HAL
open science

Le système spectral des rayons Röntgen et structure de l'atome

Louis de Broglie, A. Dauvillier

To cite this version:

Louis de Broglie, A. Dauvillier. Le système spectral des rayons Röntgen et structure de l'atome. Journal de Physique et le Radium, 1924, 5 (1), pp.1-19. 10.1051/jphysrad:01924005010100 . jpa-00205118

HAL Id: jpa-00205118

https://hal.science/jpa-00205118

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SÉRIE VI. — TOME V. JANVIER 1924 N° 1.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

LE SYSTÈME SPECTRAL DES RAYONS RONTGEN ET STRUCTURE DE L'ATOME

par MM. LOUIS DE BROGLIE et A. DAUVILLIER.
Laboratoire de Recherches Physiques sur les Rayons X.

Introduction. — Nous nous proposons, dans ce mémoire, de donner une vue d'ensemble des travaux théoriques et expérimentaux que nous poursuivons depuis trois ans sur le système spectral des rayons Röntgen dans ses rapports avec la structure atomique. Un travail préliminaire sur ce sujet a déjà été présenté dans ce journal par l'un de nous ([15]A). Nous y renvoyons le lecteur pour ce qui concerne les dispositifs expérimentaux, les méthodes d'analyse et les premiers résultats obtenus. Mais, depuis cette époque, des données expérimentales et des remarques théoriques nouvelles (voir notre index bibliographique) nous ont permis d'étendre et de généraliser ces prémices. De plus, la théorie de Bohr s'est développée sur ces entrefaites et, quoique certaines déductions de ce savant ne paraissent pas s'imposer avec toute la rigueur désirable et qu'elles semblent parfois plutôt fondées sur des considérations d'analogie, de symétrie ou sur des faits expérimentaux (comme la valence chimique et les spectres optiques), que sur des raisonnements purement théoriques, elle n'en constitue pas moins une œuvre magistrale qui devra être considérée comme le développement logique de sa théorie des spectres. Cependant, le système auquel nous sommes simultanément parvenus et d'une manière indépendante par des considérations surtout basées sur le système des rayons Röntgen, quoique étant d'accord, dans ses grandes lignes, avec la théorie de Bohr, s'en écarte notablement sur certains points. Il est aussi, comme on le verra, nécessairement plus complexe car il fait intervenir 30 niveaux au lieu de 25. Dans une première partie, nous examinerons les bases théoriques de nos raisonnements : dans une seconde, leur justification expérimentale et, dans la dernière, le système d'édification électronique des éléments qui en découle, comparativement à la théorie de Bohr.

PREMIÈRE PARTIE

I. **Les niveaux d'énergie dans l'atome.** — Tous les physiciens connaissent aujourd'hui la théorie de Bohr et savent comment ce savant est parvenu, en 1913, à obtenir, pour l'atome d'hydrogène et pour ceux des éléments légers, un modèle permettant la prévision exacte des fréquences optiques. Grâce à la loi découverte par Moseley qui relie le nombre atomique aux repères spectraux du domaine Röntgen, il devint évident que les atomes lourds avaient une structure analogue et que les conceptions de Bohr rendaient compte en gros des séries Röntgen. Mais la nouvelle théorie avait besoin d'être approfondie car, même pour le modèle si simple de l'hydrogène, elle ne rendait pas compte de la « structure fine » des raies de la série de Balmer. Bohr avait considéré uniquement les trajectoires circulaires d'un électron autour d'un noyau positif, se limitant ainsi à un seul degré de liberté. Sommerfeld prit en considération les orbites elliptiques à 2 degrés de liberté, donna des formules plus générales de quantification et, pour rendre compte de la structure fine, introduisit dans les calculs la variation de la masse avec la vitesse telle que la prévoit la théorie de relativité. Il obtint ainsi une remarquable prévision des doublets de la série de Balmer et crut même reconnaître, dans le doublet L_1 L_2 des spectres Röntgen, le même doublet de

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01924005010100

Balmer considérablement agrandi. Nous expliquerons plus loin pourquoi cette dernière opinion nous paraît aujourd'hui erronée, mais la prévision de la structure fine du spectre de l'hydrogène reste un très beau succès.

Les théories des effets Stark et Zeeman firent, pour la première fois, intervenir pour chaque électron les trois degrés de liberté que possède un corps dont on néglige les dimensions. Les succès remporté par ces théories ont montré la valeur des équations générales de quantification données par Sommerfeld et, par suite, la nécessité, quand il existe dans l'atome une direction privilégiée, de quantifier les inclinaisons des trajectoires électroniques par rapport à cette direction. Pour le détail de ces questions nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage considérable de Sommerfeld, mais nous allons chercher à donner une idée synthétique des conditions de quanta et à préciser combien il faut introduire, pour définir une des trajectoires stables de Bohr, de nombres entiers dits « nombres quantiques » et quelle est la signification de chacun de ces nombres.

La condition de quantification des orbites fermées a été donnée sous sa forme la plus générale par A. Einstein en 1917. La condition devant évidemment être invariante pour tous les changements de coordonnées, il l'a écrite sous la forme :

$$\int \sum_{1}^{3} p_i dq_i = nh$$

n étant un nombre entier et h, la constante de Planck. L'intégrale est étendue à toute la trajectoire fermée, les q_i désignant les trois coordonnées définissant la position de l'électron dans un système quelconque et les p_i, les quantités de mouvement correspondantes. On remarque que l'équation introduit un seul nombre entier.

La condition précédente s'applique à une trajectoire fermée c'est-à-dire à un mouvement complètement périodique (trajectoires circulaires et trajectoires elliptiques sans relativité de l'atome de l'hydrogène). Mais la plus petite perturbation suffit à transformer le mouvement périodique en un mouvement quasi-périodique. Il en est ainsi, comme Sommerfeld l'a montré, dès que l'on considère la variation de la masse avec la vitesse. Il en est de même si l'on tient compte des réactions électriques et magnétiques que les électrons exercent les uns sur les autres. C'est-à-dire que, pour tous les atomes plus compliqués que celui de l'hydrogène, toutes les trajectoires sont toujours quasi-périodiques.

Dans ces mouvements quasi-périodiques, on peut considérer le mobile comme décrivant une trajectoire fermée dont les éléments varient plus ou moins lentement. Les astronomes disent que cette trajectoire est à chaque instant « osculatrice » à la trajectoire réelle. Les mathématiciens se sont beaucoup préoccupé des mouvements quasi périodiques ; ils ont démontré que, dans des cas très étendus, il était possible de choisir des coordonnées oscillant périodiquement entre certaines limites (librations) et que, de plus, le mouvement possédait une infinité de pseudo-périodes égales à divers multiples entiers des périodes de libration et telles qu'à la fin de chacune de ces pseudo-périodes, le mobile soit revenu à une distance infiniment petite de celle qu'il occupait au début. L'intégrale d'Einstein doit être égale à un nombre entier de fois h pour toutes les pseudo-périodes en nombre infini. On en déduit facilement que chacune des intégrales $\int p_i \mathrm{d} q_i$ correspondant à une variable oscillante et étendue à la période de libration, doit-être un multiple entier de h. On retrouve ainsi les conditions de Sommerfeld.

On voit donc (Smekal a le premier insisté sur ce fait) qu'il est, en général nécessaire d'introduire, pour définir chaque trajectoire électronique, trois nombres de quanta. Comme il existe dans l'atome un plan invariable défini par le théorème des aires, il semble naturel de prendre comme coordonnées des coordonnées cylindriques (longitude, latitude et rayon vecteur) admettant ce plan comme plan équatorial. Nous aurons donc à considérer un nombre quantique équatorial ou de longitude n_1, un nombre quantique radial n_2 et un nombre quantique de latitude n_3. La somme $n = n_1 + n_2 + n_3$ est nommée : le nombre quantique total. Par analogie avec les résultats de Bohr et Sommerfeld, on est conduit à

supposer que l'énergie des trajectoires privilégiées depend surtout du nombre n et, par suite, à attribuer un même nombre quantique total aux niveaux d'énergie voisins les uns des autres formant une « couche ». Ainsi, le niveau K correspondra à $n = 1$; les niveaux L, à $n = 2$, etc., la distinction des couches devenant d'ailleurs de plus en plus difficile à mesure qu'elles sont moins profondes.

La somme $k = n_1 + n_3$ peut être appelée le nombre quantique azimutal, car on peut démontrer que, pour une trajectoire plane, ce nombre correspond à la quantification de l'azimut dans l'orbite. Ce nombre azimutal jouera un grand rôle dans ce qui suit. Si les perturbations sont assez faibles pour que les trajectoires restent à peu près planes et à peu près elliptiques, k et n_2 déterminent la forme de l'ellipse dans son plan et le quotient $\frac{n_1}{k}$ donne le cosinus de l'inclinaison. Si, pour une valeur donnée de n, c'est-à-dire pour une couche donnée, n_1 n_2 et n_3 pouvaient prendre toutes les valeurs compatibles avec la valeur de n, on aurait $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ niveaux constituant la couche. Il semble, bien qu'une démonstration rigoureuse ne puisse encore en être donnée, que le nombre équatorial ne puisse prendre la valeur zéro. Sommerfeld montre dans son livre qu'il en est forcément ainsi pour l'effet Stark et que le principe de l'invariance adiabatique permet d'étendre cette conclusion à l'effet Zeeman. Peut-être un raisonnement du même genre permettra-t-il de démontrer cette proposition dans le cas où il n'y a aucun champ extérieur et où les trajectoires subissent uniquement les perturbations dues aux influences mutuelles des électrons? Si l'on considère les orbites comme approximativement planes, l'exclusion de la valeur $n_1 = 0$ conduit à rejeter les orbites stables dont le plan serait normal au plan équatorial.

L'hypothèse que n_1 ne peut être nul diminue évidemment de $n + 1$ le nombre des niveaux de la n^e couche et le réduit ainsi à :

$$\frac{(n+1)(n+2)}{2} - (n+1) = \frac{n(n+1)}{2}.$$

Sommerfeld et, à sa suite, Bohr et la plupart des physiciens, ont jusqu'ici considéré les trajectoires comme définies par 2 nombres : le nombre azimutal et le nombre radial, réduisant ainsi le problème à deux dimensions. Comme le nombre n des niveaux par couche, prévu avec cette hypothèse, est tout à fait insuffisant pour rendre compte des faits expérimentaux, Sommerfeld et Wentzel ont introduit un nombre quantique « interne » ou « fondamental » qui ne s'ajoute pas aux deux autres dans le calcul du nombre total et qui peut seulement prendre les valeurs n et $n - 1$. Ce système paraît artificiel et le nombre des niveaux ainsi prévus pour les couches M et N (5 et 7) nous semble encore insuffisant ainsi qu'il sera montré plus loin (1).

En réalité, ce système a été adopté en vue de sauvegarder l'explication du doublet L_1 L_2, donnée par Sommerfeld. Nous préférons, comme étant plus conforme aux faits, l'abandonner et adopter le système de Smekal (ci-dessus exposé) qui nous paraît plus général et plus rationnel.

Pour terminer ce paragraphe sur les niveaux d'énergie, signalons que l'un de nous vient, en tentant une synthèse des aspects ondulatoire et corpusculaire du rayonnement, de donner une interprétation physique des conditions de stabilité qui exprimeraient selon lui la « résonance » d'une certaine onde, liée au mouvement de l'électron, sur la longueur de la trajectoire de celui-ci (2).

II. **La prévision des fréquences.** — La connaissance des états stables de l'atome permet la prévision des fréquences si l'on admet, avec Bohr, le postulat suivant : « En passant d'un état stable à un autre de moindre énergie, l'atome émet un quantum de radiation de fréquence ν égale au quotient par h de la diminution de son énergie ». Cette règle conduit

(1) Dans le livre de Sommerfeld, les nombres azimutal et radial sont nommés n et n'. Leur somme $k = n + n'$ est le nombre total définissant la couche. Le nombre interne est appelé m et ne prend que les valeurs k et $k - 1$.

(2) Louis de Broglie. Ondes et quanta *C. R.*, 177 (10 septembre 1923), p. .

aussitôt à un résultat énoncé par Ritz plusieurs années avant la théorie de Bohr et connu sous le nom de principe de combinaison. Toutes les raies optiques, dit Ritz, et nous ajouterons : toutes les raies Röntgen, ont des fréquences qui se présentent comme étant les différences deux à deux d'un certain nombre de « termes » caractéristiques de l'atome considéré. En combinant par soustraction tous les termes d'un atome, on obtient toutes les raies de son spectre. Suivant la conception de Bohr, les termes de Ritz sont les quotients par h des énergies de l'atome dans ses divers états stables.

Dans le domaine optique, on doit se représenter l'émission de la façon suivante : Un des électrons de la couche la plus extérieure, sous l'action d'un agent quelconque, passe, en absorbant de l'énergie, sur une des trajectoires stables extérieures à l'amas électronique et normalement inoccupées, puis, au bout d'un temps plus ou moins long, retombe sur une trajectoire d'une moindre énergie, en même temps qu'un quantum de radiation est émis. Ici, pas de difficultés, le principe de combinaison s'applique très simplement.

Les choses sont plus compliquées dans l'émission de haute fréquence qui intéresse les couches profondes de l'atome. Dans l'état normal de celui-ci, chaque trajectoire — pour des raisons de stabilité encore inconnues — ne peut porter qu'un nombre maximum d'électrons. On conçoit donc qu'un électron ne pourra passer de sa trajectoire à une autre d'énergie moindre que si cette dernière a été dégarnie, pour une cause quelconque, d'au moins un de ses électrons. De plus, chaque changement d'orbite modifie sensiblement les réactions mutuelles, de sorte que le principe de combinaison doit être énoncé ici moyennant certaines précautions.

Considérons un atome dans son état normal, c'est-à-dire dans l'état d'énergie minimum compatible avec les conditions de stabilité. Soit W_o cette énergie minimum. Supposons qu'en absorbant une radiation de fréquence ν_i l'atome puisse expulser *sans vitesse* un électron d'un de ses niveaux, que nous appellerons pour préciser, le niveau i. On sait aujourd'hui que la fréquence ν_i est celle de la tête de bande d'absorption correspondant au niveau i. Après l'absorption, l'atome est ionisé dans son niveau i et son énergie totale est devenue $W_i > W_o$; ν_i est relié aux énergies par la relation :

$$h\nu_i = W_i - W. \tag{1}$$

Supposons maintenant qu'un des électrons du niveau j, d'énergie supérieure à celle du niveau i, passe sur le niveau i avec l'émission de la fréquence ν_{ij}. L'atome, à la fin de cette transformation, sera ionisé dans son niveau j et aura une énergie W_j telle que :

$$h\nu_{ij} = W_i - W_j. \tag{2}$$

Enfin, pour fermer le cycle, imaginons le processus inverse de l'absorption d'un quantum de la tête de bande d'absorption pour le niveau j. La possibilité d'un tel processus est une conséquence nécessaire de la loi de Kirchhoff. Un électron primitivement sans vitesse passera de l'extérieur de l'atome sur le niveau j et il y aura émission de la fréquence ν_j, telle que :

$$h\nu_j = W_j - W_o, \tag{3}$$

car l'atome revient ainsi à son état normal d'énergie W_o.

Retranchons (3) de (1) et comparons à (2). Il vient :

$$\nu_{ij} = \nu_i - \nu_j.$$

Le principe de combinaison pour les raies de haute fréquence s'énonce donc de la façon rigoureuse suivante : « Toute raie spectrale du domaine Röntgen a une fréquence qui est égale à la différence des fréquences de deux têtes de bande d'absorption ». Il y a quelques années, ce principe paraissait ne pas se vérifier exactement et l'on parlait de « défauts de combinaison ». Des expériences plus précises ont amené à distinguer un nombre plus grand de niveaux en discernant une structure fine des niveaux antérieurement connus et, aujourd'hui, il semble bien, conformément à la théorie, qu'il n'y ait pas de défaut de combinaison et que le principe ci-dessus énoncé s'applique rigoureusement.

Bref, toute raie de haute fréquence parait pouvoir être prévue au moyen du principe de combinaison appliqué sous la forme que nous venons de préciser; mais toutes les raies fournies par ce principe existent-elles effectivement? L'expérience répond négativement et il

PLANCHE I

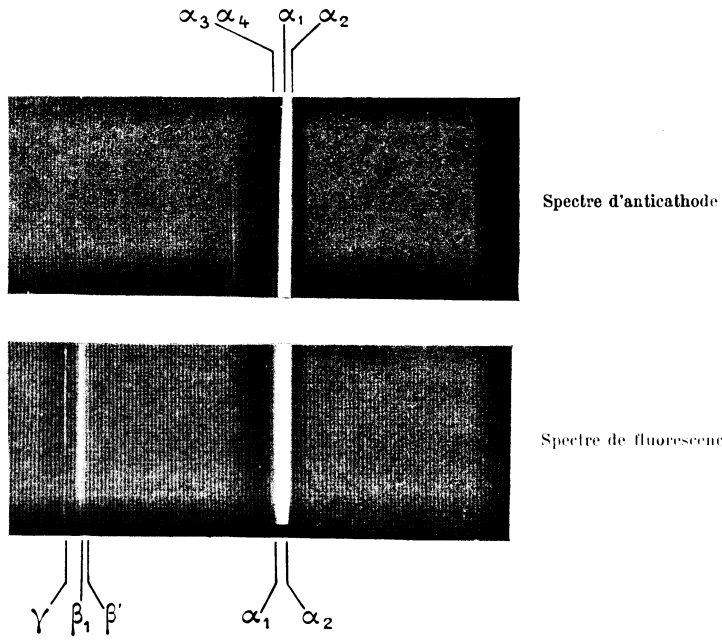

Fig. 1. — La série K du fer excitée par bombardement cathodique et par fluorescence (les raies γ, β_1 et β' du spectre d'anticathode n'ont pas été posées. Les autres raies sont dues à d'autres éléments).

PLANCHE I

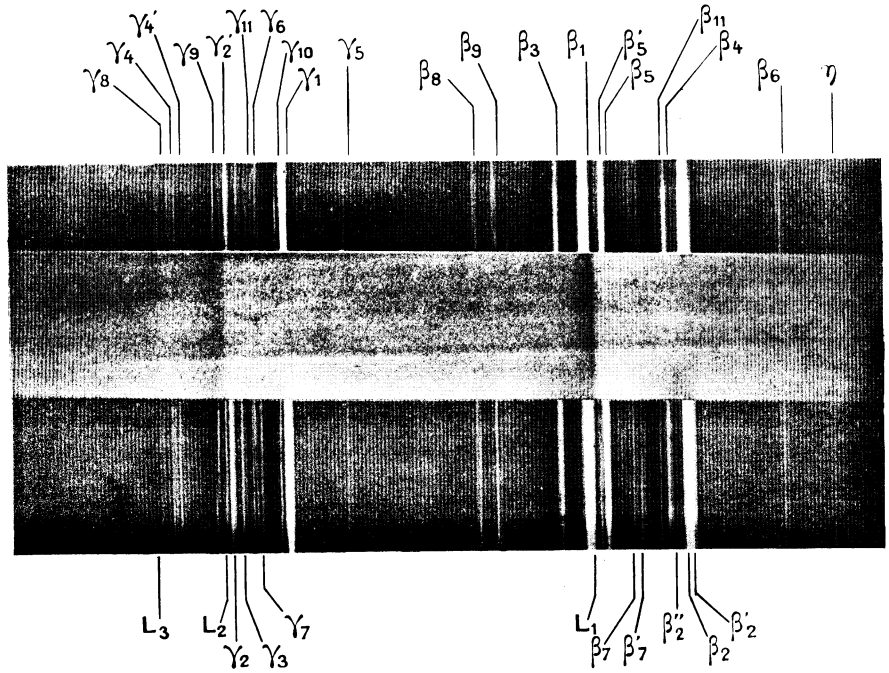

Fig. 2. — Spectres d'émission et d'absorption de l'uranium (groupes β et γ).

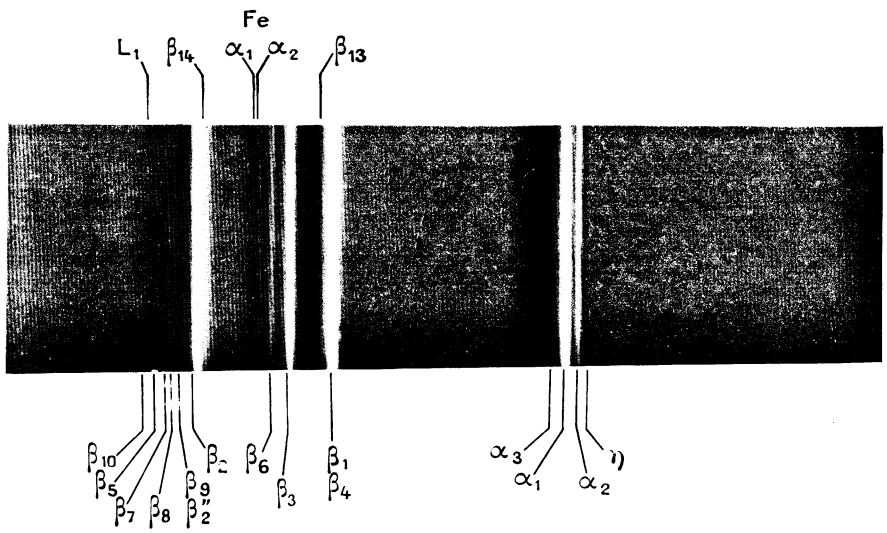

Fig. 3. — Spectre d'émission du samarium (α et β) montrant quelques-unes des raies caractéristiques du groupe des terres rares.

nous faut chercher des règles de sélection permettant de distinguer, parmi les raies prévues par les combinaisons, celles qui, ayant une intensité nulle ou négligeable, sont impossibles à déceler par les moyens expérimentaux. Rubinovicz, le premier, a attaqué cette question du point de vue théorique en cherchant à préciser comment a lieu la conservation du moment de la quantité de mouvement dans le processus de l'émission. Ses conclusions furent retrouvées et précisées par Bohr, grâce à son principe de correspondance. Les raisonnements de Bohr, qu'on trouvera exposés dans un des appendices du livre de Sommerfeld, semblent conduire aux règles de sélection suivantes que nous admettrons dans la suite :

Le nombre azimutal $k = n_1 + n_3$ ne peut varier lors du passage d'un électron d'un niveau à un autre que d'une unité : $\delta k = \pm 1$.

Le nombre équatorial n_1 ne peut varier que de -1, 0, ou $+1$: $\delta n_1 = \left\{ \begin{matrix} +1 \\ 0 \\ -1 \end{matrix} \right.$.

Nous montrerons plus loin que ce principe de sélection est bien vérifié. Quelques-unes des raies exclues existent bien, mais elles sont toujours beaucoup plus faibles que les raies prévues. Il faut d'ailleurs remarquer combien sont encore peu solides les bases théoriques de cette sélection. D'ailleurs, dans une anticathode en état d'émission, certains atomes peuvent se trouver dans des champs électriques intenses, ce qui permet aussi d'expliquer l'apparition des raies exclues. Bref, la règle de sélection admise n'est pas d'une rigueur absolue, mais elle constitue néanmoins un guide précieux dans l'étude des spectres.

III. **Analogie des spectres optiques et des spectres Röntgen.** — Nous n'avons ni la place, ni la compétence nécessaires, pour faire ici une étude serrée des spectres optiques. Nous nous contenterons, dans ce paragraphe, de préciser les analogies profondes qui les relient aux spectres Röntgen, analogies que nous avons déjà signalées il y a plus d'un an.

Il a été possible, dans un très grand nombre de cas, de classer les raies spectrales des éléments en séries. Les fréquences des raies d'une même série sont la différence d'un terme constant (le même pour toutes les raies) et d'un terme variable d'une raie à l'autre. La théorie de Bohr interprète facilement ce fait en disant que toutes les raies d'une série sont produites par le passage d'un électron de divers niveaux de départ à un même niveau d'arrivée. Dans le cas de l'hydrogène, les termes présentent la forme mathématique très simple $\frac{R}{n^2}$ où R est la constante fondamentale de la spectroscopie : la constante de Rydberg, et n, un nombre entier. Rappelons que la série $\frac{R}{1^2} - \frac{R}{n^2}$ est la série ultraviolette de Lyman ; la série $\frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}$, la série optique de Balmer ; $\frac{R}{3^2} - \frac{R}{n^2}$, la série infra-rouge de Paschen.

Pour beaucoup d'autres éléments, et notamment ceux des trois premières colonnes de la classification périodique, il a été possible de trouver des séries optiques analogues à celle de l'hydrogène, mais le terme se présente sous une forme plus compliquée, d'abord donnée par Rydberg, et ensuite améliorée par Ritz. Nous l'écrirons simplement ici sous la forme $\frac{R}{(n+\alpha)^2}$, R étant toujours la constante de Rydberg ; n, le nombre quantique total $(n_1 + n_2 + n_3)$ du niveau à l'énergie duquel le terme correspond, et α, une certaine fonction des nombres n_1 n_2 et n_3. On a l'habitude de représenter schématiquement le terme $\frac{R}{(n+\alpha)^2}$ par la notation (n, α). La fonction α peut prendre une série de valeurs remarquables que l'on désigne par les lettres s, p, d, b... de telle sorte que les termes (ou les niveaux d'énergie) peuvent se représenter, dans le domaine optique, par le tableau suivant :

$(1, s)$	$(2, s)$	$(3, s)$	$(4, s)$	$(5, s)$	.....
	$(2, p)$	$(3, p)$	$(4, p)$	$(5, p)$	.....
		$(3, d)$	$(4, d)$	$(5, d)$	.....
			$(4, b)$	$(5, b)$	.....

On voit qu'à chacune des valeurs s, p, d, b,... de la fonction α, correspond une valeur

minimum du nombre n. L'explication généralement admise peut, dans notre système, s'énoncer de la façon suivante :

La fonction α est, en première approximation, fonction seulement de $k = n_1 + n_3$. A chaque valeur de k correspond une valeur de α suivant le schéma :

$$k = 1,\ \alpha = s \qquad k = 2,\ \alpha = p \qquad k = 3,\ \alpha = d \qquad k = 4,\ \alpha = b \ldots\ldots$$

Le nombre azimutal étant forcément inférieur au nombre total, on s'explique immédiatement pourquoi manquent les termes $(1,p)$, $(1,d)$, $(2,d)$.....

Quatre séries optiques sont surtout bien connues. Elles ont les dénominations et représentations schématiques suivantes :

Série principale	$(1, s) - (n, p)$	$n = 2,3$ .....
Série diffuse ou 1re série secondaire ...	$(2, p) - (n, d)$	$n = 3,4$ .....
Série étroite ou 2e série secondaire....	$(2, p) - (n, s)$	$n = 3,4$ .....
Série de Bergmann	$(3, d) - (n, b)$	$n = 4,5$ .....

Quelques autres ont encore été mises en évidence. Il faut noter que les séries obtenues dans les conditions usuelles d'excitation satisfont à la règle de sélection pour le nombre azimutal, un terme s, p, d ou b ne pouvant se combiner qu'avec un terme caractérisé par une lettre immédiatement voisine.

Les différentes raies d'une série présentent, en général, une structure fine, de sorte qu'on a dû décomposer plusieurs des termes énumérés ci-dessus en un groupe de termes de valeurs voisines. Ainsi, pour les alcalins, le terme p se décompose en deux termes p_1 et p_2 ; pour les alcalino-terreux, on trouve trois termes p_1, p_2, p_3. Cette multiplicité des raies de série est intimement liée à l'effet Zeeman anomal. Pour Sommerfeld, les termes d'une même multiplicité, caractérisée par une valeur donnée du nombre azimutal, se distinguent les uns des autres par des valeurs diverses d'un nombre quantique interne égal au moment de rotation total de l'atome. Heisenberg, précisant cette explication, a montré qu'il était possible, au moyen de certaines hypothèses, de rattacher l'existence des doublets p dans le spectre des alcalins à une réaction magnétique entre l'électron optique et l'ensemble des autres électrons intraatomiques. Cette interprétation peut même s'étendre aux triplets des alcalino-terreux. Sans entrer dans le détail de ces théories, encore très imparfaites, nous remarquerons qu'elles établissent une certaine analogie entre le nombre interne et notre nombre équatorial. Sommerfeld et Heisenberg ont été amenés, par leurs hypothèses un peu spéciales, à limiter les valeurs de leur nombre interne à k et $k - 1$; si cette restriction est valable, elle ne l'est sans doute que pour les spectres optiques, et les spectres Röntgen indiquent nettement que le nombre équatorial n_1 peut prendre toutes les valeurs compatibles avec la valeur de k caractérisant la nature s, p, d ou b du terme, sans qu'il y ait lieu d'ailleurs de s'occuper du signe.

De ce qui précède résulte, par une transposition toute naturelle, la classification suivante des niveaux internes intéressant l'émission des rayons Röntgen : « Les niveaux intraatomiques sont d'abord divisés en groupes ou couches, caractérisées par une valeur donnée du nombre quantique total n (couches K, L, M...). Chaque couche est divisée en n sous-groupes correspondant aux n valeurs du nombre azimutal k compatible avec la valeur de n; ces groupes donnent des termes s, p, d, b, entièrement analogues aux termes optiques. Enfin, les sous-groupes eux-mêmes sont subdivisés en niveaux correspondant aux k valeurs du nombre équatorial n_1 compatibles avec la valeur de k ».

Comme nous l'avons déjà dit, la n^e couche doit comprendre $\frac{n(n+1)}{2}$ niveaux différents.

Si le lecteur veut bien jeter un coup d'œil sur le tableau donné plus loin des séries Röntgen, il verra que ces prévisions sont bien vérifiées. En complétant notre classification des niveaux par la règle de sélection admise plus haut, on obtient une représentation très bonne des spectres Röntgen. On doit d'ailleurs remarquer que l'école de Sommerfeld tend à se rapprocher graduellement de la conception exposée ici et cela à cause de la précision croissante des faits expérimentaux.

Avant de terminer ce paragraphe, nous devons insister sur un point important. Notre

schéma indique avec une grande clarté que le doublet L_1 L_2 est un doublet p analogue à celui des alcalins. Il ne peut être expliqué, selon nous, par la théorie de Sommerfeld, qui prévoit une différence d'énergie due à la variation de la masse avec la vitesse pour des orbites ayant des nombres quantiques azimutaux différents d'une unité. S'il en était ainsi pour L_1 et L_2, comment le principe de sélection s'accommoderait-il des lignes KL_1 et KL_2? Sommerfeld a bien proposé, d'abord, une explication par une répartition très artificielle des nombres de quanta, mais le récent schéma de Wentzel, dans lequel L_1, L_2, L_3 sont appelés respectivement L_{III} L_{II} et L_I, se rapproche de nos idées.

Nous allons montrer que, si l'on parvient à expliquer d'une façon satisfaisante la variation en fréquence du doublet des alcalins avec le nombre atomique, on obtiendra sans doute aisément la loi en N^4 du doublet L_1 et L_2, qui a été considérée comme un des grands succès de la théorie de Sommerfeld. En effet, si les termes p_1 et p_2 sont écrits $\frac{R}{(n+\alpha_1)^2}$ et $\frac{R}{(n+\alpha_2)^2}$, une loi empirique nous apprend que la différence des deux termes varie approximativement comme N^2. Pour les niveaux profonds de l'atome, les termes d'énergie ont la forme révélée par la loi de Moseley et interprétée par Bohr : $\frac{R(N-b)^2}{(n+\alpha)^2}$. En transposant dans ce domaine la théorie des doublets alcalins, on sera sans doute conduit à une variation à peu près en N^4 sans intervention des idées de Sommerfeld.

Est-ce à dire qu'il n'y ait pas de doublets de relativité ? Nullement. Pour l'hydrogène et l'hélium ionisé, il n'y a qu'un seul électron et, par suite, aucune perturbation; dès lors L_1 et L_2 sont confondus et il existe un seul doublet L donné par (L_1 L_2) et L_3, c'est le doublet de la série de Balmer et il paraît bien être justiciable de la théorie de Sommerfeld. Seulement c'est à tort, pensons-nous, qu'on a cru le retrouver dans le doublet L_1 L_2 des éléments plus lourds.

Deuxième partie.

Nous allons examiner maintenant dans quelle mesure notre théorie du système spectral des rayons Röntgen se trouve justifiée par l'expérience. Nous utiliserons pour cela les données expérimentales les plus complètes obtenues jusqu'à ce jour, à savoir : les mesures avec grande dispersion de M. Maurice de Broglie, pour la série K ; celles de l'un de nous, pour les séries L et les travaux de Hjalmar relatifs aux séries M et N. Comme nous l'avons déjà indiqué (^{3}A, ^{16}A), nous représentons toutes les combinaisons possibles entre niveaux par une table à double entrée montrant, dans ses rangées verticales, les termes successifs, dus à la multiplicité des niveaux de départ, des diverses séries caractéristiques des éléments. Le tableau complet, que nous reproduisons ci-après (tab. I), est valable pour la dernière petite période du système des éléments, c'est-à-dire ceux de charge nucléaire maximum pour lesquels le système électronique extra-nucléaire est complet. Au fur et à mesure que nous descendrons dans la table périodique, les niveaux de départ disparaîtront successivement, en simplifiant de plus en plus le spectre Röntgen de première ionisation. Nous utiliserons ultérieurement cette disparition des niveaux, traduite expérimentalement par celle des raies correspondantes, pour interpréter le système d'édification électronique des éléments. Dans ce tableau, les astérisques indiquent les raies que nous prévoyons et qui n'ont pas encore été décelées. Les raies désignées par r ont été observées par Hjalmar et n'ont pas reçu de nom.

Série J. — Au sujet de l'existence d'une série J, théoriquement exclue, les résultats annoncés, il y a quelques années, par Barkla et White (1), puis, plus récemment, par Crowther (2), semblent s'expliquer grâce à un travail récent de A. H. Compton (3) sur la dispersion. Ce savant a montré, théoriquement et expérimentalement, que ce phénomène s'accompagnait de la *dégradation* du quantum, c'est à dire que les rayons dispersés possé-

(1) *Phil. Mag*, t. **34** (oct. 1917), p. 270.
(2) *Phil. Mag.*, t. **42** (nov. 1921), p. 719.
(3) *Phys. Rev.*, t. **21** (mai 1923), p. 483.

daient une longueur d'onde supérieure (d'une quantité constante) à celle des rayons incidents. Bien que ce résultat soit contraire à celui annoncé par Plimpton [1], il n'en est pas moins hors de doute et explique de nombreux faits expérimentaux, autrefois signalés par Florance, Ishino et Gray, qui étaient demeurés obscurs. C'est cette variation de longueur d'onde qui aurait, jusqu'ici, été prise pour une fluorescence J des éléments légers. Les recherches spectrométriques [2] effectuées pour en préciser l'existence étaient d'ailleurs demeurées vaines. Quant aux phénomènes d'absorption J, ils demeurent improbables. Une recherche spectrographique effectuée avec des longueurs d'ondes aussi courtes que 0,06 Å et avec de grandes épaisseurs d'huile et d'eau n'a donné à l'un de nous que des résultats négatifs.

Série K. — La série K des rayons Röntgen possède une structure analogue à celle de la série principale des spectres optiques. Sa formule est de la forme $(1, s) - (n, p)$ où $n = 2,3...$ C'est une suite de doublets réguliers, de moins en moins intenses et de plus en plus resserrés dans l'échelle des fréquences, à mesure que l'on se rapproche de la limite K. Comme dans le domaine optique, la composante de plus courte longueur d'onde est la plus intense. On peut prévoir, pour les éléments lourds, les cinq termes suivants :

$L_2K - L_1K$;	$M_5K - M_4K$;	$N_9K - N_8K$;	$O_5K - O_4K$;	$P_2K - P_1K$;	limite K
$\alpha_2 - \alpha_1$	$\beta_2 - \beta_1$	$\gamma_2 - \gamma_1$	$\delta_2 - \delta_1$	$\varepsilon_2 - \varepsilon_1$	limite K

Les clichés très dispersés, obtenus par M. Maurice de Broglie, [3] des séries K du tungstène et du rhodium montrent avec une grande netteté que le doublet β_1 β_2 possède exactement les mêmes caractères (doublet régulier) et les mêmes rapports d'intensité que le doublet α_1 α_2. La résolution de la raie γ et la détection des raies δ et ε pour les éléments lourds seront très difficilement réalisables par suite de la dispersion énorme qu'il faudra obtenir. Le satellite de haute fréquence de la raie K γ du cuivre, observé par l'un de nous, ne semble pas être le terme δ, car cet élément ne doit posséder qu'un électron (de valence) sur le niveau O_6. Cette raie appelle de nouvelles recherches.

On sait que la série K offre cette même structure normale pour tous les éléments — bien que les termes de plus haute fréquence γ et β subissent des variations d'intensité en rapport avec l'édification électronique, — mais que les éléments légers (au-dessous du cuivre) montrent, en outre, des raies nouvelles, d'autant plus nombreuses et plus intenses que leur nombre atomique est plus faible. La plupart de celles-ci se rangent en doublets d'intensité décroissante, apparaissant successivement du côté des hautes fréquences par rapport à α_1 α_2. Quelques raies, comme β' et β_3 se placent du côté opposé. Remarquant que ces satellites pouvaient provenir de niveaux de départ formant des doublets irréguliers avec les niveaux normaux L_1 L_2, l'un de nous [11 A] a supposé que ces niveaux pouvaient réellement exister dans des atomes ayant déjà subi une ionisation L à un ou plusieurs degrés. Il est en effet certain que le départ de l'un des électrons L_1, par exemple, modifie l'énergie des corpuscules gravitants sur les autres orbites L_1. G. Wentzel [4] a soumis au calcul une hypothèse analogue dans laquelle l'ionisation préalable était étendue aux deux systèmes de niveaux L et K. Coster [5] et Hjalmar [6] ont cherché à observer des différences dans le nombre et l'intensité de ces satellites (satellites de $L\alpha$, Ag, de $M\beta U$) en faisant varier l'énergie et la vitesse des rayons cathodiques, mais ils ne purent obtenir des résultats définis par cette méthode, — d'autant plus que les tensions variables utilisées ne permettaient pas une mesure précise de la puissance mise en jeu —. Cependant, certains satellites semblaient disparaître lorsque la tension n'excédait que de peu les potentiels critiques d'apparition. Nous avions indiqué que ce spectre d' « étincelle », par analogie avec le phénomène optique correspondant, ne devait pas apparaître si l'ionisation intense provoquée au foyer par le faisceau

(1) *Phil. Mag.*, t. **42** (sept. 1921), p. 302.

(2) R. Ledoux-Lebard et A. Dauvillier. — *C. R.*, t. **168** (mars 1919), p. 608 ; W. Duane et Takeo Shimizu : *Phys. Rev.*, t. **14** (nov. 1919), p. 389.

(3) *C. R.*, t. **170** (1920), p. 1 053 et 1 245.

(4) *Ann. der Phys.*, t. **66** (mars 1922), p. 437.

(5) *Phil. Mag.*, t. **44** (sept. 1922), p. 546 et *Arch. Néerl. Sc.*, t. **6** (1923), p. 1.

(6) *Zeits. f. Phys.*, t. **15** (mai 1923), p. 65.

cathodique pouvait être évitée, par exemple, en excitant le spectre par fluorescence. Dans le premier cas, en effet, le rendement énergétique est extrêmement faible et, comme on le sait, de l'ordre du millième. Dans le second, il est considérablement plus élevé et peut devenir presque intégral. Il était donc intéressant de chercher à obtenir par fluorescence un spectre plus intense qu'un spectre obtenu par bombardement cathodique montrant les raies d'étincelle. L'expérience a été faite par l'un de nous ([24]A) qui a réussi à obtenir un spectre K du fer exempt du doublet α_3 α_4 (voir Pl. I, Fig. 1). Le radiateur était du fer métallique. La raie β_3 apparaissait encore par fluorescence, de même que la ligne γ due aux deux électrons de valence N_8 N_9 de ce métal. C'est par cette méthode et non par celle du bombardement cathodique, comme Hjalmar a cherché à le faire, qu'une influence probable de la liaison chimique sur l'intensité et la fréquence d'une raie Röntgen devra être recherchée. La raie γ du fer apparaîtra ainsi certainement modifiée dans les ions Fe^{++} ou Fe^{6+}.

Il semble même que les niveaux L d'ionisation, dont nous avions supposé l'existence, puissent être observés expérimentalement. Nous avons montré (loc. cit.) que les énergies calculées pour les niveaux L du chlore, du soufre et du phosphore, à partir des fréquences des limites K et des satellites α_3 α_4, coïncidaient avec des potentiels d'ionisation observés par Mohler et Foote en étudiant les vapeurs de ces éléments. Il n'est pas surprenant que le degré d'ionisation ait été très avancé dans ces expériences, lorsqu'on remarque que l'ionisation superficielle est presque totale dans les jauges à ionisation.

L'origine du satellite β_3 de basse fréquence de la raie β_1, (et nous avons vu que ce n'est pas une raie d'étincelle) a fait l'objet d'un essai d'explication de la part de Sommerfeld ([1]) : De même que $L\alpha_2$, $K\beta_3$ aurait été excité par une sorte d'atome dans lequel le niveau L aurait eu la configuration elliptique L_2, (comme $L\alpha_1$, et $K\beta_1$ auraient résulté de transferts homologues dans la forme circulaire L_1) la différence d'énergie des configurations L_1 et L_2 étant responsable de la différence des fréquences de $K\beta_1$ et de $K\beta_3$. Sommerfeld a désigné de tels doublets sous le nom d' « intermédiaires ». Cette hypothèse, qui aurait nécessité l'existence d'un nombre de configurations atomiques égal au produit du nombre total des niveaux, n'a d'ailleurs pas été maintenue dans la suite par son auteur et nous paraît aujourd'hui inacceptable.

Séries L. — La série L_3 normale, de formule $(2, s) - (n, p)$, où $n = 3,4 \ldots$ a essentiellement la même structure que la série K. Ses termes forment une suite de doublets réguliers dont la composante de plus courte longueur d'onde est un peu plus intense que l'autre. Tous les termes en sont connus et, seule, la raie γ_8 n'a pas encore été dédoublée. Ce sont :

$M_5L_3 - M_4L_3$;	$N_9L_3 - N_8L_3$;	$O_5L_3 - O_4L_3$;	$P_2L_3 - P_1L_3$;	limite L_3
$\beta_4 - \beta_3$	$\gamma_7 - \gamma_3$	$\gamma'_4 - \gamma_4$	γ_8	limite L_3

C'est le spectre de l'uranium où l'énergie des niveaux de basse fréquence est maximum, qui a permis à l'un de nous de trouver les raies γ_7 ([5]A) et γ_8 ([3]A) et de dédoubler γ_4 ([13]A). Outre cette série, correspondant à une variation d'une unité du quantum azimutal, il en existe une seconde ([24]A). dont les termes homologues sont environ cent fois moins intenses et qui correspond à une variation de deux unités. Elle possède exactement la même structure que la précédente et répond à la formule : $(2, s) - (n, d)$ où $n = 3,4$ et 5. Elle comprend les termes :

$M_3L_3 - M_2L_3$;	$N_7L_3 - N_6L_3$;	$O_3L_3 - O_2L_3$;	limite L_3
$\beta_9 - \beta_8$	γ_9	γ_{12}	limite L_3

Les deux premières raies ont été trouvées pour l'uranium et le tungstène ([3] A), la troisième pour plusieurs éléments lourds. Elles ont ensuite été suivies jusqu'au baryum. C'est pour ce seul élément que nous avons jusqu'ici observé γ_{12}, la raie γ_8 n'existant sûrement plus pour lui. Il sera très difficile de dédoubler γ_9 et γ_{12} par suite de leur faiblesse et des très petites différences de fréquence de leurs composantes. Coster ([2]) n'a pu observer ni γ_{12}, ni γ_9, mais il a suivi β_8 et β_9 jusqu'à l'argent (sous les noms de β_9 et β_{10})

([1]) *Münch. Ber.*, (1918), p. 372 et *Zeits. f. Phys.*, t. **5** (1921), p, 1.
([2]) *Phil. Mag.*, t. **44** (sept. 1922), p. 546.

Les séries L_1 et L_2 ont une structure plus complexe et elles ne peuvent être considérées séparément. Nous y trouvons essentiellement des suites de doublets, à différence de *fréquence* constante, les niveaux d'arrivée formant des doublets réguliers dits de Sommerfeld, mais dans l'origine desquels la relativité est, comme nous l'avons vu, étrangère. Une première série répond à la formule $(2, p) - (n, s)$ où $n = 3,4$ etc. Elle est analogue à la série nette de l'optique. La composante de plus grande longueur d'onde est un peu plus intense que l'autre. Les termes sont :

$M_6L_2 - M_6L_1$;	$N_{10}L_2 - N_{10}L_1$;	$O_6L_2 - O_6L_2$;	$P_3L_2 - P_3L_1$;	limites L_1L_2
$\eta - l$	$\gamma_5 - \beta_6$	$\gamma_{11} - \beta_7$	$\gamma'_2 - \beta'_5$	limites L_1L_2

Les deux premières raies ont été découvertes par Siegbahn, les deux suivantes par Coster ([1]). Nous avons isolé γ_{11} et β_7 pour l'uranium et l'or ([17]A et [21]A) et, quoique β_7 ait pu être séparée de β'_7 jusqu'à l'osmium, γ_{11} est demeurée indiscernable de γ_6. γ'_2 et β'_5 n'ont pu être séparées de γ_2 et β_5 que sur des clichés très dispersés de l'or et de l'uranium. ([9]A)

Outre cette série, il semble en exister deux autres du même type, répondant à la formule : $(2, p) - (n, p)$, correspondant ainsi à une variation nulle du quantum azimutal. Les premiers termes seuls ont pu être isolés entre U et Ta ([20]A). Ils sont environ dix mille fois plus faibles que les précédents. Ce sont les raies $\beta_{11} - s$ et t. Le compagnon de cette dernière est encore inconnu.

Les raies les plus intenses de L_1 et L_2 se classent en une série $(2, p) - (n,d)$ où $n = 3,4$, etc., analogue à la série diffuse de l'optique. C'est une suite de doublets L_1 L_2 dont le terme de basse fréquence apparaîtrait lui aussi « diffus » avec une faible dispersion, par suite de sa structure complexe. C'est en effet un triplet dont la composante intense est la raie centrale. Celle-ci forme un doublet régulier avec son satellite de basse fréquence (avec lequel le doublet L_1 L_2 doit être pris) et un doublet irrégulier avec le satellite de haute fréquence. En voici les termes :

$M_3L_2 - (M_3L_1, M_2L_1, M_1L_1)$;	$N_7L_2 - (N_7L_1, N_6L_1, N_5L_1)$;	$(O_3L_2 - O_3L_1, O_2L_1, O_1L_1)$
$\beta_1 - (\alpha_2\alpha_1\alpha_3)$	$\gamma_1 - (\beta'_2\beta_2\beta''_2)$	$\gamma_2 - (\ldots \beta_5 \ldots)$

La raie α_3 a été trouvée par Hjalmar ([2]) pour les éléments As — In. Nous l'avons suivie depuis Sb jusqu'à Au et, quoique Coster ([3]) ait nié son existence, les clichés que nous avons publiés dans le « Journal de physique » ([15]A) la prouvent indiscutablement. Ce point est d'une importance essentielle, car cette raie démontre l'existence de six niveaux M, et non de cinq, comme l'admettent les travaux théoriques de Sommerfeld, Wentzel et Bohr, basés sur les résultats de Coster. Wentzel, pour échapper à cette difficulté, a supposé que, de même que pour β'''_2, il s'agissait d'une raie d'étincelle. Cette hypothèse est inadmissible, car de telles raies n'apparaissant que pour le cuivre dans la série K, ne peuvent exister au-dessus du cérium dans les séries L. Elles débuteraient tout au plus pour l'uranium dans les séries M. Nous n'avons réellement observé l'apparition de telles raies dans les séries L qu'à partir du baryum.

Enfin Stenström ([4]) a découvert que les limites M d'absorption de plus basse fréquence du thorium et de l'uranium étaient doubles (g_1 et g'_1) et la différence de fréquence observée par lui cadre exactement avec celle du doublet irrégulier M_1 M_2 depuis les éléments légers jusqu'à U. L'existence de six niveaux M doit donc être considérée comme un fait établi expérimentalement.

Le satellite β'_2 a été découvert dans le spectre de l'uranium ([3]A) puis séparé de β_2 jusqu'au tungstène ([7]A). β''_2 a été d'abord observé dans le spectre de l'or ([7]A) puis dans celui de l'uranium.

La détection de β''_2 présente également une grande importance pour la démonstration de l'existence de dix niveaux N, au lieu des sept définis par Coster.

([1]) *Zeits. f. Phys.*, t. **4** (déc. 1920), p. 178.
([2]) *Zeits. f. Phys.*, t. **3** (1920), p. 262.
([3]) *C. R.*, t. **174** (1922), p. 378.
([4]) *Dissertation, Lund* (1919).

Les satellites de β_5 n'ont pas encore été observés par suite des difficultés expérimentales. C'est encore, seul, le spectre de l'uranium qui, très dispersé, permettra cette résolution.

La raie β_{13} figurée dans le tableau I, quoique répondant à la combinaison $M_2 L_2$, doit être considérée d'une façon toute particulière, car elle n'apparaît, ainsi que Coster (1) et l'un de nous (21 A) l'ont montré, que dans le groupe des terres rares et au dessus du samarium. C'est une assez forte raie, qu'il n'est pas possible de suivre au-delà de l'erbium, par suite de son croisement avec la ligne β_4, mais qui disparait sûrement à la fin du groupe. D'une manière générale, nous devons plutôt considérer la non existence des raies prévues $M_2 L_2$, $N_6 L_2$ et $O_2 L_2$ comme une exception significative.

Comme nous le verrons dans la suite, en étudiant le système d'édification électronique des éléments, il apparaît encore d'une manière temporaire dans le groupe des terres rares une duplicité des niveaux N_7, N_8 et N_9 qui se traduit par l'apparition de satellites de basse fréquence par rapport aux raies γ_1 β_2 γ_3 et γ_7. Ces phénomènes sont dus à l'édification définitive des orbites N et ne détruisent nullement l'harmonie du tableau qui se retrouve complète à la fois pour les éléments plus légers et plus lourds.

Nous avons enfin identifié deux doublets $\gamma_6 - \beta'_7$ et $\gamma_{10} - \beta''_2$, non prévus par notre principe de sélection, et qui occupent dans le tableau une place particulière. Le premier a été trouvé pour l'uranium (6 A) et suivi ensuite jusqu'au baryum. Le second a été reconnu (9 A) pour plusieurs éléments lourds, puis jusqu'au baryum en passant par les terres rares.

Coster a aussi observé la raie β''_2 (qu'il désigne par β_8) pour quelques éléments lourds (2) et les raies γ_6 et γ_{10} dénommées par lui γ_8 et γ_7 pour plusieurs terres rares (3).

Les raies directement observées dans les séries L de nombreux éléments nous permettent donc déjà d'affirmer l'existence de huit niveaux N alors que les systèmes de Sommerfeld et de Bohr ne peuvent rendre compte de plus de sept. Comme nous allons le voir maintenant, les raies $M\beta$ et $M\alpha$ en exigent encore deux autres, si bien que nous arrivons à la démonstration expérimentale de dix de ces niveaux, nombre exigé par les considérations théoriques que nous avons exposées.

Les spectres K, L, M, de l'hydrogène, qui correspondent, comme on le sait, à ses séries ultra-violette, visible et infra-rouge, constituent les séries de Lyman, de Balmer et de Paschen. Mais, si nous interprétons les doublets du type $L_1 L_2$, non comme un effet de relativité, conformément à la théorie de Sommerfeld, mais de champ magnétique interne, comme cela a été proposé pour les spectres optiques correspondants, les spectres de l'hydrogène ne présenteront pas la même structure que celle trouvée par nous pour le spectre Röntgen. Pour cet élément, les niveaux du type L_1L_2 seront confondus, c'est-à-dire que la série de Lyman ne se composera pas d'une suite de doublets, tels que $K\alpha_1$ α_2, $K\beta_1$ β_2, etc, mais de raies simples. La série de Balmer, dont la structure fine s'interprète par la théorie de Sommerfeld, sera constituée de doublets également simples dont les équivalents dans le spectre Röntgen seront les groupes de raies $[L_3 (\beta_3 \beta_4)]$ et $[L_2 (\beta_1), L_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_3]$. Le doublet de Sommerfeld devra donc être considéré dans les spectres de haute fréquence, non entre les séries L_1 L_2 comme on le croyait jusqu'ici, mais entre L_3 et les groupes L_1 L_2 confondus.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la fig. 1 le spectre L de l'uranium (4) à l'échelle des fréquences $\left(\frac{\nu}{R}\right)$ et sa décomposition en les divers types de séries que nous venons de considérer. Si l'on se reporte à la fig. 2 de la planche I, qui montre les groupes $L\gamma$ et $L\beta$ du même élément, ainsi que son système d'absorption L, on verra que la presque totalité des raies schématisées ont été effectivement observées.

(1) *Phil. Mag.*, t. **44** (nov. 1922), p. 546.
(2) *Zeits. f. Phys.*, t. **6** (1921), p. 185.
(3) *Phil. Mag.*, t. **44** (sept. 1922), p. 546.
(4) Uranium ductile aimablement fourni par W. D. Coolidge de la General Electric C°.

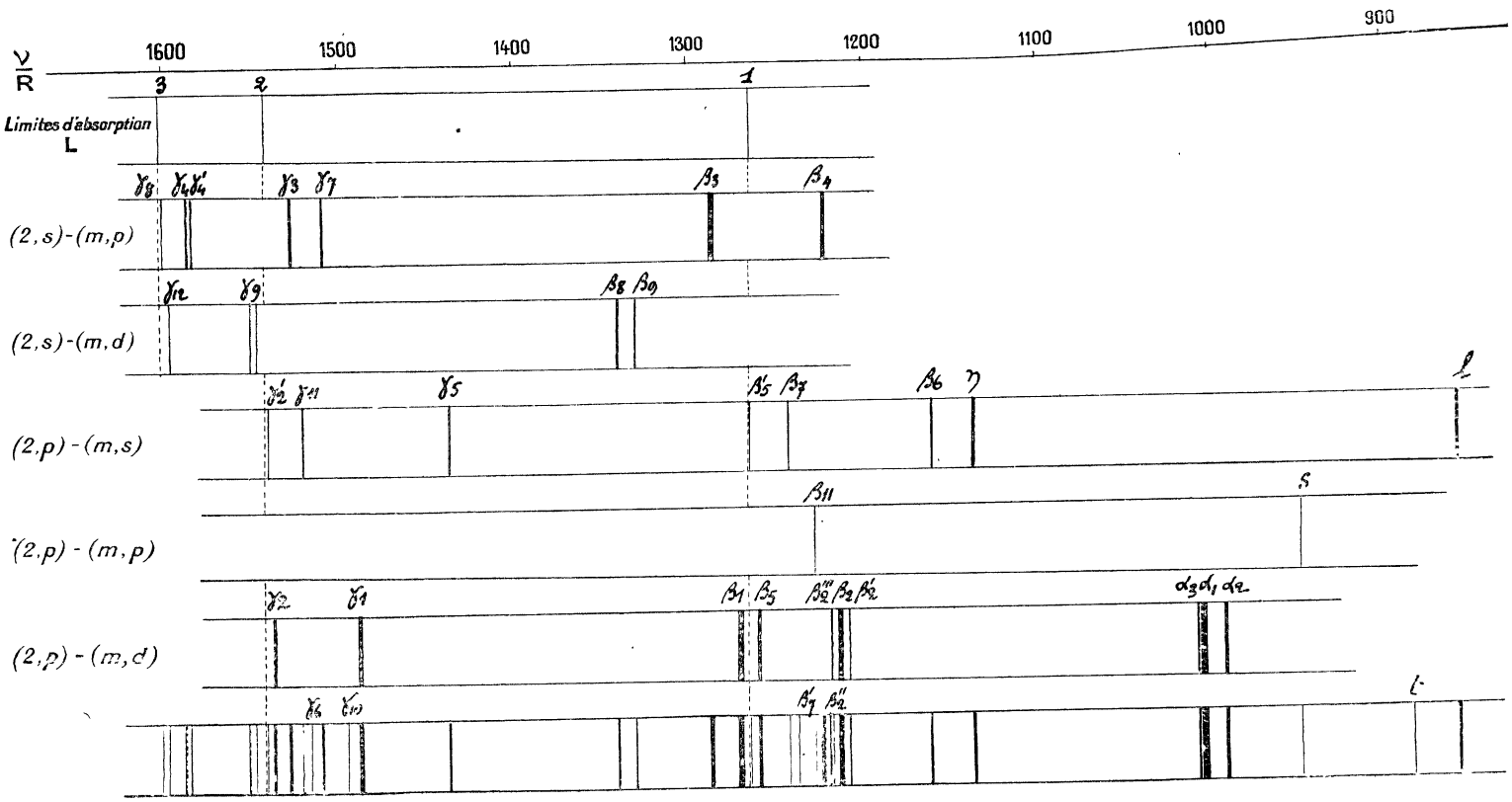

Fig. 1. — Séries L de l'uranium à l'échelle des fréquences.

Tableau I.

N. Bohr et A. Sommerfeld	Doublets réguliers / Niveaux de départ / Doublets irréguliers / Quanta équatoriaux / " radiaux / " de latitude / " azimutaux / Termes		Série K	Séries L			Séries M						Séries N										Séries O						Séries P			Séries optiques
			2	2	2	4	2	2	4	2	4	4	2	2	4	2	4	4	2	4	4	4	2	2	4	2	4	4	2	2	4	Nombre d'orbites
			K	L_3	L_2	L_1	M_6	M_5	M_4	M_3	M_2	M_1	N_{10}	N_9	N_8	N_7	N_6	N_5	N_4	N_3	N_2	N_1	O_6	O_5	O_4	O_3	O_2	O_1	P_3	P_2	P_1	Q	Niveaux d'arrivée
			100	110	101	200	120	111	210	102	201	300	130	121	220	112	211	310	103	202	301	400	120	111	210	102	201	300	110	101	200	100	
			1 (s)	1 (s)	2 (p)		1 (s)	2 (p)		3 (d)			1 (s)	2 (p)		3 (d)			4 (b)				1 (s)	2 (p)		3 (d)			1 (s)	2 (p)		1 (s)	
	L_3 110	1 (s)																														
	L_2 101	2 (p)	α_2																													
	L_1 200		α_1																													
M_5	M_6 120	1 (s)			η	l																										
M_4	M_5 111	2 (p)	β_2	β_4		$\underline{t}$																										
M_3	M_4 210		β_1	β_3	$\underline{\beta_{11}}$	$\underline{s}$																										
M_2	M_3 102			$\underline{\beta_9}$	β_1	α_2																										
M_1	M_2 201	3 (d)		$\underline{\beta_8}$	(β_{13})	α_1																										
	M_1 300					α_3																										
N_7	N_{10} 130	1 (s)			γ_5	β_6		ϒ	ϒ																							
N_6	N_9 121	2 (p)	*	γ_7			ϒ			*	*																					
N_5	N_8 220		γ_1	γ_3	»	»	ϒ			*	*	ϒ																				
N_4	N_7 112	3 (d)		»	γ_1	β_2'		ε	ϒ																							
N_3	N_6 211			$\underline{\gamma_9}$	*	β_2		*	γ																							
	N_5 310					β_2''			*																							
	N_4 103	4 (b)			$\underline{\gamma_{10}}$	$\underline{\beta_2''}$				*	*																					
N_2	N_3 202				$\underline{\gamma_6}$	$\underline{\beta_7'}$				β	*	α_2																				
N_1	N_2 301									β''	*	α_1																				
	N_1 400									β'	*	α''																				
O_5	O_6 120	1 (s)			γ_{11}	β_7		*	ϒ					ϒ	*																	
O_4	O_5 111	2 (p)	*	γ_4'			*			ϒ	*		ϒ			*	*															
O_3	O_4 210		δ_1	γ_4	»	»	ϒ			*	*	?	ϒ			*	*	*														
O_2	O_3 102	3 (d)		»	γ_2	*		ϒ	*					ϒ	*				*	*													
O_1	O_2 201			$\underline{\gamma_{12}}$	*	β_5		*	δ					*	ϒ				*	*	*												
	O_1 300					*			*						*					*	*	*											
	P_3 110	1 (s)			γ_2'	β_5'		*	*					*	?									*	*							
	P_2 101	2 (p)	*	*			ϒ			*	*		*			*	*						*			*	*						
	P_1 200		*	γ_8			*			*	*	ϒ	ϒ			*	*	*					*			*	*	*					
	Q 100	1 (s)			*	*		*	*					*	*									*	*					*	*	Séries optiques

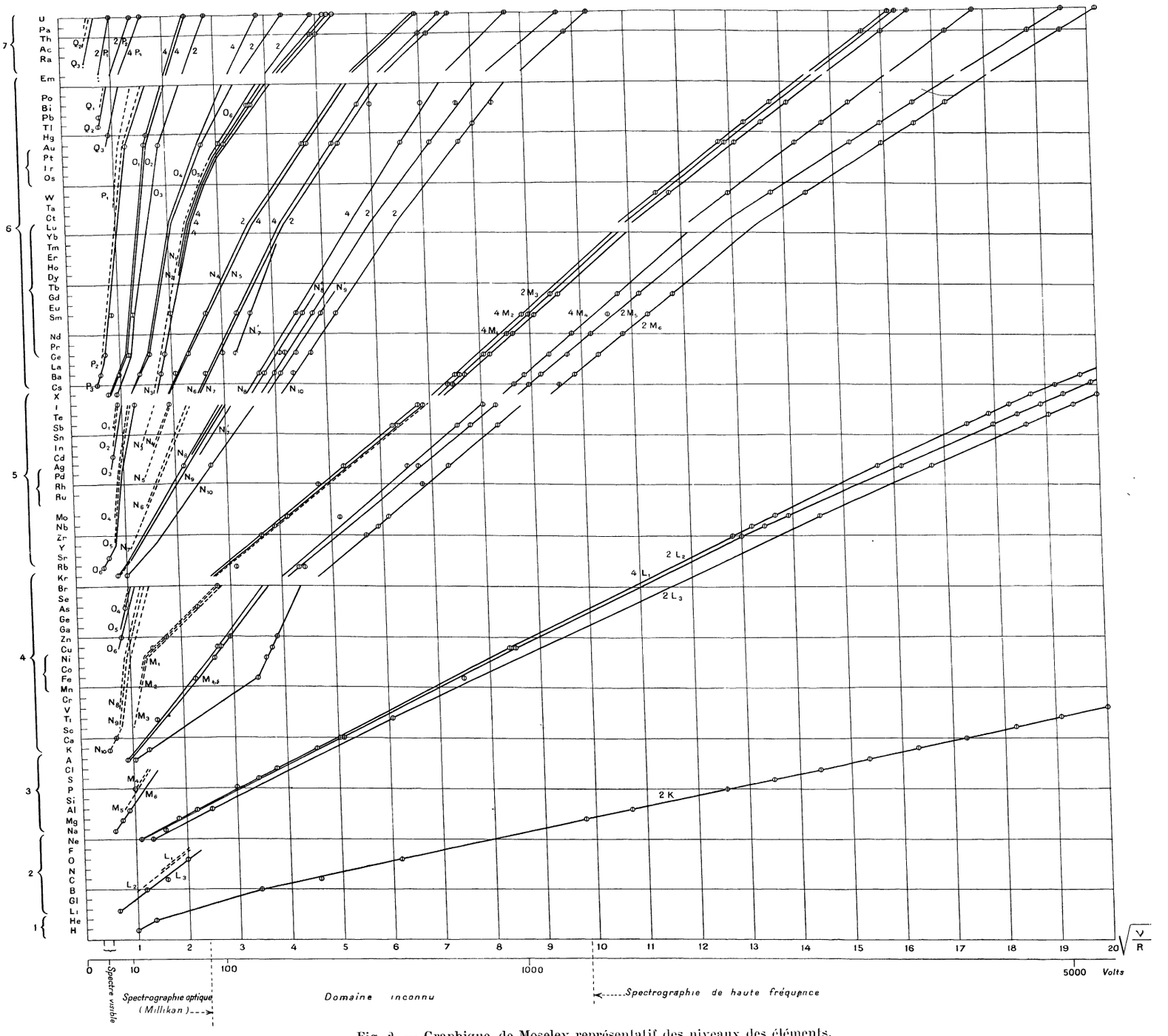

Fig. 2. — Graphique de Moseley représentatif des niveaux des éléments.
Les chiffres accompagnant chaque niveau indiquent le nombre d'orbites dont il est définitivement constitué.

Séries M. — Les séries M, découvertes par Siegbahn, ont été étudiées par W. Stenström, Karcher et, récemment, d'une façon détaillée, par E. Hjalmar (1). Peu de temps avant la publication de ce travail, nous avions présenté ([17A]), le tableau faisant l'objet de cette analyse et nos prévisions relatives aux séries M se sont trouvées complètement vérifiées par les observations de Hjalmar. De même que les séries L débutent, du côté des hautes fréquences, par une série L_3 du type K, les raies M commencent par une série M_6 suivie de deux autres M_5 et M_4 du type L_2L_1. En un mot, l'ensemble des séries M_6, M_5 et M_4 est tout-à-fait identique aux séries L. On voit que le terme de plus basse fréquence de M_6, qui répond à la formule $(3,s) - (n,p)$, où $n = 4, 5, 6$, a pu être dédoublé mais que les deux autres ne le sont pas encore. L'expérience sera plus difficile encore à réaliser que dans la série L_3. Le premier terme de la série nette M_5M_4 de formule $(3,p) - (n,s)$ où $n = 4, 5, 6, 7$, est connu jusqu'à l'osmium. Une seule composante du second a été mesurée pour U et Th. On voit aussi que la série diffuse $(3,p) - (n,d)$ où $n = 4$ et 5, est complètement analogue, comme structure et rapports d'intensité, à son homologue L_2L_1. En particulier, les raies δ, γ et ε furent parmi les premières trouvées dans les séries M. Le doublet dit « de Sommerfeld » se prend encore ici avec le satellite de basse fréquence de chaque composante de M_4.

Les séries M_3 M_2 M_1 sont seules particulières à la série M. Nous en trouvons d'abord une de formule $(3,d) - (n,p)$ où $n = 4, 5, 6$. Les composantes diffuses et faibles seront difficiles à résoudre. Hjalmar a cependant observé les trois raies figurées sur le tableau pour plusieurs éléments.

La série $(3,d) - (n,b)$, où $n = 4...$ est analogue à la série optique de Bergmann et caractéristique du groupe M. Elle est formée des composantes principales α_1 et β, la première ayant la même structure fine que $L_1\alpha_1$. Hjalmar a en outre observé, pour l'uranium seulement, une raie β_1''' qui pourrait cependant être la combinaison O_4M_1 et, pour les trois éléments Pb, Lu et Yb, une raie α' qui est peut-être une raie d'étincelle (comme γ', qui est trop voisine de γ pour pouvoir être son satellite N_5M_4).

Il est très remarquable de constater que les trois paires de raies α et β de Hjalmar vérifient exactement pour U la différence de fréquence existant entre les limites M_1 et M_3 mesurées par Stenström et non la différence M_1M_2. D'autre part, l'un de nous ayant mesuré avec précision la limite d'absorption L_1 de cet élément ($L_1 = 719,5$ X, le chiffre de Duane est trop grand) sur un cliché très dispersé montrant simultanément ses raies L_1, les raies $L\alpha_1$ et $L\alpha_2$ ont exactement vérifié les combinaisons M_2L_1 et M_3L_1 et non M_1L_1 qui correspondrait à la raie α_3. Ceci prouve une fois de plus la réalité de six niveaux M normaux (2).

Séries N. — Dolejsek (3) a annoncé récemment la détection de raies N dans les spectres de l'uranium et du thorium mais, cette étude ayant été reprise par Hjalmar (*loc. cit.*), il apparut que, sur les sept raies annoncées par Dolejsek, cinq étaient dues à des impuretés. Hjalmar, opérant sous une faible tension, réussit seulement à trouver cinq raies homologues pour ces deux éléments et celle de plus haute fréquence du bismuth.

Comme on le voit sur notre tableau, les six séries N de plus haute fréquence doivent présenter la structure des séries M, c'est-à-dire que nous devons y retrouver à la fois des séries du type K et L. Quelques raies appartenant à $N_{10}N_9$ et N_8 de U et de Th ont des longueurs d'onde assez courtes pour pouvoir être décelées par les procédés de l'analyse cristalline. Les combinaisons N_8O_2 et N_9O_6, ainsi que N_9O_3 et $N_{10}O_5$, sont simultanément vérifiées. Comme dans les séries M de l'uranium, la différence de fréquence trouvée par Hjalmar entre les niveaux O_4O_5 est beaucoup plus grande que celle mesurée par nous au moyen des deux composantes de γ_4. Les deux fortes raies O_3N_9 et O_2N_8 semblent bien être les composantes d'un doublet du type L_2L_1.

Les séries N de basse fréquence, de même que les raies des séries O, sont dans la région

(1) *C. R.*, t. **175** (nov. 1922), 878 et *Zeits. f. Phys.*, t. **15** (mai 1923), p. 65.

(2) L'accord est beaucoup moins satisfaisant pour les éléments voisins du platine pour lesquels les différences de fréquence, étant beaucoup plus faibles, ne sont pas connues avec précision.

(3) *Zeits. f. Phys.*, t. **10** (1922), p. 129.

comprise entre 12 Å et 200 Å encore inaccessible aux mesures spectrographiques. La série Q des éléments les plus lourds comprend l'ensemble de leurs raies optiques.

Exceptions. — Il n'existe que fort peu de raies, en dehors des « raies d'étincelle », échappant au principe de combinaison et ne trouvant pas place sur notre tableau.

Nous n'avons trouvé, dans les séries L des éléments U — Ba, qu'une faible raie β_{10}, pour le tungstène et le platine, résolue en un doublet pour l'or et l'antimoine, (ces dernières d'abord identifiées β_8 et β_9). Le doublet désigné par Coster sous le nom de $\beta_{11}\beta_{12}$, pour les éléments Sb — Nb, semble en être la suite. (Coster identifie à tort ce doublet avec notre $\beta_2''\beta_2'''$ pour les éléments Cs — W. Ses raies sont, en effet, pour l'argent, de plus courtes longueurs d'onde que la limite L_1).

Dans les séries M des éléments U, Th et Bi, Hjalmar a également suivi deux raies échappant au principe de combinaison. Ce sont là les seules exceptions actuellement connues.

TROISIÈME PARTIE

Nous n'avons jusqu'ici étudié que d'une manière qualitative le système complet des niveaux électroniques extranucléaires des éléments. Nous allons maintenant examiner de quelle manière ces niveaux apparaissent successivement à mesure que le nombre atomique augmente et quelles en sont les variations quantitatives, en traduisant celles-ci graphiquement suivant le mode de représentation dû à Moseley (voir fig. 2). Ce travail, commencé par l'un de nous ([15]A) et poursuivi par Bohr et Coster ([1]), peut être précisé par la connaissance du système spectral des rayons Röntgen que nous avons obtenue et l'appui des nouvelles données expérimentales. Nous ne reprendrons pas ici la description détaillée que nous en avons faite. Nous nous bornerons à discuter les différences qui existent entre le système proposé par Bohr et le nôtre et à signaler les améliorations apportées par les nouvelles mesures ([2]).

Nous admettrons tout d'abord, pour pouvoir interpréter plus aisément celles-ci, que tous les niveaux normaux coexistent dans le *même* atome et qu'ils sont constitués par autant d'orbites qu'il y a d'électrons. Il n'en résultera pas, cependant, qu'un niveau, une fois constitué, persistera avec une énergie croissante, dans tous les éléments plus lourds. Nous verrons, au contraire, qu'il se produit, en certains endroits de la table périodique, (pour les éléments Cu, Ag, Au, selon Bohr; pour les gaz rares, selon nous) des reconstructions assez importantes pour amener la disparition d'orbites préexistantes. Cependant, les niveaux fondamentaux profonds se retrouvent identiques, à l'énergie près, pour tous les éléments. Nous ne chercherons pas à expliquer les propriétés physiques et chimiques de ceux-ci au moyen de considérations seulement tirées de l'étude expérimentale des niveaux, ce qui pourrait paraître quelque peu ambitieux dans l'état actuel de nos connaissances. Nous utiliserons, au contraire, en les confrontant, toutes les données, d'où qu'elles viennent : de la table périodique, des spectres optiques ou de haute fréquence, des valences chimiques ou des propriétés magnétiques. Le résultat final sera assez cohérent pour que des rapports intimes puissent être constatés entre ces différentes catégories de phénomènes.

Nous basant sur le fait que le spectre optique de l'aluminium exige l'existence, dans l'atome normal, d'un niveau M_5 à 2 quanta azimutaux $(3, p)$, nous admettrons que les orbites de ce type débutent pour les éléments électro-positifs trivalents. Cette condition est d'ailleurs exigée par la répartition des électrons L entre les trois niveaux L_1, L_2 et L_3

([1]) *Zeits. f. Phys.*, t. **12** (1923), p. 342.

([2]) Nous avons porté sur ce graphique tous les potentiels d'ionisation *atomiques* connus; les limites des séries optiques et d'absorption de haute fréquence; les niveaux déduits de l'application du principe de combinaison dans les séries K et L des éléments et dans tous les cas où les limites d'absorption sont connues avec une précision suffisante, ce qui est rare. Il nous paraît illusoire de chercher à définir des niveaux de faible énergie lorsque les limites et les raies n'ont pas été obtenues sur les mêmes clichés. Des mesures comme celles de Cork [*Phys. Rev.*, t. **21** (mars 1923), p. 326], par exemple, sont inutilisables pour cet objet. On trouve aussi, dans des tableaux de fréquences de niveaux, en ν/R publiés par certains auteurs, des valeurs telles que : 0; 0,1; 0,3 etc., alors qu'elles ne peuvent, en réalité, être inférieures aux potentiels d'ionisation, lesquels ne sont jamais inférieurs à $\nu/R = 0,5$. Les faibles valeurs que nous avons observées sont en général beaucoup plus grandes que celles publiées par Coster.

qui vient d'être obtenue expérimentalement par l'un de nous ([25]A) ($4\,L_1$, $2\,L_2$, $2\,L_3$) à partir de mesures d'absorption. De même, nous devrons assister à l'apparition des orbites du type L_1, M_4, N_8, etc., pour les éléments électro-positifs pentavalents.

Les séries L des éléments de la seconde période de la table de Mendelejeff (Li — F) ont été étudiées au spectrographe par Millikan ([1]). Il n'existe plus, à vrai dire, aucune raie Röntgen ([2]) dans ces spectres qui sont purement optiques et beaucoup plus complexes que les séries L des atomes lourds, par suite du développement du spectre d'étincelle et de la multiplicité des orbites virtuelles possibles ([3]). La formation respective des groupes de niveaux $L_3\,L_2\,L_1$ et $M_6\,M_5\,M_4$ durant les deux petites périodes Li — Ne et Na — A s'achève, comme on le voit, par une discontinuité accusée par les deux gaz rares.

D'après une hypothèse bien connue de Ladenburg, les électrons correspondant à la croissance du nombre atomique s'ajouteraient, à partir du scandium, non plus sur un niveau superficiel, mais créeraient une nouvelle couche interne sous-jacente, couche complète à la fin du groupe du fer. C'est à cette couche que Ladenburg attribue le paramagnétisme et la couleur des ions. La théorie de Bohr admet un processus analogue. Les éléments Sc — Ni n'auraient donc que deux électrons « superficiels » responsables de leur bivalence.

Cette hypothèse nous paraît cependant incompatible avec les données de l'expérience : Le groupe des niveaux sous-jacents en question ne peut tout d'abord être que $M_1\,M_2\,M_3$. Or, il nous paraît impossible de ne pas faire débuter le niveau N_9 au scandium, par suite de l'existence de $K\gamma$ pour cet élément. Nous pensons aussi que M_3 débute au scandium, mais nous admettons seulement que deux électrons (L_1), extraits du groupe $M_6\,M_5\,M_4$ (8 électrons), le garnissent provisoirement, M_2 et M_3 ne se constituant, chacun avec deux orbites, que dans le groupe du fer, pour les éléments Mn, Fe et Co, Ni. Les corpuscules additionnels s'ajouteraient donc, comme dans la période précédente, sur les niveaux N_9 et N_8 jusqu'au chrôme.

L'existence des niveaux N_8 et N_9 est en effet liée à celle du doublet $K\gamma$. Hjalmar ([4]) croit avoir suivi cette raie jusqu'au soufre. Cependant, à en juger d'après les courbes photométriques publiées par cet auteur, les raies γ du soufre et du chlore seraient presque aussi intenses que β, fait très anormal. Il n'est malheureusement pas possible de comparer les fréquences de ces raies avec celles des limites K (mesurées par Fricke) dans cette région, par suite de l'insuffisante précision des mesures d'absorption, mais Hjalmar a relevé les différences de fréquence $\gamma - \beta$ et a trouvé que l'écart, très faible pour S et K, encore faible pour Ca, ne prenait sa valeur normale que pour le scandium. Nous devons en conclure que γ n'apparaît réellement pas au-dessous de cet élément. Il s'agit, pour Ca et K, d'un satellite de β, du type β'', et, pour P et S, d'une nouvelle structure de β_1, les électrons $M_4\,M_5$ étant devenus des corpuscules de valence.

Il semble en être de même pour $K\beta_1$ qui aurait été suivie par Hjalmar ([5]) jusqu'au sodium alors que son niveau originel ne doit débuter, d'après les informations que nous donnent les spectres optiques, qu'à l'aluminium. Déjà pour le phosphore, cette raie change d'aspect, devient large et diffuse. Il n'est toujours pas possible de la comparer aux limites K de Fricke, la différence de fréquence donnant des valeurs de l'ordre de $\frac{\nu}{R} = 0{,}1$ alors que la valeur probable du niveau M_5 serait, pour l'aluminium, peu inférieure à $\frac{\nu}{R} = 0{,}8$, limite M_6 des séries M ultraviolettes observées par Millikan. L'intensité de β_1 s'accroît aussi beaucoup durant cette période par suite de l'addition des électrons sur les niveaux M_5 et M_4.

(1) *Astroph. Journ.*, t. **52** (1920), p. 47.

(2) Si nous définissons une telle raie comme une transition ayant lieu entre niveaux normalement garnis d'électrons.

(3) La limite ultra-violette du spectre du glucinium, trouvée par Millikan égale à 2 175 Å, doit être en réalité beaucoup plus courte, car le potentiel d'ionisation (L_3) de cet élément ne saurait être inférieur à celui du magnésium (7,6 volts, soit 1 625 Å).

(4) *Zeits. f. Phys.*, t. **7** (1921), p. 341.

(5) *Phil. Mag.*, t. **41** (avril 1921), p. 675.

Notre hypothèse, tout en satisfaisant aux exigences de la valence (les métaux ferreux, Cr — Ni, ont 6 électrons N de faible énergie, d'où leur hexavalence maximum), rend compte de l'existence de la raie $K\gamma$ (composante γ_2) pour tous les éléments plus lourds que le scandium. Elle est aussi d'accord avec l'apparition du paramagnétisme des ions (et de leur coloration) dans cette période.

Kossel (1) avait déjà montré que le moment magnétique des ions de quelques éléments ferreux ne semblait dépendre que du nombre des corpuscules extra-nucléaires résiduels. B. Cabrera (2) a généralisé ce résultat et l'a interprété en admettant que la couche M était complète avec 8 électrons pour ces éléments et que les corpuscules additionnels responsables de l'apparition du paramagnétisme, constituaient, entre le titane et le cuivre, une couche N_1, sous-jacente aux électrons de valence et par conséquent externe dans les ions. L'un de nous ([22]A) a cherché à interpréter ce classement à partir de notre système et est arrivé à cette conclusion que la manifestation du paramagnétisme serait dûe à la combinaison de défauts de symétrie accusés par les groupes : électrons de valence $N_8 N_9 N_{10}$ demeurant dans les ions et électrons sous-jacents $M_1 M_2 M_3$ (3).

Si enfin, selon la théorie de Bohr, la couche M se complétait au cuivre, l'électron de valence de ce métal occuperait son orbite 4_1 (notre niveau N_{10}) et la raie $K\gamma$ devrait disparaître pour cet élément, ce que ne montre pas l'expérience. Cette raie n'indique pas davantage de discontinuités dans ses variations d'intensité.

Ces considérations, relatives à l'édification de la première longue période A-Br, demeurent valables pour la seconde, Kr-I, qui lui est en tous points semblable. Un réarrangement profond a lieu pour le krypton, traduit par une discontinuité sur notre graphique. Pour ce gaz, les 6 électrons sous-jacents ($N_{10}N_9N_8$) se fondent dans la couche M qui devient complète avec 18 corpuscules, tandis que les 7 électrons superficiels du brôme ($O_6O_5O_4$) deviennent les 8 électrons superficiels ($N_{10}N_9N_8$) du krypton. Comme dans la période précédente, nous assistons au développement progressif d'un nouveau groupe externe $O_6O_5O_4$ et d'un groupe sous-jacent $N_7N_6N_5$ qui représente le deuxième stade de la couche N. Mais ici, le spectre Röntgen nous apporte de précieux renseignements qui nous manquaient dans la période précédente.

Notre système exige l'apparition simultanée des raies $L\gamma_4$, $L\gamma_1$ et $L\beta_2$ pour l'yttrium (4). Or, Coster (5) a effectivement suivi ces raies : la première jusqu'à l'indium (et peut-être même le palladium : $\gamma_4 = 3450$ X et le rhodium : $\gamma_4 = 3651$ X) et les deux autres jusqu'au zirconium. La théorie de Bohr (Cf. Coster, p. 1102) prévoit seulement $L\gamma_4$ (son orbite 5_2) à partir de l'indium et les deux autres (4_2 et 4_3) pour l'yttrium également. Le paramagnétisme se manifeste aussi dans cette période, quoique beaucoup moins accentué que dans le groupe du fer, par suite des nombres atomiques plus élevés.

Nous avons, dans le cas de l'argent, cherché à démontrer expérimentalement la justesse de notre système. Selon Bohr, l'électron de valence de cet élément gravite sur son orbite 5_1 (notre O_6) tandis que c'est, pour nous, un électron P_3. Nous devons avoir, en outre, 3 niveaux $O_6O_5O_4$ composés de 6 orbites. La raie $K\delta$ doit donc exister pour cet élément. Or, utilisant une dispersion considérable (les raies $K\beta_1$ et $K\beta_2$ étaient distantes de plus d'un millimètre), l'un de nous a vu apparaitre, à la suite d'une pose de 15 heures mettant en jeu une puissance d'un kilowatt, une très faible raie pénétrante dans l'intervalle : limite K — raie $K\gamma$ qui correspondrait à la raie $K\delta$ (6).

L'apparition des orbites diquantiques (termes p du tableau I), pour les éléments électropositifs trivalents, semble donc s'accompagner de la subdivision des niveaux plus profonds

(1) *Ann. der Phys.*, t. **49** (1916), p. 260.

(2) *Journ. de Phys.*, t. **6** (déc. 1922), p. 443.

(3) L'électron de valence du cuivre occupera une orbite O_3 (3, s) et non la première orbite du deuxième groupe N, c'est-à-dire N_7 (4, d), comme le montre le spectre optique de cet élément. La même remarque est applicable à ses homologues supérieurs Ag et Au.

(4) De très faibles raies $L\gamma$, et β_2 pourraient apparaître provisoirement pour les éléments Ga — Br.

(5) *Phil. Mag.*, t. **43** (1922), p. 1070.

(6) Les valeurs numériques sont, en posant $\lambda K = 484{,}2$ X (Overn), $\delta = 484{,}8$; $\gamma = 485{,}4$; $\beta_1 = 495{,}4$; $\beta_2 = 496{,}1$ X.

tant que ceux-ci n'ont pas atteint leur stade de développement ultime. Cet état serait de nouveau atteint avec l'indium et se développerait jusqu'à l'iode. Nous aurions déjà 6 niveaux O et 10 niveaux N pour cet élément. Plusieurs faits expérimentaux sont à l'appui de cette thèse :

1° L'un de nous ([21]A) a pu suivre les raies γ_2 et β_5, à travers le groupe des terres rares, jusqu'au baryum, ce qui exige l'existence des niveaux O_2 et O_1 pour le xénon. Contrairement aux gaz rares précédents, cet élément aurait ses huit électrons « superficiels » répartis sur cinq types d'orbites au moins.

2° Les hauts potentiels d'ionisation observés par Mohler et Foote pour l'iode atomique (10,5 ; 21 et 52 volts) semblent s'identifier respectivement avec ses niveaux $O_{1,2}$, $O_{4,5}$ et $N_{4,5}$.

3° La structure particulière observée par l'un de nous ([9]A) pour les raies γ_3 et γ_7 de l'antimoine, retrouvée pour le baryum et les éléments du groupe cérique, montre déjà un dédoublement des niveaux N_8 et N_9, ce qui porterait à huit le nombre des niveaux N dans cette région ([1]).

Comme on le voit sur notre tableau, l'étude des séries L ne peut renseigner que sur l'existence des 8 niveaux N normaux de plus haute fréquence. Or les niveaux N_3 et N_4 ayant été suivis jusqu'au baryum, nous avons sûrement pour le xénon 10 niveaux N, par suite de l'existence de N_7 et N_8. (N_1 et N_2, décelés par les raies M, n'apparaitront que dans le groupe des terres rares). Les électrons de valence des éléments de la grande période Cs-Em gravitent donc sur des orbites P.

Tous ces résultats sont assez éloignés des prévisions de Bohr d'après lesquelles le groupe d'orbites 4_4 (nos niveaux $N_1 - N_4$) n'apparait que pour les terres rares. Les choses sont en réalité beaucoup plus complexes, comme le montre l'étude comparée du paramagnétisme et des raies M dans ce groupe.

Nous avons montré depuis longtemps ([6]A), par des mesures effectuées sur le graphique des niveaux, que les terres rares ne pouvaient comprendre plus de 14 éléments. Nous basant sur la tétravalence marquée du cérium, qui semble en faire l'homologue supérieur du zirconium, c'est-à-dire un élément « normal » à 4 électrons superficiels, nous avions admis que ces 14 éléments possédaient également tous 4 électrons superficiels, bien que chimiquement trivalents. Ils formaient donc la famille :

Pr, Nd, 61, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ct.

La découverte récente par Bohr, Coster et Hevesy de la présence constante du celtium dans les minéraux zirconifères semble, au contraire, faire de cet élément le véritable homologue du zirconium en l'éloignant des terres rares et nous devons aujourd'hui admettre que le groupe des 14 terres rares débute au cérium. Les courbes des moments magnétiques dans ce groupe et l'apparition des deux raies caractéristiques γ_1' et β_{14} ([2]) sont également en faveur de cette conclusion. Mais il reste à expliquer comment le cérium, avec trois électrons superficiels et un quatrième très profond, peut présenter une tétravalence aussi accentuée. Selon une suggestion que nous devons à P. Auger, il existerait deux formes atomiques de cet élément : l'une normale correspondant au cérium-terre rare avec un électron sur le niveau caractéristique du groupe et trois corpuscules superficiels ; l'autre, anormale, dépourvue de l'électron interne, lequel aurait, pour quelque raison d'instabilité intérieure, émigré à la périphérie. Cette forme serait encore homologue du zirconium. Il est à remarquer que le passage de l'état cérique à l'état céreux devrait s'accompagner d'une émission de rayons Röntgen qui seraient des rayons N de basse fréquence. Ce serait là le seul exemple d'une réaction chimique émettant des rayons X. Il est probable que le cérium existe au foyer anticathodique sur sa forme « terre rare » la plus stable, mais les satellites γ_1' et β_{14} devraient — si cette

([1]) Les raies γ_3 et γ_7 présentent alors un faible satellite de plus grande longueur d'onde. γ_7 devient faible alors que γ_3 ne change pas. Coster a cru assister à la disparition de γ_3 et à l'apparition d'une nouvelle raie (qu'il désigne par γ_{10}). En réalité, le doublet régulier $\gamma_3\gamma_7$ demeure. Il se produit quelque chose d'analogue pour les raies β_3 et β_4, homologues des précédentes, pour les éléments du groupe du palladium (Coster), β_4 devenant faible. Pour Sb ces raies ont encore leurs intensités normales.

([2]) Coster. *Phil. Mag.*, t. **44** (1922), p. 546 ; A. Dauvillier. *C. R.*, t. **176** (1923), p. 1381.

hypothèse est exacte — disparaître dans le spectre L d'ions cériques excité par *fluorescence*. L'un de nous a tenté cette expérience, mais, jusqu'ici, il n'a pu obtenir un résultat positif. La fluorescence L est beaucoup plus faible que la fluorescence K, si aisée à étudier au spectrographe, par suite de l'importance plus grande des bandes d'absorption M par rapport aux bandes L qui font que les rayons fluorescents sont plus fortement absorbés dans le radiateur. De plus, les satellites sont très faibles, très voisins de raies intenses (voir fig. 3, Pl. I, qui montre les raies β_{13} et β_{14} du samarium), ce qui exige une dispersion considérable.

Le paramagnétisme des terres rares se manifeste, comme on le sait, par l'apparition de deux courbes symétriques de moments en fonction du nombre atomique, tout à fait comparables à celle des métaux ferreux et empiétant l'une sur l'autre. La première, à maximum peu élevé (18 magnétons), débute au cérium et se termine à l'europium. La seconde part du samarium et aboutit au lutécium en passant par un maximum beaucoup plus accentué (52 magnétons). Les ions étant invariablement trivalents dans cette famille, nous assistons là à un pur effet de dissymétrie interne, montrant que l'édification définitive des niveaux N s'effectue en deux étapes. Nous avons rapporté l'existence des satellites γ_1' et β_{14} qui forment un doublet L_1L_2 au dédoublement, débutant au cérium, du niveau normal N_7. Ces satellites croissent rapidement en intensité dans le groupe cérique jusqu'au samarium et semblent dénoter l'addition des électrons sur N_7' d'où la dissymétrie accusée par la première courbe des moments. D'autre part, les niveaux N_8' et N_9' disparaissent vers le gadolinium et cette disparition semble coïncider avec l'apparition de N_1 et N_2, Hjalmar ayant signalé que la raie $M\alpha$ devenait juste visible pour le dysprosium. Cette raie se renforce dans le groupe ytterbique, semblant montrer que les électrons s'ajoutent, cette fois, sur les niveaux N de basse fréquence en produisant la deuxième courbe des moments. Le niveau N'_7 disparaît vers la fin du groupe et ses électrons paraissent se reporter sur N_6, $M\gamma$ devenant soudainement forte, d'après Hjalmar, pour le lutécium. Le nombre des orbites appartenant à chacun des niveaux N pourrait finalement, pour cet élément, être représenté comme il suit :

N_{10}	N_9 N_8	N_7 N_6 N_5	N_4 N_3 N_2 N_1
2	2 4	2 4 4	2 4 4 4

Bien entendu, il ne faut voir en ce schéma qu'un premier essai d'interprétation de l'édification des niveaux N. De nombreuses recherches expérimentales seront nécessaires pour élucider ce difficile problème.

Presque aussitôt après l'achèvement des orbites N, nous assistons au complément partiel des niveaux O (1). O_2 et O_3 acquièrent, comme nous l'avons montré ($^6\lambda$), 4 électrons entre le tungstène et l'or, d'où le renforcement graduel et considérable des raies γ_2 et β_5, que l'on constate dans le groupe du platine. Les 6 électrons P (Cs, Ba, La, Ct, Ta et W) s'ajoutent enfin, pour l'émanation, aux 12 électrons O préexistants pour constituer la couche O définitive à 18 électrons.

Les séries L des éléments lourds présentent enfin une simplicité montrant que la subdivision des niveaux ne se poursuit pas davantage. Les plus faibles raies observées (telles que *s* et *t*) sont environ dix mille fois plus faibles que $L\alpha_1$. Si, conformément à la théorie de Bohr, la couche P, par exemple, acquerait pour l'actinium un nouveau groupe d'orbites 6_3 (qui correspondraient à notre terme 3,*d*) les spectres du thorium et de l'uranium devraient montrer des raies de plus haute fréquence que $\gamma'_2\beta'_5$ et *plus fortes que ces dernières*. Ces raies manquent sur les clichés à grande dispersion obtenus par l'un de nous. Nous devons plutôt en conclure que la table périodique s'achève réellement à l'uranium et que l'élément 93, qui correspondrait à une addition interne, ne peut exister, non à cause d'une charge positive incompatible avec la stabilité d'un noyau, mais par suite de l'achèvement symétrique du système électronique extra-nucléaire pour tous les éléments de la dernière petite période 87-U.

Manuscrit reçu le 1er décembre 1923.

(1) Les niveaux $N_{1,2,3}$ et O_6 ne se croisent pas, contrairement à ce que nous avions tout d'abord supposé. Ils sont presque confondus au-dessous de l'osmium si bien que les doublets $\gamma_5\beta_7$ et $\gamma_{11}\beta_7$ sont deux à deux inséparables pour les éléments plus légers.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

([1]A) A. Dauvillier. Sur la structure électronique et la classification des éléments. *Revue Générale de l'Electricité*, t. **8** (décembre 1920), p. 787-795.

([2]A) A. Dauvillier. Sur la structure de la série L. *C. R.*, t. **172** (avril 1921), p 1915.

([3]A) A. Dauvillier. Sur les séries L de l'uranium et le principe de combinaison dans les spectres de rayons X. *C. R.*, t. **172** (mai 1921), p. 350.

([4]A) L. de Broglie et A. Dauvillier. Sur la structure électronique des atomes lourds. *C. R*, t. **172** (juin 1921), p. 1650.

([5]A) A. Dauvillier. Sur le principe de combinaison et les raies d'absorption dans le spectre de rayons X. *C. R.*, t. **173** (juillet 1921), p. 35.

([6]A) A. Dauvillier et L. de Broglie. Sur la distribution des électrons dans les atomes lourds. *C. R.*, t. **173** (juillet 1921), p. 137.

([7]A) A. Dauvillier. Contribution à l'étude de la structure électronique des atomes lourds et de leurs lignes spectrales. *C. R.*, t. **173** (octobre 1921), p. 647.

([8]A) A. Dauvillier. Analyse de la structure atomique. *C. R.*, t. **173** (novembre 1921), p. 1077.

([9]A) A. Dauvillier. Contribution à l'étude de la structure des éléments de nombre atomique moyen *C. R.*, t. **173** (décembre 1921), p. 1458.

([10]A) A. Dauvillier. Sur la table périodique des éléments et leurs lignes spectrales. *Bull. Soc. Chimie Phys.* (8 février 1922).

([11]A) Sur la complexité de la série K des éléments légers et son interprétation théorique. *C. R.*, t. **174** (février 1922), p. 443.

([12]A) A. Dauvillier. Sur les séries L du lutécium et de l'ytterbium et sur l'identification du celtium avec l'élément de nombre atomique 72. *C. R.*, t. **174** (mai 1922), p. 1347.

([13]A) A. Dauvillier. Sur la mesure précise des niveaux d'énergie de l'atome de baryum et sur l'apparition du spectre L d'ionisation. *C. R.*, t. **174** (juin 1922), p. 1543.

([14]A) M. de Broglie et A. Dauvillier. Sur un nouveau phénomène d'absorption observé dans le domaine des rayons X. *C. R.*, t. **174** (juin 1922), p. 1546.

([15]A) A. Dauvillier. Analyse de la structure électronique des éléments. *Journal de Physique et le Radium*, t. **3** (mai 1922), 154-177 et (juillet 1922), p. 221-251.

([16]A) L. de Broglie et A. Dauvillier. Sur le système spectral des rayons Rontgen. *C. R.*, t. **17**, (octobre 1922), p. 584.

([17]A) L. de Broglie et A. Dauvillier. Sur les analogies de structure entre les séries optiques et les séries de Rontgen. *C. R.*, t. **175** (octobre 1922), p. 755.

([18]A) A. Dauvillier et L. de Broglie. Remarques sur le travail de M. E. Hjalmar concernant la série M des éléments. *C. R.*, t. **175** (décembre 1922), p. 1198.

([19]A) A. Dauvillier Sur le spectre de haute fréquence du celtium. *C. R.*, t. **176** (mars 1923), p. 676.

([20]A) P. Auger et A. Dauvillier. Sur l'existence de nouvelles lignes, dont un doublet de Sommerfeld, exclues par le principe de sélection, dans les séries L des éléments lourds. *C. R.*, t. **176** (avril 1923), p. 1297

([21]A) A. Dauvillier. Recherches spectrographiques de haute fréquence dans le groupe des terres rares *C. R.*, t. **176** (mai 1923), p. 1381.

([22]A) A. Dauvillier. Sur le paramagnétisme et la structure de l'atome. *C. R.*, t. **176** (juin 1923), p. 1802.

([23]A) A. Lepape et A. Dauvillier. Sur la structure fine des limites d'absorption de haute fréquence. Limites L du xénon. *C. R.*, t. **177** (juillet 1923), p. 34.

([24]A) A. Dauvillier. Une vérification expérimentale de la théorie des spectres de rayons Röntgen dûs à une ionisation atomique multiple. *C. R.*, t. **177** (juillet 1923). p. 167.

([25]A) A. Dauvillier. Sur la distribution des électrons entre les niveaux L des éléments. *C. R.*, t. **179** (janvier 1924), 476. (Note ajoutée à la correction.)