

De cette valeur de $F(\nu)$, il est facile de déduire le coefficient d'absorption atomique du corps considéré. Soit, en effet, un écran fait avec la substance considérée. Sa surface est S , son épaisseur très petite dx , il contient N atomes par unité de volume. Sur cet écran, tombe un faisceau cylindrique de rayons X monochromatiques de fréquence ν et de densité $\rho(\nu)$. L'énergie arrivant sur l'écran pendant le temps dt est égale à

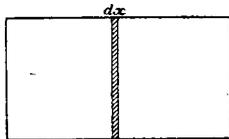


Fig. 2.

$S.c dt. \rho(\nu)$ où c est la vitesse de la lumière comme ci-dessus. Comme la presque totalité des atomes sont dans l'état normal, le nombre des atomes pouvant absorber est sensiblement $NS dx$.

L'énergie absorbée est évidemment, pendant le temps dt :

$$Ndx.S.A_{i_p}^n \cdot \frac{\tau_p}{8\pi k T} c^3 \nu^{-3} dt. \rho(\nu) \cdot \frac{E_p}{h\nu} \cdot h\nu.$$

On en déduit pour le coefficient d'absorption atomique

$$\mu_{at} = \frac{1}{8\pi ck T} \cdot c^3 \nu^{-3} A_{i_p}^n E_p \tau_p.$$

Nous avons raisonné jusqu'ici comme s'il n'y avait qu'un état ionisé et, par suite, une seule bande d'absorption. En réalité, il y en a toute une série dont les effets se superposent de sorte que l'on ait

$$\mu_{at} = \frac{1}{8\pi kc T} \lambda^3 \sum A_{i_p}^n E_p \tau_p$$

la somme doit être étendue à tous les états ionisés dont la fréquence critique est inférieure à la fréquence considérée. Quand on fait croître la fréquence d'une façon continue, il s'ajoute un nouveau terme chaque fois que l'on franchit une valeur critique. De là proviennent les discontinuités.

L'expérience prouve que μ_{at} est sensiblement proportionnel à N^2 et indépendant de la température. Pour rendre compte de ces faits, il faut admettre que le produit $\tau_p \cdot A_{i_p}^n$ est, d'une part, proportionnel à la température et, d'autre part, proportionnel à l'énergie que perd l'électron en revenant, de l'extérieur de l'atome, reprendre sa place sur l'anneau de rang p .

Cette énergie, qui n'est autre que E_p , mesure, en quelque sorte, la différence du niveau énergétique entre les états i_p et n . Nous poserons donc $r_p A_{i_p}^n = K E_p T$ où K est une constante (1); ν_{at} est alors donné par la formule

$$\nu_{at} = C^{te} \lambda^3 \Sigma E_p^2$$

où le signe Σ a la même signification que ci-dessus.

Comparaison avec l'expérience. — Par définition, les « sauts d'absorption » sont les rapports des coefficients ν_{at} immédiatement avant et après la discontinuité. Nous les désignerons par $\delta_K, \delta_{L_1}, \delta_{L_2}$, etc. Le coefficient ν_{at} a été assez bien déterminé dans la région de la discontinuité K. Glocker (2) a cherché une loi empirique pour le représenter dans cette région. Il a remarqué que le saut δ_K était une fonction légèrement décroissante du nombre atomique. Egal à 12 environ pour l'aluminium ($N = 13$), il est voisin de 7 pour l'argent ($N = 47$) et continue à décroître en tendant vers 5,5 pour les corps à très grands poids atomiques. Glocker a cherché à représenter ce fait algébriquement en donnant à l'exposant de N avant et après la discontinuité des valeurs différentes. Les formules contenant des exposants fractionnaires sont purement empiriques.

En première approximation, nous prendrons pour les énergies E_p les formules de la théorie simple de Bohr. Nous supposons donc un anneau K, d'énergie égale à RN^2 ($R = \text{Const. de Rydberg}$), trois anneaux L d'énergie à peu près égale à $R \frac{N^2}{4}$ et au moins trois anneaux M d'énergie $R \frac{N^2}{9}$. On obtient alors les formules suivantes :

$$\nu > \nu_K \quad \nu_{at} = C^{te} \lambda^3 \left[1 + \frac{3}{16} + \frac{3}{81} + \dots \right] N^4$$

$$\nu_K > \nu > \nu_{L_1} \quad \nu_{at} = C^{te} \lambda^3 \left[\frac{3}{16} + \frac{3}{81} + \dots \right] N^4$$

$$\nu_{L_1} > \nu > \nu_{L_2} \quad \nu_{at} = C^{te} \lambda^3 \left[\frac{2}{16} + \frac{3}{81} + \dots \right] N^4$$

$$\nu_{L_2} > \nu > \nu_{L_3} \quad \nu_{at} = C^{te} \lambda^3 \left[\frac{1}{16} + \frac{3}{81} + \dots \right] N^4$$

$$\nu_{L_3} > \nu \quad \nu_{at} = C^{te} \lambda^3 \left[\frac{3}{81} + \dots \right] N^4$$

(1) On trouvera dans la note complémentaire une tentative de justification de cette hypothèse qui conduit à une curieuse concordance numérique.

(2) *Phys. Zeitschr.*, t. 19 (1918), p. 66.

On sait, en effet, que les discontinuités d'absorption rangées par ordre de longueurs d'onde croissantes sont les suivantes K, L₃, L₂, L₁...

On peut en déduire les valeurs des δ. On trouve de suite le tableau suivant pour tous les corps

δ _K	δ _{L₃}	δ _{L₂}	δ _{L₁}
6,3	4,4	4,63	2,7

alors que l'expérience donne pour le platine

δ _K	δ _{L₃}	δ _{L₂}	δ _{L₁}
5,8	4,4	4,8	2,8

L'accord est assez bon et la valeur relative des δ qui, à priori, n'est pas déterminée, est prévue avec une remarquable exactitude. Par contre, cette première approximation ne rend pas compte de la variation δ_K avec le nombre atomique.

En seconde approximation, nous prendrons pour expression des énergies E_p pour l'anneau K : $R \frac{(N - n_K)^2}{4}$; pour les anneaux L : $R \frac{(N - n_L)^2}{4}$;

pour les anneaux M : $R \frac{(N - n_M)^2}{9}$, etc.

Les nombres n s'introduisent dans la théorie des spectres quand on veut tenir compte de l'action, sur un électron, des électrons situés sur le même anneau ou sur des anneaux intérieurs. Leurs valeurs sont jusqu'ici empiriques et mal déterminées. On obtient maintenant pour μ_{at} les expressions suivantes :

$$\nu > \nu_K \quad \mu_{at} = C^{1e} \lambda^3 \left[(N - n_K)^4 + \frac{3}{16} (N - n_L)^4 + \frac{3}{81} (N - n_M)^4 + \dots \right]$$

$$\nu_K > \nu > \nu_{L_3} \quad \mu_{at} = C^{1e} \lambda^3 \left[\frac{3}{16} (N - n_L)^4 + \frac{3}{81} (N - n_M)^4 + \dots \right]$$

Si l'on adopte pour les n les valeurs suivantes, souvent employées,

$$n_K = 1 \quad n_L = 3,5 \quad n_M = 7.$$

on trouve le tableau suivant pour le platine (N = 78)

δ _K	δ _{L₃}	δ _{L₂}	δ _{L₁}
6,4	4,4	4,7	3,0

Ces chiffres sont plutôt en meilleur accord avec l'expérience que ceux

obtenus par la première approximation. Mais l'intérêt de cette seconde approximation, c'est d'expliquer la variation de δ_K avec N . Les formules obtenues montrent en effet que, par suite des valeurs respectives des n ($n_K < n_L < n_M$, etc.), δ va en décroissant quand le nombre atomique augmente. On trouve, en effet, pour Al ($N = 13$) $\delta_K = 14$, pour Ag ($N = 47$) $\delta_K = 6,8$, pour Pt ($N = 78$) $\delta_K = 6,1$ ce qui rend compte, au moins dans les grandes lignes, de la variation observée.

D'après les idées développées ici, l'absorption doit, dans son ensemble, malgré la présence des discontinuités, croître quand la longueur d'onde s'élève jusqu'à ce qu'on ait atteint la dernière fréquence critique correspondant, d'après la théorie de Bohr, à l'anneau électronique le plus extérieur, à l'anneau optique. Ensuite, le corps doit redevenir complètement transparent : c'est ce qui explique la grande facilité avec laquelle la lumière traverse les corps matériels non conducteurs.

Les résultats des beaux travaux de M. Holweck (1) semblent confirmer cette manière de voir : l'absorption présenterait un maximum dans le celluloïd pour une fréquence correspondant à une trentaine de volts, puis subirait une chute brusque dans l'ultra-violet. Pour le maximum, une épaisseur de 0,001 mm de celluloïd absorberait $\frac{96}{100}$ de la radiation incidente.

Les prévisions théoriques conduisent à des absorptions du même ordre de grandeur.

Note complémentaire.

Dans le travail précédent, nous avons dû, pour rendre compte des lois d'absorption des rayons X, faire une hypothèse arbitraire qui s'exprime par la relation $\tau_p A_{i_p}'' = K \cdot T \cdot E_p$.

Si l'on suppose, de plus, que les τ_p sont des constantes voisines de l'unité, cette hypothèse paraît pouvoir se ramener à l'énoncé suivant :

« Pour les changements possibles de configuration interne de l'atome, la probabilité du passage d'un électron pendant l'unité de temps d'une orbite à $n + 1$ quanta, d'énergie ε_1 , à une orbite à n quanta, d'énergie ε_2 , est proportionnelle à $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ et aussi à la température T »

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

Cet énoncé peut être rattaché au « principe de correspondance » de Bohr et conduit alors à une curieuse concordance numérique.

(1) *C. R.*, t. 172 (1921), p. 439.

Considérons, en effet, deux orbites électroniques circulaires, stables au sens de la théorie des quanta et situées à la périphérie de l'atome : leurs nombres totaux de quanta sont supposés différer d'une unité. Ces orbites sont normalement vides, mais sur un très grand nombre d'atomes formant un ensemble à température T , il y en aura toujours quelques-uns dans lesquels un électron ayant quitté sa position normale sera venu sur l'orbite 1. Pendant l'unité de temps, une fraction égale à A_{12} des électrons de cette sorte reviendront de l'orbite 1 à l'orbite 2 en émettant le quantum $h\nu$ égal à $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ d'après la loi des fréquences de Bohr. L'énergie totale émise sera donc égale au nombre n des atomes de l'espèce considérée, multiplié par $A_{12} \cdot h\nu = Kh^2\nu^2 T$.

Cette expression peut être identifiée avec celle de l'énergie émise par un ensemble de n résonateurs de fréquence ν en équilibre statistique à la température T et rayonnant suivant les lois classiques. Cette coïncidence de formules est conforme à l'esprit du principe de correspondance : cela apporte, malgré l'incertitude du raisonnement, un argument en faveur de notre hypothèse sur A_{12} , hypothèse dont dépend évidemment l'accord obtenu.

L'identification indiquée conduit à calculer la constante K . On trouve

$$K = \frac{8\pi^2}{c^3} \cdot \frac{k}{h} \cdot \frac{e^2}{m} = 0,25 \cdot 10^{16}.$$

On en déduit, grâce à la supposition faite sur r_p , la *valeur absolue* du coefficient A de la loi $\nu_{at} = A\lambda^3 N^4$ en substituant l'expression de K dans le formule donnant ν_{at} . On obtient ainsi pour la valeur de A dans la bande d'absorption K

$$A = \frac{4\pi^5 e^{10} m}{c^4 h^6} \cdot \alpha = \text{environ } 1,5 \cdot 10^{-2}$$

où α est une constante un peu supérieure à l'unité. L'expérience donne

$$A = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ en moyenne.}$$

L'accord est satisfaisant car il ne peut être question ici que d'ordre de grandeur et l'on ne pouvait même pas prévoir a priori si la concordance aurait lieu pour les puissances de 10.

Nos raisonnements sont d'accord avec l'esprit du principe de correspondance : avec l'esprit, mais non avec l'énoncé même. Au lieu de dire avec M. Bohr « *un électron* intraatomique, quand il se déplace sur des trajectoires très périphériques, émet suivant les lois de l'électromagnétisme

classique », il faudrait dire ici « *Un ensemble d'électrons* très périphériques, occupant la même position dans leurs atomes respectifs, rayonne comme un ensemble d'un même nombre de résonateurs placés dans les mêmes conditions de température et obéissant aux lois classiques ». L'énoncé de Bohr s'applique à un seul électron, celui que nous proposons ici est un énoncé statistique. Beaucoup des conclusions de M. Bohr et, notamment, son important principe de sélection paraissent faciles à mettre d'accord avec ce nouveau point de vue.

Note à la correction (1).

Depuis la rédaction du précédent mémoire, nous avons reconnu qu'il fallait remplacer la formule $\nu_{at} C^{1e} \lambda^3 \sum_p E_p^2$ donnée dans le texte par la formule

$$\nu_{at} = C^{1e} \lambda^3 \sum_p n_p E_p^2,$$

où n_p désigne le nombre d'électrons occupant le niveau « p ». L'introduction de ce nombre est nécessaire parce qu'à chaque électron correspond une possibilité d'ionisation. La comparaison avec l'expérience en est un peu modifiée : elle reste satisfaisante surtout si l'on emploie pour les fréquences critiques au lieu des valeurs de la théorie de Bohr les valeurs expérimentales qui en diffèrent notablement. La nouvelle formule améliore beaucoup l'accord obtenu dans la note complémentaire, car il en résulte une augmentation de la quantité désignée par α . On trouve $A = 2,32.10^{-2}$ alors que les récentes expériences de Richtmayer donnent $2,29.10^{-2}$.

(1) Voir, sur ce point, L. DE BROGLIE [C. R., (déc. 1921), p. 1436.]

Manuscrit reçu le 1^{er} juin 1921.