



LUND UNIVERSITY

Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques

Rydberg, Johannes Robert

1890

Document Version:
Förlagets sluttgiltiga version

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):
Rydberg, J. R. (1890). *Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques*. (Kungliga vetenskapsakademiens handlingar; Vol. 23, No. 11). Kungliga Vetenskapsakademien.

Total number of authors:
1

Creative Commons License:
Ospecifcerad

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00

KONGL. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIENS HANDLINGAR. Bandet 23. N:o 11.

RECHERCHES

SUR

LA CONSTITUTION DES SPECTRES D'ÉMISSION
DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

PAR

J. R. RYDBERG.

AVEC QUATRE PLANCHES.

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ACADEMIE ROYALE DES SCIENCES DE SUÈDE LE 13 NOVEMBRE 1889.

STOCKHOLM, 1890.

KONGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER.

Page 2 is blank

CHAPITRE I.

Introduction.

1. **Historique.** Il n'a point manqué d'essais d'ordonner le chaos des données numériques dont l'analyse spectrale, depuis plus de trente années, a enrichi la science. Parmi les savants qui se sont occupés un peu plus en détail des recherches spectroscopiques, il y en a peu qui n'aient cru découvrir dans des régularités plus ou moins réelles, trouvées par hasard, un guide pour arriver à des relations entre des raies ou des spectres. Mais malgré cela, si l'on excepte la formule de M. BALMER pour le spectre de l'hydrogène, il faut avouer que le problème de la constitution des spectres lumineux reste encore sans solution, et que la plupart des essais qu'on a faits de comparer ou de calculer les spectres des éléments, ont été exécutés de façon à jeter le discrédit sur tous les travaux de ce genre et d'en exagérer les difficultés, tant leurs auteurs ont lâché la bride à leur fantaisie dans la construction de leurs hypothèses. Pour comprendre un résultat si peu satisfaisant, on doit se souvenir que ce sont les déterminations des valeurs numériques des longueurs d'onde qui ont excité le plus grand intérêt à cause de leur importance pour la chimie et l'astrophysique. En s'arrêtant exclusivement à cette application pratique, on est même allé jusqu'à regarder l'analyse spectrale comme une méthode spéciale de la chimie analytique, en oubliant complètement qu'aucun des phénomènes physiques ne nous conduit si près des limites extrêmes de la nature que les spectres lumineux, lesquels nous permettent d'étudier directement les mouvements propres des atomes. On a donc consacré un travail immense à l'accumulation de mesures numériques, tandis qu'on n'a guère qu'en passant apporté un peu d'attention aux conséquences qu'on pourrait tirer de ces nombres en les ordonnant et en les comparant.

Il paraît que M. MITSCHERLICH s'est occupé le premier des études comparatives des spectres¹. Bien qu'il n'ait pas exécuté des mesures de longueurs d'onde et qu'il se serve d'une échelle arbitraire, il a cherché à établir des lois pour la position relative des raies spectrales dans des combinaisons analogues en examinant principalement les sels haloïdes des métaux alcalins-terreux. Mais il va sans dire qu'il n'est pas possible de déduire des lois où entrent les distances des raies spectrales, de mesures à une échelle arbitraire dont la valeur varie avec la position des raies et avec le spectroscope. Ainsi les lois trouvées

¹ Pogg. Ann., 121, pag. 459—488 (1864).

de cette manière ne s'appliquent qu'à des spectroscopes d'une construction spéciale. Au moyen des spectres observés de $CaCl_2$, $CaBr_2$, et $SrCl_2$, $SrBr_2$ M. MITSCHERLICH a cru pouvoir calculer les spectres de CaJ_2 et SrJ_2 , et il les a dessinés dans ses planches avec les autres. Il en est résulté que ces spectres qu'on n'a jamais observés, ont été réduits en longueurs d'onde et insérés dans les »Wave-length Tables of the spectra of Elements» dans le »Report of British Association, 1885, 1886.»

Autant que je connais, M. MASCART est le premier qui ait publié¹ un fait réel et important dans ce domaine, quand il a appelé l'attention sur les raies doubles de Na et les raies triples de Mg , lesquelles il regarde comme probablement correspondantes à des vibrations harmoniques des molécules. A propos de cette remarque de M. MASCART, M. LECOQ DE BOISBAUDRAN peu de temps après présenta à l'Académie Française des Sciences ses recherches sur la constitution des spectres lumineux², recherches auxquelles il se vouait depuis longtemps. Le but de cette publication a été de proposer une théorie sur l'origine des raies spectrales, achevée du moins dans les principes. Je suis cependant bien éloigné de vouloir soumettre cette théorie à une critique minutieuse, d'autant plus que j'ai l'intention de m'en tenir moi-même exclusivement aux valeurs observées et aux conséquences qu'on en peut tirer, sans m'abîmer dans des hypothèses qu'on ne peut prouver. En effet il faut avouer que M. LECOQ, avec tous ses mérites incontestables de l'analyse spectrale, a été peu heureux dans cette théorie, et que le monde fantastique d'atomes qu'il a créé pour expliquer l'origine des vibrations diverses, n'a pour appui que le nom de son auteur. D'un autre côté il est sans contredit le premier qui ait vu quelque rapport entre les spectres différents, car en examinant la planche de MM. KIRCHHOFF et BUNSEN sur les spectres des métaux alcalins, il a trouvé cette relation, comme nous le verrons plus tard, parfaitement exacte:

»Les raies spectrales des métaux alcalins (et alcalino-terreux), classés par leurs réfrangibilités, sont placées, comme les propriétés chimiques, suivant l'ordre des poids atomiques.»

Et plus loin il dit:

»Le spectre de rubidium paraît donc analogue à celui du potassium, étant seulement transporté, comme tout d'une pièce, vers le rouge.»

Ces propositions ont été énoncées dans un exposé de recherches antérieures qu'il a adressé, déjà en 1865, à l'Académie Française des Sciences, en pli cacheté. Plus tard³ M. LECOQ a encore accentué cette analogie, spécialement entre les spectres de K , Rb et Cs . Au contraire, il n'a pas fait mention des deux autres métaux alcalins, Li et Na .

Il paraît que M. LECOQ a depuis étendu encore ses recherches comparatives sur les spectres, d'après ce qu'on peut conclure d'une application des correspondances réelles ou supposées pour calculer par interpolation les poids atomiques de Ga et Gm .⁴ Bien que les valeurs des poids atomiques qu'il a obtenues s'accordent très bien avec celles qu'on

¹ C. R., 69, pag. 337 (1869).

² C. R., 69, pag. 445—451, 606—615, 657—664, 694—700 (1869).

³ C. R., 70, pag. 144—146, 974—977 (1870).

⁴ C. R., 102, pag. 1291—1295 (1886).

trouve par analyse chimique, il est facile de montrer l'inexactitude de ce calcul dont les résultats ne sont exacts que par hasard. La règle d'après laquelle se fait l'interpolation dont il s'agit, s'exprime de la manière suivante: »Dans les diverses familles naturelles, la variation de l'accroissement des poids atomiques est proportionnelle à la variation de l'accroissement des longueurs d'ondes des raies (ou groupes des raies) homologues, prises dans ce que j'ai appelé le troisième harmonique des spectres». Pour examiner cette règle de plus près, nous la rendrons par une formule algébrique. Soient P_1 , P_2 , P_3 les poids atomiques d'une famille naturelle d'éléments, P'_1 , P'_2 , P'_3 ceux d'une autre famille, λ_1 , λ_2 , λ_3 les longueurs d'onde des raies homologues des spectres de la première famille, λ'_1 , λ'_2 , λ'_3 les longueurs d'onde des raies correspondantes de l'autre. Alors on obtient, d'après la règle énoncée plus haut, si l'on écrit la formule conformément aux calculs exécutés dans le mémoire cité:

$$\frac{(\lambda_3 - \lambda_2) - (\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1} : \frac{(P_3 - P_2) - (P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} = \frac{(\lambda'_3 - \lambda'_2) - (\lambda'_2 - \lambda'_1)}{\lambda'_2 - \lambda'_1} : \frac{(P'_3 - P'_2) - (P'_2 - P'_1)}{P'_2 - P'_1}.$$

Ainsi, k étant le facteur de proportionnalité,

$$k = \frac{(\lambda_3 - 2\lambda_2 + \lambda_1)(P_2 - P_1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(P_3 - 2P_2 + P_1)},$$

nombre dont la valeur doit être la même pour toutes les familles naturelles des éléments. Cependant une évaluation de k pour les familles différentes montre suffisamment que ce n'est nullement le cas. Il faut seulement passer à la famille qui précède immédiatement les deux, *Al*, *Ga*, *In* et *Si*, *Gm*, *Sn*, qui entrent dans le calcul de M. LECOQ, c'est-à-dire à la famille *Mg*, *Zn*, *Cd*, pour nous en convaincre parfaitement. En effet il n'est point douteux quelles raies dans les spectres de ces éléments se correspondent entre elles ou sont homologues à celles dont s'est servi M. LECOQ dans son calcul. Je montrerai plus loin que ces raies ont les longueurs d'ondes resp. 5183, 4809,7, 5085 (d'après les déterminations de M. THALÉN). Voici donc les nombres dont nous aurons besoin pour notre calcul:

	P	λ		P	λ
Mg.....	24,3	5183,0		Al.....	27,0
Zn.....	65,1	4809,7		Ga.....	69,9
Cd.....	111,7	5085,0		In.....	113,7

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ces chiffres pour reconnaître l'imperfection de la méthode d'interpolation en question, la valeur de λ de *Mg* dépassant considérablement les nombres correspondants de *Zn* et *Cd* au lieu d'y être inférieure. En calculant les valeurs de k , on trouve pour la première famille $k = -12,22$, pour la seconde $k = +29,76$. Donc on n'obtient pas seulement des valeurs numériques parfaitement différentes, mais encore de signes contraires, ce qui prouve à l'évidence la justesse de nos remarques. D'un autre côté, il faut reconnaître les mérites de M. LECOQ pour ce qui concerne la comparaison des spectres, quand on voit les raies de la famille de *Al* qu'il rapporte comme homologues, se correspondre réellement. D'ailleurs c'est à lui que revient l'honneur d'avoir reconnu le premier l'importance de ces recherches pour la connaissance de la constitution moléculaire des corps.

Quant aux études comparatives de M. CIAMICIAN¹ sur les spectres lumineux, il est à regretter qu'il n'ait pas attaché plus d'importance à la partie purement expérimentale et qu'il n'ait pas essayé de donner une forme plus propre aux riches matériaux qu'il a rassemblés, en les réduisant en longueurs d'onde. Car les analogies qu'il a cru trouver entre les spectres des éléments d'un même groupe naturel ne sont que des chimères, à l'exception de quelques-unes qu'avaient déjà reconnues M. LECOQ ou M. MITSCHERLICH. Il y a sans doute des analogies entre les spectres différents jusque dans les moindres détails, mais elles ne sont pas du genre que semble supposer M. CIAMICIAN. Je ne crois pas nécessaire d'entrer dans une critique détaillée, M. CIAMICIAN ne donnant point de raison pour ses assertions. Du reste, après avoir reconnu les principes de la constitution des spectres, nous aurons assez de renseignements sur ces questions.

Bien que les travaux de M. LOCKYER n'aient pas eu le même but que ce mémoire, ce savant n'entrant pas dans des détails sur la constitution des spectres ou sur la correspondance des raies spéciales, il y a entre ses recherches et celles qui suivent un rapport trop intime pour que je les passe sous silence. Aussi de tous les travaux de ce genre se sont-ils attiré le plus d'attention. Toute la théorie de M. LOCKYER² repose sur l'idée fondamentale que chaque substance possède un spectre déterminé qui ne change point, tant que la substance reste la même au point de vue chimique. Par cette raison, l'apparition ou la disparition dans certains cas d'un groupe de raies spectrales suffit pour qu'il regarde ces raies comme appartenantes à un corps spécial et la substance primitive comme composée. De certains phénomènes qu'il a rencontrés dans le cours de ses recherches étendues, il a donc cru pouvoir conclure que les éléments chimiques ne sont pas simples et qu'on les trouve dissociés partiellement dans le soleil. On sait que M. LOCKYER appuie son hypothèse principalement sur deux raisons: l'occurrence des raies qu'il appelle basiques et la variation des spectres de certaines substances (*Na*, *K*), quand elles sont distillées dans le vide. Le premier argument a déjà perdu toute sa force, depuis qu'on a prouvé, à l'aide d'instruments plus puissants, que les raies basiques ne sont point en général des raies simples, communes à plusieurs éléments, mais des raies doubles dont les composants, qui appartiennent à des éléments différents, ont des longueurs d'onde très rapprochées. Quant à l'autre argument, la suite nous apprendra qu'il n'a pas plus de poids que le premier. Nous verrons, par exemple, que les raies qui déterminent la couleur de la vapeur de *Na* dans des circonstances différentes, appartiennent comme harmoniques, ou à la même série de vibrations ou à des séries qui sont inséparables l'une de l'autre.

Parmi les contributions spéciales à la connaissance de la constitution des spectres, l'observation de M. HARTLEY³ sur les différences constantes des nombres d'oscillations des composants des raies doubles d'un même élément est d'une très grande importance. Nous en parlerons plus en détail, quand nous aurons à étudier les raies doubles. De même nous rendrons compte plus loin de la découverte importante qu'ont faite MM. LIVEING et DEWAR⁴ des séries homologues des raies. Dans leurs recherches étendues sur l'analyse

¹ Wien. Ber., 76, 2, pag. 499—517 (1877); 79, 2, pag. 8—10 (1879); 82, 2, pag. 425—457 (1880).

² Nature, 24, pag. 267—274, 296—301, 315—324, 365—370, 391—399 (1881).

³ Journ. Chem. Soc., 43, pag. 390—400 (1883).

⁴ Phil. Trans., 174, pag. 187—222 (1883).

spectrale, ils ont trouvé ces séries, sans cependant en étudier les lois. De plus ils ont les premiers distingué les séries des raies étroites de celles des raies nébuleuses. Cependant la contribution la plus considérable qui ait été faite jusqu'à présent à l'agrandissement de nos connaissances dans ce domaine, revient sans doute à M. BALMER¹, qui est parvenu à établir une formule qui s'applique à toutes les raies du spectre élémentaire de l'hydrogène. Pourtant on ne doit pas oublier que le mérite de cette découverte appartient en partie à M. STONEY², qui a démontré, il y a longtemps, que trois des quatre raies qu'on trouve dans la partie visible du spectre de l'hydrogène, c'est-à-dire les raies *C*, *F* et *h* du spectre solaire, ont des longueurs d'onde 6562, 4860 et 4101 qui sont entre elles en raison inverse des nombres entiers 20, 27 et 32. Il était réservé à M. BALMER de trouver la relation entre ces raies et la quatrième près de *G* ($\lambda = 4340$), après quoi il fut constaté que la série se continue régulièrement dans la partie ultra-violette du spectre. Outre les susdits, M. CORNU³ s'est aussi occupé de la question des séries. Il a cherché à démontrer qu'on peut déduire les longueurs d'onde des raies d'une série par une transformation linéaire de celles d'une autre. Un examen détaillé montre pourtant que l'approximation n'est pas satisfaisante. Nous en reconnaîtrons la raison dans la nature des fonctions qui lient entre elles les raies d'une série. Je ne m'occuperai ici ni des belles recherches de M. CORNU⁴ sur les bandes d'oxygène *A*, *B* et α dans le spectre solaire, ni des calculs de M. DESLANDRES⁵ sur les spectres à bandes en général, ce mémoire étant consacré exclusivement à l'étude des spectres linéaires.

Un assez grand nombre d'éléments a été étudié par M. LE BARON NORDENSKIÖLD⁶ qui, pendant un hivernage dans les régions arctiques, s'est occupé de ce curieux problème. Il a cru pouvoir établir cette simple loi que les longueurs d'onde des raies diverses d'un spectre peuvent être exprimées par l'équation

$$\lambda = a^n k \quad \text{ou} \quad \log \lambda = k_1 + n \Delta,$$

où n signifie un nombre entier, a et k ou k_1 et Δ sont des constantes caractéristiques de chaque élément. Malgré l'accord très satisfaisant entre le calcul et les observations, un examen plus détaillé des éléments étudiés fait voir que cet accord ne peut être qu'accidentel. Il suffit pour s'en convaincre de faire entrer dans le calcul les raies nouvelles observées après les déterminations de M. THALÉN (desquelles s'est servi M. NORDENSKIÖLD). On trouve alors qu'il faudrait en général diminuer la constante de Δ jusqu'à la valeur double de l'erreur admissible pour satisfaire à l'équation citée ci-dessus. En outre, la nature des séries que nous étudierons plus loin, nous fera voir que la limite des différences des longueurs d'onde des raies consécutives, et, par conséquent, aussi celle de leurs logarithmes, est toujours zéro. Il ne peut donc exister une mesure commune finie pour ces différences. On arrive à la même conclusion en regardant les raies doubles dont nous parlerons dans

¹ HAGENBACH, Wied. Ann., 25, pag. 80—87 (1885).

² Phil. Mag. (4) 41, pag. 291—296 (1871).

³ C. R., 100, pag. 1181—1188 (1885).

⁴ Ann. Chim. Phys., (6) 7, pag. 5—102 (1886).

⁵ C. R., 100, 101, 103, 104, 106.

⁶ Öfvers. af Vet. Akad. Förh. 1887, pag. 471—478.

le chapitre suivant. Pour *Ca*, par exemple, on trouve entre les logarithmes des deux premiers composants des raies doubles les différences suivantes en unités du cinquième ordre décimal
 283, 191, 178, 155, 150, 155, 152, 155, 144, 138, 133,
 les différences correspondantes entre le deuxième et le troisième composant étant
 139, 93, 89, 90, 81, 71, 66, 67, 69.

Il ne sera pas possible de trouver pour ces nombres une valeur de Δ d'une grandeur qui dépasse les limites d'erreurs des observations. Comme nous le verrons plus loin, ce sont les nombres d'oscillations dont les différences sont constantes.

En dernier lieu, je dois faire mention des travaux récents de M. GRÜNWALD¹ qui a proposé une hypothèse toute nouvelle sur la constitution des éléments qu'il regarde comme composés, en se basant sur des correspondances entre les spectres. Mais comme je n'ai pas été à même de découvrir dans le mémoire cité un seul fait qui pût donner de l'appui à ses assertions, je crains qu'il ne faille ranger ces recherches au nombre des jeux de chiffres, qui n'ont pas été très rares dans ce domaine, mais qui, s'ils n'ont pas servi à autre chose, ont contribué au moins à conserver l'intérêt pour le problème de la constitution des spectres.

2. Origine et but de l'ouvrage. Le mémoire présent ne forme que la première partie d'un des travaux préparatoires qui doivent servir à un ouvrage plus étendu, et il faut le considérer sous ce point de vue, bien qu'il puisse avoir quelque intérêt en lui-même. Le but commun de toutes les recherches c'est de parvenir, par un examen et une comparaison systématiques des propriétés physiques et chimiques des éléments, à une connaissance plus exacte de la nature et de la constitution des atomes.

On peut considérer aujourd'hui comme généralement adoptée par la science l'hypothèse que tous les phénomènes physiques sont dus uniquement aux mouvements de la matière; ce qui porterait à croire que la physique pourrait devenir un jour, de même que la chimie, une mécanique des atomes. Mais il y a encore un obstacle, et celui-là très sérieux, à la réalisation de cette idée. On connaît trop peu la constitution de ces atomes, ce qui vient sans doute de ce que la science n'a pas encore suffisamment porté ses regards de ce côté. On ne peut nier, il est vrai, qu'on ne possède un nombre très considérable de coefficients physiques relatifs aux éléments et à leurs combinaisons dans tous les domaines de la science. Mais d'abord les mesures, ayant été exécutées en grande partie dans un but pratique, ne s'étendent souvent que sur les éléments les plus ordinaires, et ensuite les nombres obtenus n'ont pas été étudiés au point de vue dont il s'agit ici, c'est-à-dire pour reconnaître la nature des éléments. Les chimistes, de leur côté, ont presque exclusivement dirigé leurs efforts vers la recherche des propriétés chimiques proprement dites, l'affinité mutuelle des éléments, la capacité de saturation etc.

Je n'exagère donc pas en disant qu'une étude systématique et universelle des propriétés de la matière, dans le but de reconnaître la constitution des éléments et d'en développer une mécanique des atomes, n'est pas encore commencée. Mais il sera nécessaire d'exécuter ce travail, si la science doit jamais dépasser le point où elle se trouve aujourd'hui.

¹ Astr. Nachr., 117, pag. 201—214 (1887).

Gravitation, cohésion et affinité chimique, chaleur et lumière, électricité et magnétisme forment toujours encore les titres de ces grandes parties isolées de la science physique, de la relation desquelles nous n'avons que des idées vagues et nuageuses. Si tous ces phénomènes tirent leur origine des mouvements différents de la matière, il est absurde de croire que nous pourrons jamais les comprendre sans connaître la constitution de cette même matière, les atomes et l'éther. Cela serait tout aussi raisonnable qu'une physiologie sans connaissances anatomiques. Mais il y a dans le cas présent des difficultés particulières; en effet, comme nous sommes incapables de reconnaître par nos sens les parties dernières de la matière, il nous faut déduire de tout l'ensemble des phénomènes en même temps les propriétés des mouvements et la constitution de la matière qui se meut.

Par la découverte du système périodique des éléments par M. MENDELEJEFF, on a obtenu un nouveau point de départ d'une grande importance pour tous les travaux dont il s'agit ici. Cependant on s'en est peu servi. Pour donner au moins commencement à ces recherches j'ai essayé dans un mémoire antérieur¹ de déterminer avec un peu plus d'exactitude la relation périodique entre le poids spécifique des éléments et leurs poids atomiques. J'ai trouvé alors qu'on peut exprimer approximativement cette relation par une série de sinus à coefficients variables. Outre cela, j'en ai tiré la conclusion que la périodicité d'une grande partie des coefficients physiques doit dépendre de ce que la force qui agit entre deux atomes d'un même ou de différents éléments soit une fonction périodique du poids atomique. En remontant encore plus loin, on est conduit à l'hypothèse très vraisemblable que la cohésion, l'adhésion et l'affinité chimique dépendent au fond de mouvements périodiques des atomes. Le cours le plus naturel serait donc d'étudier les mouvements périodiques en général, et puisque les spectres des éléments chimiques sont dus à des mouvements de ce genre, nous nous trouvons renvoyés dans le domaine de l'analyse spectrale. Il est vrai que nous ne pouvons savoir si ces mouvements périodiques sont les mêmes que nous cherchions primitivement, mais une étude de ces vibrations nous donnera dans tous les cas des informations d'une grande valeur sur la constitution des atomes et nous conduira plus près de notre but qu'aucune autre recherche d'un coefficient physique.

Bien que j'aie été conduit originairement, par la voie indiquée plus haut, à m'occuper de recherches des spectres des éléments, ces raisons n'ont point été les seules déterminantes. Une raison, au moins aussi importante, qui m'a décidé à prendre les spectres pour point de départ à des études sérieuses des propriétés générales des éléments, c'est la supériorité des matériaux sur lesquels il faut baser les recherches. D'abord ces matériaux sont sans comparaison les plus riches de tous et les plus uniformes, se rapportant à tous les éléments connus. Cependant cette propriété n'est pas la plus importante. L'essentiel c'est que tout le phénomène se rapporte aux mouvements des moindres parties de la matière, les atomes eux-mêmes, de façon que nous pouvons attendre non seulement de trouver les fonctions les plus simples pour exprimer la relation entre la forme des corps mouvants, leurs dimensions et les forces agissantes, mais encore d'obtenir toujours les

¹⁾ »Om de kemiska grundämnenas periodiska system». Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar. Band 10, n:o 2.

mêmes nombres pour les longueurs d'onde des raies d'un élément sans variations accidentelles, tout nous portant à croire que les atomes d'un même élément se ressemblent plus entre eux que de permettre d'en découvrir des différences par les méthodes de recherche employées aujourd'hui. Quand il s'agit de déterminer les nombres en question, nous n'avons donc pas à lutter contre les difficultés presque insurmontables que présentent les impuretés des substances et les influences de la pression de l'air, de la température etc. dans les recherches de la plupart des constantes physiques, d'où il suit qu'on obtient souvent, au lieu d'une détermination des propriétés d'un élément, seulement une monographie d'un échantillon spécial.

Le but que je me suis proposé en premier lieu, c'est de chercher, par une méthode purement empirique, la relation des raies d'un même spectre, pour parvenir, si cela est possible, à calculer approximativement toutes les raies d'un spectre dont on connaît un nombre limité. A côté de ces recherches, il faut aussi étudier l'analogie entre les spectres des éléments différents pour être en état de distinguer les régularités apparentes d'un spectre spécial des régularités réelles qui appartiennent à tous les spectres. Cette comparaison tendait aussi à reconnaître, si les spectres varient périodiquement avec le poids atomique, comme on pouvait le supposer a priori.

Bien qu'il reste encore sans doute quantité de découvertes à faire sur la relation réciproque des raies d'un même spectre, le résultat des recherches a pourtant surpassé de beaucoup les espérances que nous avions conçues tout d'abord. D'un autre côté, il s'est montré dans le cours du travail qu'il fallait renoncer pour le moment à toute tentative de trouver la formule exacte pour le calcul des séries des raies, les mesures exécutées jusqu'ici avec toute leur exactitude n'étant pas suffisantes pour une étude approfondie. Ce n'est qu'après m'en être assuré que je me suis décidé à publier mes recherches dans l'état inachevé où elles se trouvent, avant de commencer moi-même des mesures pour vérifier ou corriger les résultats que j'ai obtenus jusqu'ici et combler les lacunes qu'on trouve encore partout dans les déterminations des longueurs d'onde.

3. Plan et disposition de l'ouvrage. L'exposition de la matière suit au plus près la marche même de la recherche. J'ai commencé par étudier les raies doubles et triples de quelques éléments pour trouver la relation de leurs composants. Après m'être assuré que la loi trouvée peut s'appliquer généralement, en cherchant d'après elle les raies doubles d'un grand nombre d'éléments (20 en tout), j'ai passé à l'examen des séries qui sont formées des raies doubles, dans le but d'exprimer les longueurs d'onde des raies en fonction des nombres entiers consécutifs. L'équation à laquelle je me suis arrêté, représente, dans la plupart des cas, les nombres donnés avec la plus grande exactitude qu'on puisse attendre, les différences entre le calcul et l'observation ne dépassant pas les limites des erreurs d'observation. Dans les cas où les différences sont plus grandes, le calcul suffit toujours pour identifier les raies qui appartiennent à la même série. Étant ainsi parvenu à ranger d'une manière incontestable les raies en séries, j'ai procédé à la recherche des relations mutuelles de ces séries. Il va sans dire qu'il a fallu dans ce but calculer auparavant les séries d'un assez grand nombre d'éléments pour pouvoir distinguer les ressemblances accidentnelles des analogies réelles. Les trois chapitres suivants (II, III, IV) se rapportent

à ces trois phases de la recherche. Vient ensuite comme résultat de ces études générales un projet de désignation des raies et des séries par laquelle il sera possible d'indiquer d'une manière simple la place d'une raie quelconque dans le système des vibrations. Les chapitres suivants contiennent des recherches détaillées sur les familles des éléments dont j'ai été à même jusqu'ici d'étudier les spectres. En premier lieu, j'ai traité la famille des métaux légers monoatomiques — les métaux alcalins — ces métaux possédant les spectres les plus simples de tous, ce qui les a rendus propres à servir de matériaux à mes recherches préliminaires. Suit la famille des métaux monoatomiques pesants *Cu, Ag, Au*. Puis les deux familles des métaux diatomiques, chacune dans son chapitre, et ensuite la famille triatomique de *Al*. Le chapitre qui suit est voué à une comparaison entre les constantes calculées pour les séries des raies des éléments et des familles diverses dans leurs relations avec les poids atomiques. C'est la quatrième phase du travail. En dernier lieu j'ai fait quelques observations sur les spectres qui n'ont pas été traités auparavant.

CHAPITRE II.

Raies doubles.

4. **Définition. Relation des composants.** Par raies doubles on a entendu en général deux raies, la différence des longueurs d'onde desquelles était assez faible. Ordinairement on n'a fait usage de ce terme que pour les raies qu'on n'a été en état de séparer que par des instruments d'une dispersion considérable, mais qui ont eu l'apparence des raies simples dans les spectroscopes ordinaires. Ainsi il est arrivé qu'on a donné pour composants de la même raie double des raies dans le spectre solaire sans relation entre elles et d'une origine parfaitement différente. Ici nous n'aurons rien à faire avec ces raies, qu'on pourrait appeler des *raies doubles apparentes* ou *optiques*. Mais il y en a aussi d'une autre espèce, que je veux nommer *raies doubles réelles*, dont les composants sont entre eux dans un rapport déterminé. D'un autre côté, les différences des longueurs d'onde de leurs composants peuvent atteindre des valeurs très considérables, rien n'empêchant, par exemple, que l'un d'eux soit situé à une distance assez grande dans la partie ultra-violette du spectre, l'autre occupant une position dans la partie moyenne du spectre visible. C'est la connaissance des raies doubles qui forme le point de départ de toutes les recherches suivantes.

L'observation de ces raies n'est pas très récente. On ne pouvait éviter de faire attention aux raies doubles de *Na*, qui reviennent avec tant de régularité, ou aux raies triples de *Mg*, encore plus frappantes, auxquelles on a donné le nom de triplets. Quant à la relation simple des raies je croyais l'avoir remarquée le premier (en 1885) jusqu'à ce que, après avoir examiné un grand nombre d'éléments par rapport à leurs raies doubles,

j'ai reconnu que M. HARTLEY¹⁾ y avait déjà appelé l'attention. La loi en question peut s'énoncer comme il suit:

La différence entre les nombres d'oscillations (ou des nombres qui y sont proportionnels) des composants d'une raie double est constante pour toutes les raies doubles de la même espèce chez le même élément. Cette relation s'applique aussi aux composants correspondants des triplets.

J'ai ajouté les mots »de la même espèce», parce qu'il y a, comme nous le verrons plus loin, différentes espèces de raies doubles.

Les éléments qu'a traités M. HARTLEY ne sont que trois, *Mg*, *Zn* et *Cd*. Il donne les nombres suivants (chez *Mg* j'ai remplacé les nombres 2605,5 et 2,605,0 par 2606,0):

Magnésium.

	Diff.		Diff.		Diff.
(1.) 1928,9	677,1	2606,0	391,1	2997,1	230,9
Diff. 4,0		3,9		3,9	6
(2.) 1932,9	677	2609,9	391,1	3001,0	233
Diff. 1,6		2,0		2	2
(3.) 1934,5	677,4	2611,9	391,1	3003,0	233
					3236

Zinc.

	Diff.		Diff.		Diff.
(1.) 2079	910	2989	582	3571	
Diff. 39		39		38	
(2.) 2118	910	3028	581	3609	
Diff. 18		18		20	
(3.) 2136	910	3046	583	3629	

Cadmium.

	Diff.		Diff.		Diff.
(1.) 1966	801,5	2767,5	587,5	3355	
Diff. 117		115,5		117	
(2.) 2083	800	2883	589	3472	
Diff. 55		55		53	
(3.) 2138	800	2938	587	3525	

Les nombres ci-dessus ne sont pas les nombres d'oscillations, mais les valeurs inverses des longueurs d'onde, exprimées par quatre chiffres entiers. Les numéros (1.), (2.), (3.) signifient les composants différents des triplets. Comme M. HARTLEY n'a pas utilisé davantage les excellents matériaux qu'il a procurés par ses mesures dans la partie ultraviolette du spectre, on pourrait conclure qu'il n'a pas attribué beaucoup d'importance à la relation trouvée. En effet, on ne saurait prétendre que la loi énoncée soit tout à fait exempte de doute après les nombres cités, la richesse des raies dans les spectres des éléments mentionnés ci-dessus permettant de trouver un assez grand nombre des raies doubles ou triples dont les différences des nombres d'oscillations ne sont égales que par hasard.

¹⁾ Journ. Chem. Soc., 43, pag. 390—400 (1883).

5. **Fondements additionnels de la loi des raies doubles.** Par les raisons données plus haut, je crois nécessaire de m'arrêter un moment à cette loi pour chercher à en donner une preuve empirique plus complète, par l'examen des raies doubles d'un plus grand nombre d'éléments. C'est surtout par les excellentes mesures de MM. LIVEING et DEWAR que cela est devenu possible. Cependant nous ne serons parfaitement convaincus de l'importance de ces raies que quand nous verrons comment elles sont ordonnées dans des séries régulières. Cela fera l'objet du chapitre suivant.

Comme l'a fait aussi M. HARTLEY, j'ai calculé les valeurs inverses des longueurs d'onde au lieu des nombres d'oscillations eux-mêmes, tant pour faciliter le calcul que pour éviter l'introduction de constantes nouvelles — la vitesse de la lumière et l'indice de réfraction de l'air — qui ne sont pas encore déterminées avec la dernière exactitude. L'erreur qui résulte de la dispersion de l'air est tout à fait inappréciable pour les déterminations dont je me suis servi dans les calculs. Du reste, je renvoie au chapitre suivant n:o 14, où l'on trouvera les détails sur ces chiffres. Nous y verrons que n signifie le nombre de longueurs d'onde dans 1 cm. Des composants des raies doubles et triples celui qui possède la plus petite valeur en n est représenté par n_1 , le second par n_2 et, chez les triplets, le troisième par n_3 . Leurs différences sont $\nu = n_2 - n_1$ chez les raies doubles, $\nu_1 = n_2 - n_1$, $\nu_2 = n_3 - n_1$ chez les raies triples. Les valeurs des longueurs d'onde dont je me suis servi dans mes recherches, sont toujours tirées des publications originales¹. Les chiffres romains dans la première colonne désignent les raies doubles différentes. Les citations abrégées de l'observateur se rapportent à la table de littérature qui se trouve à la fin de ce mémoire.

6. Exemples de raies doubles.

Na.

	λ	n	ν	Obs.
I.	8199	12196,6		
	8187	12214,5	17,9	A
II.	6160,03	16233,69		
	6154,21	16249,04	15,35	Å
»	6160,0	16233,8		
	6154,2	16249,1	15,3	Th
»	6155	16247,0		
	6149	16262,8	15,8	H

¹⁾ On doit regretter le manque d'exactitude qu'on trouve le plus souvent dans les manuels d'analyse spectrale et dans les tables des longueurs d'onde, ce qui rend la valeur de ces ouvrages à peu près nulle. Le »Lehrbuch der Spektralanalyse von Dr. Heinrich Kayser. Berlin 1883» en est un exemple, les tables de longueurs d'onde fourmillant d'erreurs. Les »Wave-length tables of the spectra of elements» dans le »Report of British Association, 1884, 1885, 1886», bien qu'elles soient très complètes, ne sont pas sans fautes. Cfr p. ex. le spectre de *Li*, celui de *Zn*, de *Tl*, etc.

	λ	n	ν	<i>Obs.</i>		λ	n	ν	<i>Obs.</i>
III.	{ 5896,156	16960,20			R	XI.	{ 4496,4	22240,0	
	{ 5890,188	16977,39	17,19				{ 4494,5	22249,4	9,4 LD(2)
>	{ 5896,25	16959,93			MK	XII.	{ 4423,0	22609,1	
	{ 5890,23	16977,27	17,34				{ 4419,5	22627,0	> 17,9
>	{ 5894,99	16963,56			\AA	XIII.	{ 4393	22763,5	
	{ 5888,98	16980,87	17,31				{ 4390	22779,0	15,5 >
>	{ 5895,0	16963,5			Th	K.			
	{ 5889,0	16980,8	17,3						
>	{ 5895,2	16963,0			M	I.	{ 7696,3	12993,3	
	{ 5888,9	16981,1	18,1				{ 7663,0	13049,7	56,4 D
IV.	{ 5688,434	17579,53			R	>	{ 7699	12988,7	
	{ 5682,866	17596,75	17,92				{ 7661	13053,1	64,4 Lq
>	{ 5688,51	17579,30			MK	II.	{ 6946	14396,8	
	{ 5682,79	17596,99	17,69				{ 6913	14465,5	68,7 >
>	{ 5687,20	17583,34			\AA	>	{ 6953	14382,3	
	{ 5681,38	17601,36	18,02				{ 6932	14425,9	43,6 H
>	{ 5687,2	17583,3			Th	III.	{ 5831	17149,7	
	{ 5681,4	17601,3	18,0				{ 5812	17205,8	56,1 Lq
>	{ 5687	17584,0			LD(2), H	>	{ 5831	17149,7	
	{ 5681	17602,5	18,5				{ 5811	17208,7	59,0 H
V.	{ 5673,6	17625,5			LD(2)	IV.	{ 5801	17238,4	
	{ 5668,6	17641,0	15,5				{ 5783	17292,1	53,7 Lq
VI.	{ 5154,8	19399,4			Th	>	{ 5802,0	17235,4	
	{ 5152,5	19408,1	8,7				{ 5782,5	17293,6	58,2 Th
>	{ 5155	19398,6			LD(2)	V.	{ 5355	18674,1	
	{ 5152	19409,9	11,3				{ 5338	18733,6	59,5 LD(2)
>	{ 5154	19402,4			H	>	{ 5353,5	18679,4	
	{ 5149	19421,2	18,8				{ 5338,5	18731,9	52,5 Th
VII.	{ 4983	20068,2			LD(2)	VI.	{ 5334,5	18745,9	
	{ 4980,5	20078,3	10,1				{ 5319	18800,5	54,6 LD(2)
VIII.	{ 4751,4	21046,4			>	VII.	{ 5112	19561,8	
	{ 4747,5	21063,7	17,3				{ 5098	19615,5	53,7 >
IX.	{ 4667,2	21426,1			>	VIII.	{ 5095	19627,1	
	{ 4663,7	21442,2	16,1				{ 5081	19681,2	54,1 >
X.	{ 4543,6	22009,0			>	IX.	{ 4964	20145,0	
	{ 4540,7	22023,0	14,0				{ 4950	20202,0	57,0 >

	λ	n	ν	<i>Obs.</i>		λ	n	ν	<i>Obs.</i>
X.	{ 4956	20177,6			IV.	{ 2920,8	34237,2		
	4942	20234,7	57,1	LD(2)		{ 2880,0	42016,8	7779,6	HA
XI.	{ 4870	20533,9			»	{ 2921,3	34231,3		
	4856	20593,1	59,2	»		{ 2880,0	42016,8	7785,5	LD(5) HA
XII.	{ 4863	20563,4			V.	{ 2825,4	35393,2		
	4850	20618,6	55,2	»		{ 2317,0 ¹⁾	43159,3	7766,1	HA
XIII.	{ 4808	20798,7			»	{ 2825,8	35388,2		
	4796	20850,7	52,0	»		{ 2317,0 ¹⁾	43159,3	7771,1	LD(5) HA
XIV.	{ 4803	20820,3			VI.	{ 2709,4	36908,5		
	4788	20885,5	65,2	»		{ 2239,0	44662,8	7754,3	HA
Tl.					»	{ 2710,4	36894,9		
						{ 2238,7	44668,8	7773,9	LD(5) C(3)
I.	{ 5349,5	18693,3			VII.	{ 2669,1	37465,8		
	3775,6	26485,9	7792,6	Th LD(5), HA		{ 2210,0	45248,9	7783,1	HA
II.	{ 3528,8	28338,2			»	{ 2669,1	37465,8		
	2767,1	36138,9	7800,7	HA		{ 2211,1	45226,4	7760,6	C(3)
»	{ 3528,3	28342,3			VIII.	{ 2609,4	38323,0		
	2767,1	36138,9	7796,6	LD(5) HA		{ 2169,0	46104,2	7781,2	LD(5) C(3)
III.	{ 3229,0	30969,3			IX.	{ 2552,0	39185,0		
	2579,7	38764,2	7794,9	HA		{ 2128,6	46979,2	7794,2	LD(5) C(3)
»	{ 3228,1	30978,0			X.	{ 2517,0	39729,8		
	2579,7	38764,2	7786,2	LD(5) HA		{ 2104,8	47510,5	7780,7	LD(5) C(3)

7. Remarques sur les différences des raies doubles. Nous allons maintenant procéder à l'examen des nombres cités.

Na.

Dans le spectre de Na on a observé en tout 35 raies simples. De ces raies 26 forment, comme nous le voyons, 13 raies doubles. Des 9 qui restent, 3 sont probablement doubles aussi et de la même espèce que le reste des raies doubles, 5 seront traitées à part dans la suite. Il ne reste donc qu'une seule raie, $\lambda = 4982$ LD(2), faisant partie d'un groupe double et possédant peut-être un »satellite», qui n'a pas encore été observé.

En excluant pour les raies III, IV et V les déterminations de M. THALÉN (lesquelles coïncident avec celles de M. ÅNGSTRÖM) on obtient, des 22 observations qui restent, en moyenne $\nu = 15,68$. Les mesures les plus exactes, exécutées par MM. ROWLAND, MÜLLER et KEMPF, et ÅNGSTRÖM, des raies III et IV donnent séparément $\nu = 17,46$.

¹⁾ Voir n:o 7, *Tl.*

On ne peut constater aucune variation de ν avec la longueur d'onde. La valeur la plus grande de la constante, ainsi que la plus petite, appartient à la même raie double, les déterminations de M. THALÉN de la raie VI ayant donné la différence $\nu = 8,7$, tandis qu'on trouve par celles de M. HUGGINS $\nu = 18,8$.

K.

Les 19 observations des 14 raies doubles de *K* donnent en moyenne $\nu = 56,85$.

On ne peut distinguer ici non plus aucune variation de la constante ν . Tout comme chez *Na*, les valeurs les plus grandes et les plus petites se trouvent chez les mêmes raies, c'est-à-dire chez celles qui possèdent les longueurs d'onde les plus grandes ou les plus petites et qui forment ainsi les limites du spectre observé. Cela s'explique d'un côté (chez les raies I et II) par les difficultés des mesures dans la partie extrême rouge, de l'autre par le caractère nébuleux et peu défini des raies (XIII et XIV).

Des 59 raies observées dans le spectre de *K*, nous avons donc 28 qui sont insérées parmi les composants des raies doubles, 2 autres appartiennent sans doute à la même catégorie, dont nous parlerons plus loin. De 10 raies des restantes nous rendrons compte dans la suite et, par conséquent, il ne reste que 19 raies, assez faibles, qui n'entrent pas dans les séries que nous avons traitées jusqu'ici.

Tl.

J'ai donné aussi les raies doubles de *Tl*, parce qu'elles présentent les différences les plus grandes de toutes celles que j'ai examinées jusqu'ici. La moyenne de toutes les valeurs citées est $\nu = 7781,3$. La moyenne des valeurs dont j'ai fait usage dans les calculs est $\nu = 7784,2$.

S'il y avait quelque variation dans la valeur de ν , elle devrait se montrer ici, où les raies diffèrent plus que dans aucun autre des spectres. Mais on n'en trouve point. Les raies V et VI offrent des différences plus petites que les autres, mais cela s'explique très naturellement par l'incertitude des composants. Dans V, par exemple, la raie ($\lambda = 2317$) n'est pas donnée avec la longueur d'onde vraie chez MM. HARTLEY et ADENEY. Ils ont la valeur erronée $\lambda = 2257$ qui est répétée depuis, mais qui ne correspond pas aux dates de l'observation. J'ai donc interpolé cette valeur de λ à l'aide d'autres spectres où il y a des raies voisines. Mais cela ne peut être assez exact, parce que l'échelle des distances mesurées n'est pas précisément la même dans tous les spectres. D'ailleurs il suffira de remarquer que, dans cette partie du spectre, la variation d'une seule unité d'ÅNGSTRÖM dans la longueur d'onde correspond à une variation de 20 unités dans la valeur de n . On doit donc s'étonner plutôt de l'accord très satisfaisant des différences de ces raies.

Le nombre des raies mesurées est de 110. De ces raies il n'entre que 20 dans les raies doubles citées ci-dessus. Mais il y a 13 autres qui appartiennent aussi au système

des raies doubles de la même espèce, mais dont l'autre composant n'est pas encore observé. En outre, il faut ajouter 4 raies qui forment une série secondaire de la même espèce que nous retrouverons chez les éléments suivants (V. *Cd*, n:o 9). Alors on trouve qu'il n'y a des 38 raies observées par M. CORNU et par MM. LIVEING et DEWAR que 7 raies qui ne sont pas mentionnées. MM. HARTLEY et ADENEY ont mesuré en tout 69 raies. De ce nombre 23 sont désignées comme »continuous» (la raie 4740 y comprise, qui est indiquée par M. THALÉN comme »longue»), les autres comme »discontinuous» (2 seulement) ou »short» (44). Des raies longues 17 figurent parmi les raies doubles mentionnées ci-dessus. Il n'en reste donc que 6. Des raies courtes il y a deux qui sont composants de raies doubles.

Ce qui doit frapper le plus dans ce spectre, c'est qu'il a fallu réunir les composants des raies doubles des observations de différents savants.

8. Raies triples. Après ces exemples de raies doubles nous passerons aux raies triples, qui sont encore plus propres à nous convaincre de la constance de la valeur de ν . Je donnerai ici toutes les observations des raies triples que nous possédons, pour montrer qu'il faut accepter sans restriction la loi de la valeur constante de ν . On trouve des raies triples chez les éléments diatomiques. Voici les triplets de *Mg*, *Ca*; *Zn*, *Cd*, *Hg*:

Mg.

	λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1}$	Obs.		λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1}$	Obs.	
I.	5183,798	19290,88	40,76	60,54	R		II.	3837,6	26058,0	41,4	58,5	C(2)
	5172,867	19331,64	19,78					3831,5	26099,4			
	5167,580	19351,42						3829,0	26116,5			
»	5183,93	19290,38	41,36	60,70	MK		III.	3336,3	29973,3	40,5	64,9	HA
	5172,84	19331,74	19,34					3331,8	30013,8			
	5167,67	19351,08						3329,1	30038,2			
»	5182,96	19294,00	40,80	60,52	Å		»	3334,2	29992,2	37,8	64,9	C(2)
	5172,02	19334,80	19,72					3330,0	30030,0			
	5166,75	19354,52						3327,0	30057,1			
»	5183,0	19293,8	41,1	60,9	Th		IV.	3096,2	32297,7	44,9	65,8	HA
	5172,0	19334,9	19,8					3091,9	32342,6			
	5166,7	19354,7						3089,9	32363,5			
»	5183	19293,8	41,1	59,8	Lq		»	3095,6	32303,9	38,7	58,6	C(2)
	5172	19334,9	18,7					3091,9	32342,6			
	5167	19353,6						3090,0	32362,5			
II.	3837,9	26055,9	39,5	59,2	HA		V.	2942	33990,5	40,5	52,1	LD(4)
	3832,1	26095,4	19,7					2938,5	34031,0			
	3829,2	26115,1						2937,5	34042,6	11,6		

	λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\left\{ \nu_1 + \nu_2 \right\}$	Obs.		λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\left\{ \nu_1 + \nu_2 \right\}$	Obs.	
VI.	2851,2	35073,0	40,6	65,3	HA		II.	4455,16	22445,88	100,36	149,77	V
	2847,9	35113,6	24,7					4435,33	22546,24	49,41		
	2845,9	35138,3						4425,63	22595,65			
VII.	2781,8	35948,0	40,0	63,4	HA		>	4454,10	22451,22	98,47	147,29	Å
	2778,7	35988,0	23,4					4434,65	22549,69	48,82		
	2776,9	36011,4						4425,07	22598,51			
VIII.	2736	36549,7	46,8	66,9	LD(4)		>	4454,0	22451,7	98,8	147,2	Th
	2732,5	36596,5	20,1					4434,5	22550,5	48,4		
	2731	36616,6						4425,0	22598,9			
IX.	2698	37064,5	41,3	61,9	»		III.	3972,3	25174,3	103,8	155,6	LD(5)
	2695	37105,8	20,6					3956,0	25278,1	51,8		
	2693,5	37126,4						3947,9	25329,9			
X.	2672,5	37418,1	35,1	56,1	»		IV.	3644,0	27442,4	98,2	155,2	»
	2670	37453,2	21,0					3631,0	27540,6	57,0		
	2668,5	37474,2						3623,5	27597,6			
XI.	2649	37750,1	42,8		»		V.	3486,5	28682,1	99,0	153,0	»
	2646	37792,9						3474,5	28781,1	54,0		
XII.	2633	37979,5	43,3		»		VI.	3468,0	28835,1			»
	2630	38022,8						3359,5	29766,3	106,7	155,9	
Ca.												
I.	6162,395	16227,46	105,92	158,09	R		VII.	3285,0	30441,4	106,9	153,7	»
	6122,432	16333,38	52,17					3273,5	30548,3	46,8		
	6102,940	16385,55						3268,5	30595,1			
»	6162,53	16227,10	106,18	158,12	MK		VIII.	3224,5	31012,6	111,0	159,5	»
	6122,47	16333,28	51,94					3213,0	31123,6	48,5		
	6103,06	16385,22						3208,0	31172,1			
»	6161,20	16230,60	106,20	158,17	Å		IX.	3179,0	31456,4	104,3	C(2)	»
	6121,15	16336,80	51,97					3168,5	31560,7			
	6101,74	16388,77						3151,0	31736,0	101,0	151,8	LD(5)
»	6161,2	16230,6	106,1	158,3	Th		X.	3141,0	31837,0	50,8		»
	6121,2	16336,7	52,2					3136,0	31887,8			
	6101,7	16388,9						3117,5	32077,0	98,0		
II.	4455,17	22445,83	99,95	149,11	MK		XI.	3108,0	32175,0	98,0	»	»
	4435,42	22545,78	49,16					3117,5	32077,0			
	4425,77	22594,94						3108,0	32175,0			

Zn.

	λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\nu_1 + \nu_2$	$Obs.$
Zn.					
I.	4809,69	20791,36	388,75	{ 578,26	Å
	4721,41	21180,11	189,51		
	4679,54	21369,62			
»	4810,81	20786,52	388,53	{ 578,13	V
	4722,54	21175,95	189,60		
	4680,63	21364,65			
»	4809,7	20791,3	388,9	{ 578,5	Th
	4721,4	21180,2	189,6		
	4679,5	21369,8			
»	4810,1	20789,6	390,6	{ 578,8	K
	4721,4	21180,2	188,2		
	4679,8	21368,4			
»	4809	20794,3	383,2	{ 577,8	H
	4722	21177,5	194,6		
	4679	21372,1			
»	4812	20781,4	400,6	{ 581,6	Lq
	4721	21182,0	181,0		
	4681	21363,0			
II.	3344,4	29900,7	386,7	{ 571,3	HA
	3301,7	30287,4	184,6		
	3281,7	30472,0			
»	3342	29922,2	370,9	{ 556,3	LD(5)
	3301	30293,1	185,4		
	3281	30478,5			
III.	3071,7	32555,3	389,3	{ 584,7	HA
	3035,4	32944,6	195,4		
	3017,5	33140,0			
»	3070	32573,3	375,6	{ 572,2	LD(5)
	3035	32948,9	196,6		
	3017	33145,5			
IV.	2800,1	35713,0	385,5	{ 578,1	HA
	2770,2	36098,5	192,6		
	2755,5	36291,1			
»	2800	35714,3	386,8	{ 570,2	LD(5)
	2770	36101,1	183,4		
	2756	36284,5			

Cd.

	λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\nu_1 + \nu_2$	$Obs.$
Cd.					
I.	5086,09	19661,47	1171,21	{ 1713,40	Bl
	4800,15	20832,68	542,19		
	4678,39	21374,87			
»	5085,0	19665,7	1172,0	{ 1716,4	Th
	4799,0	20837,7	544,4		
	4676,8	21382,1			
»	5085,2	19664,9	1171,5	{ 1715,4	M
	4799,3	20836,4	543,9		
	4677,2	21380,3			
II.	3611,75	27687,41	1158,47	{ 1701,19	Bl
	3466,70	28845,88	542,72		
	3402,68	29388,60			

	λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \\ \nu_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 + \nu_2 \\ \nu_1 - \nu_2 \end{array} \right\}$	$Obs.$		λ	n	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \\ \nu_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 + \nu_2 \\ \nu_1 - \nu_2 \end{array} \right\}$	$Obs.$
II.	3611,8	27687,0		1158,0	1699,7		HA	I.	5460,5	18313,3	4633,0	6396,4	Th
	3466,8	28845,0		541,7					4358,0	22946,3	1763,4		
	3402,9	29386,7							4047,0	24709,7			
III.	3251,8	30752,2		1171,2	1713,2		>	II.	4358,0	22946,3	1766,4	HA	>
	3132,5	31923,4		542,0					4046,5	24712,7			
	3080,2	32465,4							3662,9	27300,8	4644,0		
IV.	2979,87	33558,51		1160,70	1696,83		Bl	III.	3130,4	31944,8	1766,1	6410,1	>
	2880,25	34719,21		536,13					2966,4	33710,9			
	2836,45	35255,34							3341,2	29929,4	4638,0		
>	2979,9	33558,2		1162,8	1701,5		HA	IV.	2892,9	34567,4	1776,4	6414,4	>
	2880,1	34721,0		538,7					2751,5	36343,8			
	2836,1	35259,7							3021,0	33101,6	4602,9		
V.	2868,0	34837,5		1175,0	>		>	V.	2652,2	37704,5	1761,9	6364,8	>
	2774,5	36042,5							2533,8	39466,4			
VI.	2763,1	36191,2		1161,3	1697,7		>	VI.	2925,2	34185,7	4644,7	6403,7	>
	2677,2	37352,5		536,4					2575,3	38830,4	1759,0		
	2639,3 ¹	37888,9							2463,7	40589,4			

9. **Remarques sur les différences des raies triples.** Pour obtenir une idée nette de l'importance des raies doubles et triples, il faut observer qu'elles consistent presque exclusivement de raies longues, qui sont aussi ordinairement les plus fortes de toutes. Nous nous bornerons donc à examiner ces raies. Quant aux raies courtes, ce sont surtout MM. HARTLEY et ADENEY qui les ont trouvées en grand nombre chez tous les éléments qu'ils ont examinés. Ces raies n'entrent pas en général dans mes calculs. MM. LIVEING et DEWAR, au contraire, n'ont observé que les raies longues. Il faut remarquer *qu'il y a chez les éléments aux raies triples des raies doubles aussi, mais d'une valeur plus grande des différences.* La différence de ces raies chez *Mg, Ca, Zn, Cd* est en moyenne 2 fois la valeur correspondante de ν_1 . Nous en parlerons dans le chap. VIII.

Mg.

On a trouvé chez *Mg* 10 raies triples et en outre 2 raies doubles de la même espèce dont la troisième raie a été trop faible pour être observée. De ces raies, celles qui portent les numéros V, VI et VII sont un peu douteuses, non pour ce qui regarde leur existence comme raies triples, mais quant aux déterminations des longueurs d'onde,

¹ Ce nombre a été corrigé. Le nombre original est 2639,7.

parce qu'il y a d'autres raies plus fortes très voisines. Les moyennes de toutes les déterminations citées (à l'exception de celle de M. THALÉN qui est, comme on sait, la même que celle de M. ÅNGSTRÖM) sont $\nu_1 = 40,9$, $\nu_2 = 20,5$. Les mesures dont j'ai fait usage dans les calculs des séries (chap. VII) donnent $\nu_1 = 41,4$, $\nu_2 = 20,6$.

Des raies déterminées par MM. HARTLEY et ADENEY au nombre de 42 il y a 23 qui entrent ou dans les raies triples ou dans les raies doubles mentionnées ci-dessus. Des 19 qui restent il n'y a que 2 qui sont indiquées comme des raies longues.

Ca.

On trouve les moyennes suivantes:

	ν_1	ν_2
a) toutes les observations	102,8	50,7
b) les observations dont j'ai fait usage dans les calculs	103,2	51,4

Des 32 raies trouvées par MM. LIVEING et DEWAR dans la partie ultra-violette du spectre il n'y a qu'une seule qui ne fasse partie des raies triples ou doubles. Quant aux déterminations de M. THALÉN, elles contiennent sans doute des raies étrangères en grand nombre. Cependant on trouvera probablement d'autres espèces de raies que celles que j'ai considérées ici, auxquelles appartiennent les raies fortes observées dans la partie visible du spectre, mais qui n'ont pas encore été rangées en séries.

Zn.

Les moyennes sont:

	ν_1	ν_2
a) toutes les observations	388,5	186,3
b) les observations calculées.....	388,4	187,4

Toutes les raies observées par MM. LIVEING et DEWAR sont déjà citées. Elles sont au nombre de 21. Des raies 109 de MM. HARTLEY et ADENEY 81 sont courtes. Cependant il paraît y avoir 9 qui font partie des raies triples. Des autres raies on trouve 8 qui ne sont comptées au nombre des composants des raies triples ou doubles. Elles sont situées, une seule exceptée, dans la partie extrême du spectre ultra-violet. Les 20 raies longues qui restent appartiennent aux espèces de raies que nous avons déjà considérées.

Cd.

On rencontre chez cet élément une anomalie apparente. On trouve en effet que les valeurs de ν sont un peu plus faibles dans les raies triples des séries nébuleuses que dans celles des séries étroites (cfr chap. III). C'est pourquoi je me suis servi dans mes calculs des séries de deux valeurs différentes:

	ν_1	ν_2
pour les séries nébuleuses	1160,2	538,4
» » » étroites	1172,5	542,1

La moyenne de toutes les observations citées donne $\nu_1 = 1166,2$, $\nu_2 = 540,9$.

Cependant, je ne crois pas que les valeurs diffèrent réellement. Il paraît plus probable de supposer qu'on a toujours des différences égales, mais qu'il faut considérer aussi les raies secondaires, mentionnées ci-dessus, qui accompagnent les raies fortes des séries nébuleuses.

Nous voyons que les déterminations très exactes de M. BELL ont donné pour la raie I les différences

$$\begin{cases} \nu_1 = 1171,21 \\ \nu_2 = 542,19 \end{cases} \quad \nu_1 + \nu_2 = 1713,40.$$

La raie II, au contraire, nous donne les valeurs

$$\begin{cases} \nu_1 = 1158,47 \\ \nu_2 = 542,72 \end{cases} \quad \nu_1 + \nu_2 = 1701,19,$$

dont la première, ν_1 , est trop petite. Or, cette raie (II) consiste réellement de cinq raies simples, savoir:

	λ	ν
1a	3611,75	27687,41
1b	3609,39	27705,51
2a	3466,70	28845,88
2b	3465,22	28858,20
3	3402,68	29388,60

En combinant la raie triple des composants 1a, 2a et 3 on obtient donc les valeurs citées des différences. Mais on peut les combiner aussi d'autres manières. Nous trouvons par exemple les différences

$$\begin{cases} \nu_1 = 2b - 1a = 1170,79 \\ \nu_2 = 3 - 2a = 542,72 \end{cases} \quad \nu_1 + \nu_2 = 1713,51,$$

différences qui sont parfaitement normales.

En faisant usage des raies b, qui sont les plus fortes, nous obtenons

$$\begin{cases} \nu_1 = 1152,69 \\ \nu_2 = 530,40 \end{cases} \quad \nu_1 + \nu_2 = 1683,09.$$

Ici les différences des valeurs de ν_1 et ν_2 sont beaucoup trop grandes pour être attribuées aux erreurs d'observation. Du reste on retrouve la même anomalie chez Ca, où la raie II, qui a aussi les deux premiers composants doubles, diffère de la raie I, bien qu'elles soient mesurées toutes les deux avec une extrême exactitude. Mais en prenant les différences comme pour la raie II de Cd on obtient des valeurs normales.

Cependant je n'ai pas fait usage de ces observations, les déterminations des raies secondaires étant trop peu nombreuses. Seulement quand les composants des raies doubles ou triples sont eux-mêmes doubles j'ai toujours pris la raie la moins réfrangible et aussi la moins forte pour le vrai composant. Les valeurs des différences deviennent alors concordantes. J'ai donc appelé les raies les plus fortes *raies secondaires*, parce qu'elles n'entrent pas rigoureusement dans les séries régulières.

Le plus grand nombre des raies longues mesurées de *Cd* appartiennent aux espèces de raies déjà considérées. Les exceptions se trouvent comme chez *Zn* dans la partie extrême ultra-violette.

Hg.

La moyenne des observations dont je me suis servi dans mes calculs des séries de *Hg* est (en excluant la valeur 4602,9 de la raie IV)

$$\nu_1 = 4637,3, \quad \nu_2 = 1766,0, \quad \nu_1 + \nu_2 = 6403,3.$$

Chez *Hg* je n'ai pas encore identifié des raies correspondantes aux raies doubles très fortes qu'on trouve dans les parties extrêmes ultra-violettes des spectres de *Zn* et *Cd*, parce que les composants les plus réfrangibles de ces raies doubles sont situés sans doute hors des limites du spectre mesuré.

10. Conclusions. Avant de quitter les raies triples, il faut dire quelques mots de la relation de ν_1 et ν_2 . On voit tout de suite que la première différence est aussi toujours la plus grande, et environ le double de la dernière. Voici les nombres exacts tirés des moyennes dont j'ai fait usage dans les calculs des séries:

	ν_1	ν_2	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$
<i>Mg</i>	41,4	20,6	2,01
<i>Ca</i>	103,2	51,4	2,01
<i>Zn</i>	388,4	187,4	2,07
<i>Cd</i>	1172,5	542,1 ¹	2,16
<i>Hg</i>	4637,3	1766,0	2,63

Nous pouvons donner comme résultat de la critique détaillée des valeurs de ν qu'il n'y a aucune raison de mettre en doute la constance de ces nombres chez les raies doubles du même élément et de la même espèce. Voici les plus grands écarts positifs et négatifs pour les valeurs de ν des éléments examinés:

Élément	ν	Écart maximum	
		positif	négatif
<i>Na</i>	15,8	+ 3,0	- 7,1
<i>K</i>	56,9	+ 11,8	- 13,3
<i>Tl</i>	7781,3	+ 19,4	- 27,0
<i>Mg</i>	{ 40,9 20,5	+ 5,9 + 6,6	- 5,8 - 8,9

¹ Ces valeurs sont celles des raies étroites. V. ci-dessus sous *Cd*.

Élément	ν	Écart maximum	
		positif	négatif
Ca	102,8	+ 8,2	- 4,8
	50,7	+ 6,3	- 3,9
Zn	388,5	+ 18,9	- 17,6
	186,3	+ 10,3	- 17,6
Cd	1166,2	+ 8,8	- 8,2
	540,9	+ 3,5	- 4,8
Hg	4631,5	+ 13,2	- 28,6
	1765,5	+ 10,9	- 6,5

Nous voyons donc que ces écarts sont à peu près de la même grandeur chez les éléments divers, de sorte que tout porte à croire qu'ils sont toujours de la même espèce, c'est-à-dire dus exclusivement aux erreurs d'observation. Cette conclusion est confirmée surtout par le fait que les déterminations diverses de la même raie présentent des variations entre elles de la même grandeur que celles des raies différentes. Cependant il ne faut pas oublier qu'on a les raies secondaires, dont la relation avec les autres n'est pas encore claire chez les raies triples. J'espère que les recherches expérimentales que je vais commencer donneront une réponse définitive à toutes les questions de ce genre.

11. Méthodes de trouver les raies doubles. Nous regarderons enfin les manières de trouver les raies doubles ou triples des éléments. Tant qu'il s'agit de raies très rapprochées comme on les trouve par exemple chez *Na*, *K*, *Mg*, il n'y a pas de difficulté. Il serait beaucoup plus difficile de ne pas observer ces raies qui offrent toutes le même aspect. Mais il n'est pas aussi facile quand on a, comme chez *Hg* ou *Tl*, l'un des composants dans la partie visible du spectre, les autres dans la partie ultra-violette, séparés par des vingtaines de raies. Il y a cependant une méthode infaillible de trouver les raies doubles ou triples, pourvu qu'on ait des mesures exactes d'une partie suffisante du spectre. Cette méthode consiste tout simplement à calculer les différences des nombres d'oscillations, puis à compter le nombre de différences qui tombent entre certaines limites, par exemple de 0 à 10, 10—20, 20—30, etc. En comparant ces nombres, on verra qu'il y a des groupes beaucoup plus nombreux que les autres. Une recherche spéciale fera voir alors que l'on a trouvé une espèce de raies doubles, ce qu'on peut vérifier en les rangeant en séries. Cette méthode a pourtant l'inconvénient d'être trop fatigant, s'il y a un grand nombre de raies. On peut considérablement réduire le travail, si l'on peut distinguer les raies longues des raies courtes, parce que, en ce cas, on n'a besoin de considérer que les raies longues. En outre, la valeur de ν est une fonction périodique du poids atomique, comme nous le verrons plus loin. On pourra donc préalablement évaluer avec une certaine approximation la valeur de ν , si l'on connaît cette constante pour les éléments voisins, ce qui permet de renfermer le calcul des différences entre des limites assez étroites. On pourrait aussi commencer par examiner seulement les différences des raies les plus fortes, un nombre considérable de ces raies faisant toujours partie des raies doubles. Cependant tous les efforts ne conduiront pas à un résultat certain, si l'on ne possède un assez grand nombre d'observations numériques. Cela vient du manque d'ex-

actitude des mesures exécutées jusqu'ici, mais il sera naturellement beaucoup plus facile, dès qu'on aura des déterminations plus précises.

Je saisirai l'occasion de rendre compte ici du résultat d'une recherche de l'espèce mentionnée ci-dessus, bien que je ne sois pas parvenu à trouver les raies doubles cherchées. C'est que j'ai obtenu en échange un exemple frappant des difficultés inattendues qu'on peut rencontrer dans ces domaines. Il s'agissait des raies doubles de *Te*, élément que j'avais choisi à cause du grand nombre de raies (en tout 322) déterminées par MM. HARTLEY et ADENEY. J'avais calculé toutes les différences des raies de 0 jusqu'à 1100. En les comparant, j'ai trouvé un grand nombre de différences dans le voisinage de 240 et de 920. Ces nombres étant précisément les différences déjà connues des raies doubles de *Cu* et *Ag*, j'ai examiné s'il y aurait peut-être des raies communes introduites par des impuretés. Alors il s'est montré tout simplement que le spectre de *Te* renfermait aussi toutes les raies un peu plus fortes de *Cu*, ainsi que celles de *Ag*, ce qui expliquait la richesse inattendue du spectre. Voici la liste des raies communes des trois spectres, donnant les longueurs d'onde avec les intensités des raies. Je n'ai cité que les raies les plus fortes de *Cu* et *Ag*, c'est-à-dire celles des grandeurs 10, 8 et 6, de l'échelle des »Wave-length tables»¹ dans le »Report of British Association», 1884, 1885.

Te		Cu		Ag	
λ	i	λ	i	λ	i
3382,4	10	—	—	3382,3	10
3307,1	8	3306,8	6	—	—
3289,6	4	3289,9	6	—	—
3280,0	10	—	—	3280,1	10
3273,4	10	3273,2	10	—	—
3246,8	10	3246,9	10	—	—
2932,5	2	—	—	2933,5	6
2928,1	4	—	—	2928,2	6
2901,9	2	—	—	2901,6	6
2894,3	8	—	—	2895,6	6
2873,6	1	—	—	2872,7	6
2815,3	1	—	—	2814,5	6
2799,1	2	—	—	2798,9	6
2768,6	6	2769,1	8	—	—
2766,5	6	—	—	2766,4	8
2756,0	4	—	—	2755,5	8
2718,0	4	2718,4	8	—	—
2713,0	4	2713,1	8	—	—
2710,2	8	—	—	2711,3	8
2702,3	4	2702,7	8	—	—

Te		Cu		Ag	
λ	i	λ	i	λ	i
2700,3	4	2700,5	8	—	—
2688,2	4	2688,8	8	—	—
2679,8	4	—	—	2680,5	6
2659,4	4	—	—	2659,6	8
2599,4	4	2599,7	8	—	—
2598,1	4	2598,3	8	—	—
2580,1	4	—	—	2579,9	8
2543,7	6	2544,6	10	—	—
2533,8	4	—	—	2534,5	8
2528,3	4	2528,8	8	—	—
2525,6	4	2526,2	8	—	—
2505,2	6	2506,2	8	2506,0	8
2488,7	4	2489,1	8	—	—
2485,3	4	2485,6	8	—	—
2479,6	2	—	—	2479,9	6
2476,7	2	—	—	2476,8	8
2473,2	6	2473,2	6	2473,3	10
2462,0	2	—	—	2462,2	6
2460,2	2	—	—	2459,8	6
2452,8	4	—	—	2453,0	8

¹ Cette échelle correspond de la manière suivante aux désignations de MM. HARTLEY et ADENEY:

10 »very strong», 8 »strong», 6 »fairly strong»,
4 »weak», 2 »faint», 1 »very faint».

Te		Cu		Ag		Te		Cu		Ag	
λ	i										
2447,8	6	—	—	2447,4	10	2325,5	8	—	—	2325,8	8
2444,3	2	—	—	2443,9	6	2321,0	8	—	—	2325,3	10
2438,0	8	—	—	2437,3	10	2317,8	8	—	—	2320,6	10
2429,7	4	—	—	2429,8	10	2295,0	6	2295,0	8	2317,4	10
2420,3	4	—	—	2419,9	8	2280,6	6	—	—	2280,7	10
2413,3	8	—	—	2413,3	10	2277,2	6	2277,0	8	—	—
2411,4	6	—	—	2411,3	8	2250,0	6	—	—	2249,9	8
2403,7	6	2403,3	8	—	—	2248,0	6	2248,2	10	—	—
2400,0	6	2400,1	8	—	—	2247,3	6	—	—	2247,6	8
2390,7	2	—	—	2390,8	6	2243,3	6	2244,0	10	—	—
2375,3	4	—	—	2375,5	6	2231,3	4	2231,2	6	—	—
2370,3	8	2370,1	10	—	—	2230,3	4	2230,0	6	2230,6	6
2364,7	2	—	—	2364,3	6	2219,3	6	2219,3	8	—	—
2362,8	2	—	—	2362,3	6	2211,2	6	2211,3	8	—	—
2359,8	2	—	—	2359,2	6	2192,2	6	2192,0	8	—	—
2358,6	6	—	—	2358,1	8	2189,7	6	2189,6	8	—	—
2357,0	2	2357,2	6	—	—	2179,2	6	2179,0	6	—	—
2332,0	8	—	—	2331,7	10						

Comme on le voit, on retrouve dans le spectre de *Te* toutes les raies de *Cu* et de *Ag* des grandeurs 10, 8 et 6. Des raies de l'intensité 4 dans le spectre de *Cu* on a encore 34 de 50. Quant aux raies de la même intensité dans le spectre de *Ag*, il ne manque que 6 dans le spectre de *Te*. Des plus intenses on trouve dans le spectre de *Te* deux seulement qui diffèrent plus d'une unité d'ÅNGSTRÖM (1,3 et 1,1 resp.) des raies correspondantes de *Ag*. En général les raies se trouvent dans les deux spectres avec des intensités proportionnelles, un peu plus faibles dans le spectre de *Te*.

Chose étrange, en examinant les déterminations de M. THALEN du spectre de *Te*, on rencontre aussi quatre raies des plus intenses de *Cu*, savoir

Te		Cu	
λ	i	λ	i
5781,0	6	5781,3	8
5217,0	8	5217,1	10
5152,0	6	5152,6	10
5104,5	6	5104,9	10

L'intensité, qui est plus faible chez *Te*, est désignée comme auparavant. Dans ce cas comme dans le cas précédent nous n'avons certainement à faire qu'à des impuretés accidentelles, car on n'a pas chez M. THALEN les raies de *Ag*, et, d'un autre côté, M. HUGGINS n'a pas observé les raies de *Cu* dans son spectre de *Te*. Nous sommes donc en

droit de regarder les raies communes au spectre de *Te* d'un côté et de celui de *Cu* ou *Ag* de l'autre comme appartenant aux derniers éléments qui se sont trouvés comme des impuretés dans le tellure, et il n'y a pas de quoi s'abîmer dans des spéculations sur la nature des éléments¹, ce fait comme tous les autres qui semblent donner de l'appui à la théorie de M. LOCKYER ou à quelque théorie analogue se réduisant à rien en les examinant de plus près.

Il mérite d'être remarqué que l'on trouve les raies fortes de *Ag* aussi dans les spectres ultra-violets de *Cu*, *Sb* et *Bi*, déterminés par MM. HARTLEY et ADENEY; le spectre de *Sb* contient en outre, comme celui de *In*, les raies les plus fortes de *Cu*.

CHAPITRE III.

Séries de raies.

12. **Essais de ranger les raies en séries.** Après avoir donné par les recherches qui précèdent un haut degré de probabilité à l'existence de raies doubles et triples d'une espèce particulière nous écarterons tous les soupçons d'un accord accidentel en déduisant les relations qui existent entre les raies doubles d'un même élément. En ce cas, comme quand il s'agissait de la première observation des raies doubles, il nous faut mentionner le mémoire déjà cité de M. MASCART², où il suppose comme très probable que les raies doubles de *Na* et les raies triples de *Mg* correspondent à des vibrations harmoniques des molécules. Cependant avant les recherches de MM. LIVEING et DEWAR³ personne n'avait été en état de présenter une série de raies réellement liées entre elles. Ces savants ont trouvé des séries d'une qualité analogue chez les éléments *Li*, *Na*, *K*, *Mg*, *Ca*, *Zn*. Les raies successives de ces séries se rapprochent l'une de l'autre à mesure qu'on avance vers la partie la plus réfrangible du spectre, et en même temps elles perdent en intensité. Une observation très importante c'est que les raies sont alternativement étroites (»sharp«) et nébuleuses (»diffuse«), ce qui leur a permis de distinguer deux espèces de séries. Dans les parties ultra-violettes des spectres de *Li*, *Na*, *K*, ils ont trouvé encore une espèce de séries, dont ils n'ont cependant pas reconnu les premiers termes. Ces premières raies, qui sont aussi les plus intenses de tout le spectre de ces éléments, sont situées dans la partie visible à une distance assez grande des autres, ce qui explique la difficulté d'en trouver la connexion avec les raies suivantes sans connaître la forme de la fonction des séries. Comme nous l'avons déjà dit, c'est M. BALMER qui a fait le premier essai de trouver cette fonction en calculant le spectre élémentaire de l'hydrogène. Autant que je sais, c'est le seul spectre dont on possède jusqu'ici une équation qui représente d'une manière satisfaisante les longueurs d'onde observées. Cette équation a été trouvée en ex-

¹ HARTLEY, Journ. Chem. Soc., 43, pag. 390—400 (1883).

² C. R., 69, pag. 337 (1869).

³ Phil. Trans., 174, pag. 187—222 (1883).

primant d'abord par des fractions rationnelles les rapports des longueurs d'onde de quatre raies dans la partie visible du spectre de l'hydrogène.

Mes propres recherches des séries ont suivi une autre marche. J'ai commencé par une construction graphique de la relation des raies doubles des éléments *Na*, *K*, *Mg*, *Ca*, *Zn*, où ces raies se montrent de la manière la plus claire et la plus sûre. La seule hypothèse nécessaire à cette construction, c'est que les raies analogues soient fonctions des nombres entiers consécutifs, hypothèse donnée par le nom même de séries. Par conséquent, j'ai pris pour ordonnée la longueur d'onde, pour abscisse le numéro d'ordre de la raie double, en commençant par la raie la moins réfrangible comme le numéro 1. De cette manière, on obtient pour les séries doubles et triples deux ou trois courbes, qui deviendraient parallèles, si l'on prenait les nombres d'oscillations comme ordonnées au lieu des longueurs d'onde, et dont on n'aura besoin d'examiner qu'une seule. Pour *Na*, par exemple, la série des composants les moins réfrangibles des raies doubles devient:

<i>m</i>	λ	<i>m</i>	λ	<i>m</i>	λ
1	8199	5	5155	9	4543,6
2	6160	6	4983,0	10	4496,4
3	5895	7	4751,4	11	4423
4	5687	8	4667,2	12	4393

où *m* représente le numéro d'ordre des raies, λ la longueur d'onde en unités d'ÅNGSTRÖM. Si l'on construit maintenant les points qui sont déterminés par ces nombres et si l'on joint par des lignes droites les points consécutifs, on trouve que la courbe descend sans interruption vers l'axe des abscisses, mais pas d'une manière uniforme, de deux points l'un paraissant être élevé, l'autre abaissé relativement à une ligne moyenne. Si l'on joint donc les point d'ordre pair entre eux et de même ceux d'ordre impair, on obtient deux courbes, dans lesquelles il reste toutefois quelques irrégularités pour les valeurs faibles de *m*. Cette anomalie disparaît complètement, si l'on supprime la raie $m = 3$ dans la série et arrange les autres de la même manière qu'auparavant. Alors on obtient, en comptant les valeurs de *m* dans chaque série séparément, les deux séries suivantes:

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
λ_1	8199	5687	4983	4667,2	4496,4	4393
λ_2	6160	5155	4751,4	4543,6	4423	—

Ces séries sont doubles toutes deux, comme nous le savons. Il y aurait donc quatre différentes séries de *Na*.

Cet arrangement des raies ne possède pas, bien entendu, un très haut degré de certitude, vu qu'il a été obtenu par une concordance peut-être accidentelle. Cependant son importance s'accroît, dès que nous faisons attention au caractère général des raies. En effet MM. LIVEING et DEWAR, qui ont observé toutes les raies citées ci-dessus, décrivent celles de la première ligne comme nébuleuses, celles de la seconde comme étroites, de sorte qu'il aurait été possible de distinguer ainsi les deux séries indépendamment de la position des points sur la première courbe. On peut ranger de la même manière les raies doubles des autres éléments, ce qui donne des raisons suffisantes pour poursuivre les recherches dans la direction mentionnée.

13. Étude préliminaire de la forme de fonction des séries. Nous avons donc à examiner la forme des séries différentes, qui se montre parfaitement analogue pour toutes, afin de trouver une équation par laquelle nous pourrons exprimer les longueurs d'onde des raies en fonction de leurs numéros d'ordre dans les séries.

D'abord il paraît assez probable que toutes les courbes possèdent des asymptotes parallèles à l'axe des abscisses. On peut admettre aussi d'après la forme des courbes qu'elles ont des asymptotes parallèles à l'axe des ordonnées. Nous aurons donc comme la forme la plus simple de la fonction qu'il faut examiner en premier lieu, l'hyperbole équilatère

$$(\lambda - \lambda_0) (m + \mu) = C, \dots \quad (1)$$

où $\lambda - \lambda_0 = 0$, $m + \mu = 0$ sont les asymptotes susdites, C une constante. Si l'on introduit ici au lieu de λ sa valeur inverse n (multipliée par 10^8), qui est proportionnelle au nombre d'oscillations, on obtient encore une hyperbole équilatère

$$(n - n_0) (m + \mu_1) = C_1, \dots \quad (2)$$

où C_1 , μ_1 sont d'autres constantes, liées à C , μ par des relations simples, et $n_0 = \frac{10^8}{\lambda_0}$. Dans ce cas, il est donc indifférent duquel des deux, λ ou n , nous nous servons comme ordonnée, la fonction étant aussi simple dans le premier cas que dans le second, et une recalculation de l'une des formes à l'autre n'offrant pas de difficultés. J'ai donc choisi pour ordonnée la valeur de λ donnée par l'observation et j'ai calculé à l'aide de la méthode des moindres carrés les constantes de l'équation

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{m + \mu} \dots \quad (3)$$

Afin de donner une idée exacte de l'approximation ainsi obtenue, je citerai comme exemple les quatre séries chez K , qui correspondent aux raies de Na mentionnées ci-dessus. Les longueurs d'onde, dont je me suis servi, ont été déterminées par MM. LIVEING et DEWAR. Si je n'ai pas fait usage des raies les moins réfrangibles qui appartiennent aux mêmes séries (et qui sont insérées dans la suite) pour la détermination des constantes, c'est que ces raies se sont présentées seulement dans le progrès du travail comme appartenantes à ces séries. Les deux premières séries, prises ensemble, ainsi que les deux dernières, forment des raies doubles, les unes étroites, les autres nébuleuses. J'ai désigné par 1 la série la moins réfrangible des deux groupes, qui est aussi la plus forte. Voici les formules en λ et en n ainsi que les valeurs calculées et observées de λ et les différences de ces derniers nombres:

Séries doubles de K.

Série étroite 1.

$$\lambda = 4404,89 + \frac{2782,42}{m + 0,945808},$$

$$n = 22702,05 - \frac{14340,14}{m + 1,577475}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
λ calc.	5834,84	5349,42	5110,05	4967,47	4872,85	4805,48
λ obs.	5831	5355	5112	4964	4870	4808
Diff.	+ 3,84	- 5,58	- 1,95	+ 3,47	+ 2,85	- 2,52

Série étroite 2.

$$\lambda = 4396,60 + \frac{2750,05}{m + 0,937502},$$

$$n = 22744,84 - \frac{14226,79}{m + 1,562997}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
λ calc.	5815,98	5332,79	5095,03	4953,57	4859,77	4793,01
λ obs.	5812	5338	5098	4950	4856	4796
Diff.	+ 3,98	- 5,21	- 2,97	+ 3,57	+ 3,77	- 2,99

Série nébuleuse 1.

$$\lambda = 4415,99 + \frac{2662,10}{m + 0,917314},$$

$$n = 22644,99 - \frac{13651,13}{m + 1,520146}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
λ calc.	5804,44	5328,51	5095,56	4957,36	4865,87	4801,10
λ obs.	5801	5334,5	5095	4956	4863	4803
Diff.	+ 3,44	- 5,99	+ 0,56	+ 1,36	+ 2,87	- 1,90

Série nébuleuse 2.

$$\lambda = 4398,20 + \frac{2695,38}{m + 0,942970},$$

$$n = 22736,59 - \frac{13933,84}{m + 1,555807}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
λ calc.	5785,45	5314,07	5081,79	4943,49	4851,74	4786,41
λ obs.	5783	5319	5081	4942	4850	4788
Diff.	+ 2,45	- 4,93	+ 0,79	+ 1,49	+ 1,74	- 1,59

Pour permettre de juger de la précision avec laquelle la loi des différences constantes des nombres d'oscillations se manifeste à un calcul indépendant des séries, je n'ai pas fait usage de cette loi. Les valeurs de *n* tirées des quatre séries suivent ci-dessous avec les différences *v* pour les séries étroites et les séries nébuleuses.

Séries étroites			Séries nébuleuses		
<i>m</i>	<i>n</i>	ν	<i>n</i>	ν	
	<i>Série 1</i>	<i>Série 2</i>	<i>Série 1</i>	<i>Série 2</i>	
1	17138,42	17194,00	55,58	17228,19	17284,75
2	18693,60	18751,91	58,31	18766,98	18817,97
3	19569,30	19626,98	57,68	19624,92	19678,11
4	20130,98	20187,45	56,47	20172,02	20228,61
5	20521,87	20577,11	55,24	20551,30	20611,17
6	20809,58	20863,74	54,16	20828,56	20892,47

Avant de donner plusieurs exemples, il me paraît utile d'examiner de plus près les résultats du calcul précédent. Un coup d'œil sur les différences entre les valeurs observées et calculées suffit pour en tirer les conclusions suivantes:

1:o Les différences, bien qu'elles ne soient pas considérables — elles surpassent au maximum très peu 0,1 % des valeurs de λ — sont pourtant plus grandes que les erreurs d'observation probables.

2:o. Les signes des différences, de même que leur grandeur relative, se suivent dans toutes les séries. Les séries étroites s'accordent entre elles; de même les séries nébuleuses. L'ordre de changement des signes est + — + —. La première différence négative (pour $m = 2$) est la plus grande, vient ensuite la première différence positive (pour $m = 1$).

3:o. L'accord des valeurs calculées de ν est satisfaisant, les écarts suivant une marche opposée chez les deux groupes de raies.

Nous continuerons maintenant de donner des exemples de séries de la même espèce pour démontrer que les écarts de la forme hyperbolique sont toujours également disposés et de mêmes signes que dans les exemples ci-dessus. Nous commencerons par les deux séries de *Na* déjà mentionnées. La raie la moins réfrangible (voyez chap. VI) n'entre pas dans le calcul, de même que chez *K*. En revanche, j'ai fait usage de deux autres raies, qu'on n'a pas observées comme des raies doubles à cause de leur caractère nébuleux et de leur intensité faible, mais qui appartiennent sans aucun doute aux mêmes séries que les autres. Puisque les longueurs d'onde mesurées de ces raies se rapportent au milieu de leurs composants supposés, il a été nécessaire de diviser les raies dans ces composants pour avoir des valeurs comparables aux autres raies des séries. Cette division a été exécutée selon les formules

$$n_1 = n - \frac{1}{2} \nu, \quad n_2 = n + \frac{1}{2} \nu \quad \dots \quad (4)$$

où n représente le nombre d'oscillations observé, ν la moyenne de ν tirée des observations les plus exactes des raies doubles de *Na* et n_1 , n_2 les valeurs de n des deux composants. On en obtient ensuite $\lambda_1 = \frac{10^8}{n_1}$, $\lambda_2 = \frac{10^8}{n_2}$. De cette manière j'ai calculé

$$\text{de } \lambda = 4343 \quad \begin{cases} \lambda_1 = 4344,7 \\ \lambda_2 = 4341,3 \end{cases}$$

$$\text{et de } \lambda = 4325 \quad \begin{cases} \lambda_1 = 4326,7 \\ \lambda_2 = 4323,3 \end{cases}$$

Nous ne ferons usage que des deux composants λ_1 .

Na.**Série nébuleuse 1.**

$$\lambda = 3928,150 + \frac{2545,913}{m + 0,441566},$$

$$n = 25457,27 - \frac{16499,37}{m + 1,089686}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
λ calc.	5694,22	4970,89	4667,90	4501,35	4396,01	4323,38
λ obs.	5687,2	4983,0	4667,2	4496,4	4393,0	4326,7
Diff.	+ 7,02	- 12,11	+ 0,70	+ 4,95	+ 3,01	- 3,32

Série étroite 1.

$$\lambda = 3901,303 + \frac{2727,724}{m + 0,203005},$$

$$n = 25632,46 - \frac{17921,77}{m + 0,902188}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
λ calc.	6168,73	5139,49	4752,92	4550,30	4425,56	4341,05
λ obs.	6160,0	5155,0	4751,4	4543,6	4423,0	4344,7
Diff.	+ 8,73	- 15,51	+ 1,52	+ 6,70	+ 2,56	- 3,65

De plus je veux donner comme exemples deux séries d'une autre espèce que les précédentes, l'une de *Li*, l'autre de *K*, doubles comme les susdites, mais d'une autre relation entre les composants des raies doubles.

Li.

$$\lambda = 2246,607 + \frac{847,308}{m + 0,709483},$$

$$n = 44511,57 - \frac{16787,54}{m + 1,086633}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6	7
λ calc.	2742,26	2559,33	2475,02	2426,52	2395,01	2372,89	2356,51
λ obs.	2741,0	2561,5	2475,0	2425,5	2394,5	2373,5	2359,0
Diff.	+ 1,26	- 2,17	+ 0,02	+ 1,02	+ 0,51	- 0,61	- 2,49

K.

$$\lambda = 2803,940 + \frac{1036,532}{m + 1,507754},$$

$$n = 35664,10 - \frac{13183,94}{m + 1,877424}.$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6
γ calc.	3217,27	3099,44	3033,89	2992,14	2963,22	2942,00
λ obs.	3216,5	3101,0	3033,0	2992,0	2963,4	2942,0
Diff.	+ 0,77	- 1,56	+ 0,89	+ 0,14	- 0,18	± 0,00

Si nous examinons maintenant les différences entre les valeurs calculées et observées de λ dans les quatre dernières séries, nous trouvons tout de suite que tout ce qui a été dit des quatre séries de K s'applique également ici. Le changement des signes a lieu dans le même ordre, la grandeur relative est aussi la même à une seule exception près, savoir dans la dernière série, où la différence pour $m = 3$ est plus grande que pour $m = 1$. Dans cette série, toutes les différences, excepté la seconde, sont cependant renfermées dans les limites des erreurs d'observation, de sorte qu'on devrait s'étonner plutôt de l'accord très grand en général que de la différence isolée. Il serait facile de multiplier les exemples, car les séries de tous les éléments examinés montrent la même marche régulière des différences entre le calcul et l'observation.

Mais si toutes les séries diffèrent ainsi de la même manière d'une fonction déterminée, il suit comme la première et la plus importante conclusion que nos séries ne sont pas des arrangements arbitraires de raies, mais qu'il y a une relation déterminée entre les raies qui en font partie, relation du genre même que nous avons supposé, c'est-à-dire que les raies différentes sont des fonctions des nombres entiers consécutifs.

Nous sommes donc en droit d'énoncer le principe fondamental suivant:

Dans les spectres de tous les éléments analysés il y a des séries de raies dont les longueurs d'onde (et les nombres d'oscillations) sont des fonctions déterminées des nombres entiers consécutifs.

Ainsi nous avons fait un pas très important vers le but que nous nous étions proposé. En effet nous serons en état de ranger les raies doubles, trouvées par les méthodes mentionnées dans le chapitre précédent, en séries, ce qui nous permettra de découvrir la correspondance entre les raies spéciales des éléments différents. Cependant cette méthode est encore très imparfaite et très laborieuse. L'arrangement des spectres les plus riches en raies exigerait une infinité d'essais pour trouver la première des séries recherchées. Ensuite il serait sans doute plus facile d'en trouver les autres, mais il serait toujours nécessaire d'avoir des observations assez complètes, car autrement on ne saurait identifier les séries. L'approximation du calcul, bien que, d'après ce que nous avons vu,

elle ne puisse être considérée comme tout à fait satisfaisante, permettra pourtant sans doute de distinguer les raies d'une série de toutes autres, surtout avec la connaissance des différences régulières entre les séries calculées et les séries observées.

14. Suite des recherches sur la forme de la fonction. Malgré tout cela, on n'obtient par le calcul précédent qu'une idée très superficielle de la constitution des spectres, parce que les formules dont nous nous sommes servi ne répondent évidemment à la fonction véritable, d'où il suit qu'elles ne sont nullement propres à fournir des informations sur les relations mutuelles des séries. Par conséquent, le second pas dans mon travail c'était d'essayer d'obtenir par des fonctions d'une autre forme un accord plus parfait entre le calcul et l'observation. Dans ce but le changement le plus important dans la méthode de recherche était de faire usage dans tous les calculs des *nombres d'oscillations* au lieu des longueurs d'onde, surtout parce qu'alors tous les calculs des séries doubles seront réduits à la moitié. En effet on pourra déduire d'une série calculée complètement celle ou celles qui sont formées des autres composants des mêmes raies doubles, si l'on ajoute aux nombres d'oscillations de la première la valeur de ν (ou ν_1 et ν_2) qui seront nécessairement connues d'avance. L'existence d'une relation comme celle des différences constantes des nombres d'oscillations des raies doubles porte à croire que l'expression de ces nombres en fonction des numéros d'ordre des raies doit être plus simple que ne l'est celle des longueurs d'onde. Cette supposition est appuyée par la considération que le nombre d'oscillations que fait un corps ne dépend que des propriétés de ce corps, tandis que la longueur d'onde est aussi fonction des propriétés du milieu dans lequel se propagent les vibrations. Aussi l'essai de se servir des nombres d'oscillations, dans la recherche des régularités des spectres, a-t-il été couronné d'un succès complet. Il s'est montré que ces nombres ont une supériorité décidée sur les longueurs d'onde, dès qu'il s'agit de recherches théoriques. Ainsi mon premier soin a été de calculer les nombres d'oscillations des raies spectrales. Mais un calcul des vrais nombres d'oscillations exigerait, pour être de quelque valeur, une connaissance de la vitesse de propagation de la lumière dans l'air pour toutes les raies, connaissance qui devrait être aussi exacte que les déterminations des longueurs d'onde. Une telle précision n'étant pas encore atteinte, il nous faut renoncer au calcul des nombres d'oscillations eux-mêmes, bien que ces nombres soient les seuls qui conservent une valeur constante dans toutes les circonstances. Au lieu de ceux-ci j'ai préféré calculer les valeurs inverses de λ , multipliées par 10^8 , λ étant exprimé en unités d'ÅNGSTRÖM (10^{-7} mm.). J'ai désigné ces nombres par $n = \frac{10^8}{\lambda}$. Ils ne sont pas proportionnels aux vrais nombres d'oscillations dans toute la rigueur du terme, la dispersion de l'air étant négligée; mais les différences qui en résultent sont entièrement sans influence sur les mesures dont je ferai usage dans ce mémoire. Les valeurs de n des raies jusqu'ici mesurées tombent entre 7000 et 56000. On a donc ordinairement cinq chiffres entiers, ce qui m'a paru convenable afin d'éviter trop de décimales, d'autant plus qu'on est déjà forcé de se servir de sept chiffres dans les nombres des longueurs d'onde, si l'on veut faire valoir toute la précision des méthodes nouvelles de mesures. Les longueurs d'onde des spectres des métaux étant exprimées par cinq chiffres dans les mesures

les plus exactes qu'on ait faites jusqu'ici, j'ai ajouté une décimale aux cinq chiffres entiers dans les nombres de n , pour être sûr que la précision des mesures n'est pas diminuée par les réductions. Les nombres de n s'accordent très bien avec l'unité de longueur dans le système (C. G. S.). En effet, si l'on représente par λ_1 la valeur de λ en cm., on obtient

$$\lambda_1 = 10^{-8} \cdot \lambda, \quad n = \frac{10^8}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1}.$$

Donc, le nombre n signifie le *nombre des longueurs d'onde sur l'unité de longueur* (1 cm.) dans l'air sous la pression de 760 mm. et à 16° C., les mesures absolues d'ÅNGSTRÖM, sur lesquelles se fondent presque tous les nombres dont je ferai usage, étant exécutées sous ces circonstances.

J'appellerai dans la suite les nombres n *nombres d'ondes*. Avant de commencer sérieusement mes recherches j'ai calculé ces nombres pour la plupart des raies spectrales mesurées.

15. Les séries des différences des nombres d'ondes. Les nombres n ne différant des nombres d'oscillations que par un facteur constant (V. ci-dessus), nous en pourrons faire usage au lieu de ceux-ci sans rien changer à la forme des fonctions. Alors il s'est montré aussitôt, quand ces nombres ont été rangés en séries de la même manière que les longueurs d'onde correspondantes, qu'on avait obtenu un avantage important. Déjà auparavant et dès le commencement du travail, après avoir disposé à l'essai des raies en séries, j'avais toujours calculé les différences entre les raies consécutives, afin de voir s'il se montrerait une variation régulière avec l'accroissement des numéros d'ordre des raies. Ici j'ai fait le même calcul. Mais tandis qu'il avait été impossible dans le premier cas de découvrir aucune relation entre ces différences dans les séries diverses, soit dans le même élément, soit dans des éléments analogues, il s'est montré ici immédiatement une régularité qui pouvait servir de guide pour trouver les raies correspondantes des éléments différents. Il suffira pour s'en convaincre de renvoyer à la table I (chap. VI) où sont réunies les séries des métaux alcalins en nombres d'ondes. Nous voyons par exemple que les différences de ces nombres des séries de *Li* et de *Na* se correspondent parfaitement:

Séries étroites.				Séries nébuleuses.				
<i>Li</i>	<i>Na</i>		<i>Li</i>	<i>Na</i>		<i>Li</i>	<i>Na</i>	
	Série 1.	Série 2.		Série 1.	Série 2.		Série 1.	Série 2.
3290,2	3165,6	3159,0	5338,3	5386,7	5386,8			
1694,5	1647,0	1655,6	2476,7	2484,9	2477,0			
			1349,5	1357,9	1363,9			

Cette analogie est encore plus frappante dans la famille des éléments *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Hg*, où les valeurs des deux premières différences sont les suivantes:

Première série étroite.

<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Hg</i>
10679,5	11764,0	11090,7	11616,1
4017,2	4312,5	4115,3	4256,3

Première série nébuleuse.

<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Hg</i>
6241,8	5812,3	5871,1	5800,8
2775,3	2636,4	2632,7	2631,8

Donc, les différences des nombres d'ondes des raies correspondantes sont à peu près de la même grandeur chez les éléments de la même famille naturelle. Pour étudier de plus près ces rapports j'ai calculé les différences en question, que je désigne par Δn , dans toutes les séries que j'ai connues. Il s'est montré qu'il y a des nombres de toutes les grandeurs, mais que les valeurs de Δn d'une série sont toutes ou plus grandes ou plus petites que celles des termes correspondants d'une autre. Nous le verrons le plus évidemment à l'aide de la table suivante qui contient les valeurs de Δn des raies consécutives dans la plupart des séries qui sont connues dans une étendue un peu plus grande. Les séries sont rangées suivant la grandeur des valeurs de Δn dans le deuxième terme, le premier terme n'étant pas connu dans toutes les séries. Pour la désignation des séries je renvoie au chapitre V.

Valeurs de Δn .

Désignation des séries.	Numéros d'ordre des différences.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Li</i> [<i>P</i> ₁₂]	16026,8	5542,4	2556,6	1364,4	824,6	533,8	369,5	258,9
<i>Na</i> [<i>D</i> ₁]	—	5386,7	2484,9	1357,9	813,9	523,5	—	—
<i>Ca</i> [<i>D</i> ₁]	—	4996,7	2323,9	1246,3	723,4	—	—	—
<i>Na</i> [<i>P</i> ₁]	13314,9	4751,4	2280,2	1233,5	—	—	—	—
<i>Tl</i> [<i>S</i> ₂]	12278,3	4395,1	2089,6	1213,0	732,4	465,6	350,1	250,2
<i>K</i> [<i>P</i> ₁]	11685,9	4303,8	2050,3	1158,0	723,0	451,8	322,5	245,5
<i>Mg</i> [<i>S</i> ₁]	10679,5	4017,2	1957,5	1116,5	685,6	—	—	—
<i>Ca</i> [<i>S</i> ₁]	8943,7	3507,8	1759,3	1015,0	620,6	—	—	—
<i>Na</i> [<i>S</i> ₁]	7484,8	3165,6	1647,0	962,6	600,1	407,6	—	—
<i>K</i> [<i>D</i> ₁]	—	2842,7	1507,5	881,2	550,5	385,8	256,9	—
<i>Mg</i> [<i>D</i> ₁]	6241,8	2775,3	1476,7	868,4	561,4	—	—	—
<i>Zn</i> [<i>D</i> ₁]	5812,3	2636,4	1416,8	862,7	—	—	—	—

Un examen de la table nous fait voir que les termes de toutes les séries diminuent assez rapidement avec l'accroissement du numéro d'ordre. En même temps les valeurs de Δn de la même série, comme des séries différentes, se rapprochent. Mais en comparant les séries terme à terme, on trouve, comme nous l'avons dit, que la variation de grandeur se fait toujours dans la même direction. Si l'on suit donc, en commençant par le nombre

16026,8, les valeurs de la première colonne de haut en bas et si l'on parcourt ensuite de la même manière colonne après colonne jusqu'au nombre 245,5, on peut se convaincre que toutes les valeurs de Δn forment une seule série de nombres continuellement décroissants. Il y a cependant quelques exceptions, savoir le nombre 723,4 dans la série $Ca[D_1]$ qui est inférieur au nombre suivant 732,4, et les nombres 561,4 et 256,9 dont celui-là paraît trop grand, celui-ci, au contraire, trop petit. Ces anomalies, qui se trouvent toutes dans le dernier terme d'une série, lequel est toujours assez incertain, sont entièrement renfermées dans les limites d'erreurs et dépendent probablement du manque d'exactitude des mesures. Au lieu du nombre 256,9, on a par exemple dans la série parallèle $K[D_2]$ le nombre 266,9, qui devrait être égal à celui-là et qui s'accorde parfaitement avec les valeurs de Δn des séries voisines. Pour donner une idée de l'influence des erreurs d'observation, je citerai ici à côté de la série $Zn[D_1]$, telle qu'elle se trouve dans la table calculée d'après les observations de MM. HARTLEY et ADENEY, la même série selon MM. LIVEING et DEWAR.

H. A.	5812,3	2636,4	1416,8	862,7
L. D.	5792,1	2621,9	1409,4	830,6
Diff.	20,2	14,5	7,4	32,1

La différence entre les mesures atteint donc son apogée dans le dernier terme, sans doute parce que les raies les plus faibles ont été mesurées avec une moindre précision que les autres. Ces exemples sous les yeux, nous n'aurons pas besoin de nous arrêter aux anomalies insignifiantes que nous avons rencontrées, et nous pourrons considérer comme confirmée par les nombres cités dans la table la loi suivante:

Si l'on arrange, d'après la grandeur d'un terme quelconque, les séries de Δn , déduites de séries connues des nombres d'ondes, tous les autres termes des séries se suivent aussi dans le même ordre de grandeur. Cela est vrai même quand on déplace une série quelconque relativement aux autres en augmentant ou diminuant d'un même nombre entier les numéros d'ordre de tous les termes de la série.

On peut énoncer cette loi aussi d'une autre manière:

Toutes les différences des termes correspondants de deux séries quelconques de Δn ont le même signe.

Si l'on suppose ces séries de Δn construites graphiquement avec les numéros d'ordre (m) des termes pour abscisses et les valeurs de Δn pour ordonnées et les points ainsi obtenus liés entre eux par des courbes continues, la propriété susdite indique simplement que ces courbes ne se coupent jamais à une distance finie. Car s'il en était autrement, les termes d'une série seraient plus grands d'un côté du point d'intersection, de l'autre ils seraient plus petits que les termes correspondants de l'autre série, ce qui est contraire à la loi établie plus haut. Un déplacement des séries de la manière susdite correspond géométriquement à une translation des courbes parallèlement à l'axe des abscisses, égale à un nombre entier des unités de m . Après une telle translation, de même qu'auparavant,

il n'y a pas de points d'intersection entre les courbes différentes. Mais si cela est vrai pour toutes les courbes, on peut admettre comme très probable qu'elles ne se coupent pas non plus pendant la translation, et qu'une courbe en passant une autre y coïncide parfaitement. En effet, en regardant fig. 1, nous voyons la série $Zn[D_1]$ dans deux positions différentes (aa et bb) qui se distinguent par les valeurs de m , qui dans le second cas sont plus grandes d'une unité que dans le premier. Si nous supposons que la courbe soit arrivée dans la seconde position par une translation parallèlement à l'axe des m , il faut, d'après la table, qu'elle ait passé toutes les autres courbes, dont trois sont représentées dans notre figure. Il suffira sans doute de jeter un coup d'œil sur ces courbes pour admettre la probabilité de l'hypothèse qu'on peut faire coïncider toutes les courbes par des translations parallèles à l'axe des m , car, en tant qu'on peut en juger par la figure, la différence des abscisses de deux courbes quelconques est constante pour toutes les valeurs de l'ordonnée. Si notre hypothèse, contre toute attente, n'est pas rigoureusement vraie, nous aurons du moins une approximation très satisfaisante.

Supposons donc que les courbes soient toutes de la même forme et qu'elles ne diffèrent que par leurs positions. L'équation d'une quelconque d'entre elles étant

$$\Delta n = F(m),$$

les autres auront des équations de la forme

$$\Delta n = F(m + \mu),$$

où μ est une constante, qui a des valeurs différentes pour les séries diverses, et qui dépend de combien il faut transférer la courbe considérée pour qu'elle coïncide avec la première courbe. L'expression générale d'une série de différences devient donc

$$\Delta n = F(m + \mu), \dots \quad (5)$$

où Δn est la différence des nombres d'ondes de deux termes consécutifs d'une série de raies, m le numéro d'ordre de la différence et μ une constante caractéristique de la série. D'où il suit que *la forme de la fonction F , de même que toutes les constantes, excepté μ , sont les mêmes pour toutes les séries*. Cependant il ne faut pas oublier que nos conclusions, étant tirées de l'examen des propriétés des séries, sont assujetties à la même incertitude que les mesures des raies dont sont formées ces séries.

16. Les séries des nombres d'ondes. Maintenant nous pouvons retourner sans difficulté aux séries originales, qui sont formées des nombres d'ondes des raies spectrales. Les nombres d'ondes, n , croissant toujours avec l'accroissement des numéros d'ordre des raies, nous avons généralement, en représentant par n_m le nombre d'ondes de la m -ième raie d'une série,

$$n_m = n_{m+1} - \Delta n,$$

ou si l'on remplace Δn par sa valeur tirée de l'équation (5) et continue la série en avant

$$\begin{aligned} n_m &= n_{m+1} - F(m + \mu), \\ n_{m+1} &= n_{m+2} - F(m + 1 + \mu), \\ n_{m+2} &= n_{m+3} - F(m + 2 + \mu), \\ &\vdots \end{aligned}$$

Or, nous avons déjà admis (n:o 13), en examinant les séries de n , que la valeur de n s'approche toujours pour $m = \infty$ d'une limite finie que nous désignerons par n_0 , et la forme des séries de Δn , comme aussi celle des courbes correspondantes, nous force à supposer la limite de Δn ou de $F(m + \mu)$ égale à 0 pour $m = \infty$. En ajoutant les équations précédentes membre à membre, nous aurons donc

$$n_m = n_0 - \sum_{m=0}^{\infty} F(m + \mu), \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6)$$

où la somme est toujours finie en même temps que n_0 .

De même une autre série nous donne

$$n'_m = n'_0 - \sum_{m'}^{\infty} F(m + \mu'),$$

où n'_0 , μ' sont les constantes qui correspondent à n_0 , μ dans l'équation précédente et n'_{-m} la valeur du m -ième terme de la série. Or, les deux sommes qui entrent dans ces équations possèdent le même nombre de termes et nous savons par ce qui précède qu'un terme quelconque dans l'une des sommes ne diffère du terme correspondant de l'autre que par la valeur de la constante μ . Donc, l'une des sommes est transformée dans l'autre, si μ est changé en μ' , d'où il suit qu'elles ne sont que deux valeurs différentes de la même fonction de μ . En mettant

$$\sum_m^{\infty} F(m + \mu) = f(m + \mu),$$

l'équation des nombres d'ondes d'une série de raies spectrales peut s'écrire

$$n = n_0 - f(m + \mu), \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (7)$$

où n est le nombre d'ondes d'une raie quelconque, m son numéro d'ordre, n_0 et μ deux constantes caractéristiques de la série, mais la forme de la fonction et toutes les autres constantes qui peuvent y entrer sont les mêmes dans toutes les séries.

La forme des courbes qui représentent les séries de n , nous montre qu'elles ont probablement deux asymptotes, l'une parallèle à l'axe des m , de laquelle nous avons déjà parlé, savoir la ligne $n = n_0$, l'autre parallèle à l'axe des n . Pour $n = n_0$ nous avons donc $m = \infty$ ou

$$f(m + \mu) = 0 \quad \text{pour } m = \infty.$$

Quant à l'asymptote parallèle à l'axe des n , elle doit être de la forme

$$m + \mu + C = 0,$$

C étant une constante qui a, d'après ce qui précède, la même valeur dans toutes les séries. Or, rien n'étant déterminé sur la grandeur absolue de la constante μ , nous pouvons y comprendre la constante C et l'équation de l'asymptote parallèle à l'axe des n sera

$$m + \mu = 0,$$

d'où

$$f(m + \mu) = \infty \quad \text{pour } m + \mu = 0.$$

La fonction la plus simple qui satisfait aux conditions trouvées, c'est

$$f(m + \mu) = \frac{C_0}{m + \mu},$$

où C_0 devrait être une constante commune à toutes les séries. Mais l'équation de n que nous en déduisons, c'est-à-dire

$$n = n_0 - \frac{C_0}{m + \mu} \quad \dots \quad (8)$$

n'est autre chose que l'expression (2) de n:o 13

$$(n - n_0)(m + \mu_1) = C_1,$$

où μ_1 correspond à μ et C_1 à $-C_0$. Nous avons déjà examiné cette formule, qui ne remplit pas la condition de donner toujours la même valeur de la constante C_1 , comme nous pouvons le voir en comparant les valeurs de cette constante dans les séries données comme exemples dans le n:o 13. Du reste, les différences considérables qui existent entre le calcul et les observations nous ont fait voir que cette formule n'est pas applicable.

Procédons donc à l'examen de la formule la plus simple après la précédente

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2} \quad \dots \quad (9)$$

où N_0 est une constante. J'étais justement en train d'étudier cette équation lorsque j'ai vu publié le calcul de M. BALMER du spectre de l'hydrogène. J'ai examiné alors la formule dont s'est servi M. BALMER, savoir

$$H = h \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

où H représente la longueur d'onde, m le numéro d'ordre de la raie et h une constante. Si nous introduisons ici des nombres d'ondes au lieu des longueurs d'onde elles-mêmes, en mettant

$$H = \frac{10^8}{n}, \quad h = \frac{10^8}{n_0},$$

nous trouvons

$$n = n_0 \cdot \frac{m^2 - 4}{m^2}$$

ou

$$n = n_0 - \frac{4 n_0}{m^2}.$$

Cette équation coïncide évidemment avec l'équation (9), en posant $N_0 = 4n_0$, $\mu = 0$, ce qui prouve que la formule de M. BALMER est un cas particulier de l'équation (9). Comme il est connu que la formule de M. BALMER représente d'une manière complètement satisfaisante le spectre élémentaire de l'hydrogène, nous avons une raison à priori de croire que notre équation (9) sera plus applicable que l'équation précédente (8).

17. Calcul de la constante N_0 . Pour faire ressortir la supériorité de la formule (9) nous commencerons par calculer la valeur de la constante h dans la formule de M. BALMER pour en déduire notre constante N_0 ou $4n_0$, laquelle doit être commune à toutes les séries de tous les éléments. Nous nous servirons dans ce but des longueurs d'onde données par M. ÅNGSTRÖM aux pag. 31, 32 des »Recherches sur le spectre solaire» pour les quatre raies du spectre élémentaire de l'hydrogène qui sont situées dans la partie visible du spectre.

De la formule susdite nous trouvons

$$h = H \cdot \frac{m^2 - 4}{m^2},$$

dont on obtient pour les longueurs d'onde spéciales

$$\begin{aligned} h &= \frac{3^2 - 4}{3^2} \cdot 6562,10 = 3645,611 \\ &= \frac{4^2 - 4}{4^2} \cdot 4860,74 = 3645,555 \\ &= \frac{5^2 - 4}{5^2} \cdot 4340,10 = 3645,684 \\ &= \frac{6^2 - 4}{6^2} \cdot 4101,20 = 3645,510 \\ \text{Moyenne } h &= 3645,590 \end{aligned}$$

On a donc

$$H = 3645,59 \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

d'où l'on obtient

$$n = 27430,4 \left(1 - \frac{4}{m^2}\right)$$

ou

$$n = 27430,4 - \frac{109721,6}{m^2}.$$

Il s'ensuit que le nombre $N_0 = 109721,6 = 4 \cdot 27430,4 = \frac{4 \cdot 10^8}{3645,59}$.

Voilà donc la valeur de notre constante que je désignerai toujours par N_0 . La suite nous apprendra qu'elle remplit d'une manière assez satisfaisante la condition que nous avons trouvée, c'est-à-dire d'être commune à toutes les séries. Quant à la valeur la plus exacte de ce nombre il faut se souvenir que les raies de H dont je me suis servi sont des raies qu'a mesurées M. ÅNGSTRÖM avec la plus grande précision. De plus, ce sont les mesures absolues de M. ÅNGSTRÖM sur lesquelles se basent toutes les déterminations de longueurs d'onde dont j'ai fait usage dans mes calculs. Je n'ai donc pas hésité à choisir cette valeur

$$N_0 = 109721,6, \quad \log N_0 = 5,0402922.$$

Il nous reste à prouver que l'équation (9) avec le nombre N_0 comme valeur de la constante peut représenter avec une très grande approximation toutes les séries des raies spectrales. Mais on comprend facilement qu'on ne peut donner cette preuve qu'en démontrant dans chaque cas spécial l'accord entre le calcul et les observations. C'est à cette preuve qu'est consacrée en grande partie la dernière moitié de ce mémoire dans laquelle sont calculées les séries d'éléments divers. J'y renvoie donc pour la démonstration de la proposition suivante:

Dans les spectres de tous les éléments examinés jusqu'ici, les raies les plus fortes forment des séries qui sont représentées avec une très grande approximation par l'équation

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2}$$

où n signifie le nombre d'ondes, m le numéro d'ordre de la raie dans la série, $N_0 = 109721,6 = \text{num. log } 5,0402922$, n_0 et μ des constantes caractéristiques des séries spéciales.

Après l'examen des séries connues, nous nous occuperons en détail des résultats du calcul et des propriétés de la fonction précédente.

18. Méthode de calculer les séries. Les séries étant formées des composants des doublets et des triplets, il résulte de la propriété fondamentale des raies doubles que les

nombre d'ondes des termes d'une série peuvent être déduits des termes correspondants d'une autre du même groupe par l'addition ou la soustraction de la valeur de ν (ou ν_1 , ν_2). Il suffit donc de calculer, avec la valeur moyenne de ν (ν_1 et ν_2), les constantes n_0 et μ d'une seule série des deux ou trois dont les groupes sont formés. J'ai choisi de chaque groupe la série la moins réfrangible, qui est aussi la plus forte. Cependant, pour donner dans le calcul le même poids à toutes les séries, j'ai réduit, par la soustraction de ν (ou de ν_1 et $\nu_1 + \nu_2$) de leurs nombres d'ondes, les séries plus réfrangibles à cette première série. Les moyennes des nombres directement observés et de ces nombres calculés ont depuis servi au calcul des constantes.

Voici, comme exemple, les séries étroites de Mg , désignées par S_1 , S_2 , S_3 resp.

Valeurs de λ .

m	2	3	4	5	6	7
S_1	5183,0	3336,3	2942,0	2781,8	2698,0	2649,0
S_2	5172,0	3331,8	2938,5	2778,7	2695,0	2646,0
S_3	5166,7	3329,1	2937,5	2776,9	2693,5	—

Valeurs de n , ν_1 et ν_2 .

S_1	19293,8	29973,3	33990,5	35948,0	37064,5	37750,1
ν_1	41,1	40,5	40,5	40,0	41,3	42,8
S_2	19334,9	30013,8	34031,0	35988,0	37105,8	37792,9
ν_2	19,8	24,4	11,6	23,4	20,6	—
S_3	19354,7	30038,2	34042,6	36011,4	37126,4	—

De tous les triplets étroits et nébuleux qui ont servi au calcul on obtient les valeurs moyennes

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 41,4 \\ \nu_2 &= 20,6 \end{aligned} \quad | \quad \nu_1 + \nu_2 = 62,0.$$

Valeurs de n réduites à la série S_1 .

S_1 obs.	19293,8	29973,3	33990,5	35948,0	37064,5	37750,1
S_2 réd.	19293,5	29972,4	33989,6	35946,6	37064,4	37751,5
S_3 réd.	19292,7	29976,2	(33980,6)	35949,4	37064,4	—
Moy.	19293,3	29974,0	33990,1	35948,0	37064,4	37750,8

Après le calcul des constantes n_0 et μ de la première série au moyen de ces valeurs des nombres d'ondes, les constantes n_0 des autres séries s'obtiennent par l'addition de ν_1 pour la deuxième série et $\nu_1 + \nu_2$ pour la troisième à la valeur de n_0 de la première.

Maintenant, il nous faut exposer la méthode qui a été suivie pour le calcul des constantes. La manière la plus naturelle aurait été de les calculer d'après la méthode des moindres carrés. Or, les équations étant du troisième degré, cette méthode n'était pas directement applicable. Il faudrait d'abord trouver des valeurs approximées qu'on pourrait corriger ensuite par la méthode plus exacte. D'un autre côté, on ne pouvait juger

convenable de se donner tant de peine pour le calcul de matériaux aussi mêlés que le sont les déterminations de longueurs d'onde exécutées jusqu'ici, surtout quand on peut espérer d'en avoir de meilleures dans peu de temps. A présent qu'on est souvent forcé de ramasser les raies d'une même série des déterminations de trois ou quatre observateurs différents, la plus grande exactitude du calcul ne serait qu'une chimère. Dès qu'on aura de nouvelles mesures, il sera aussi temps de donner le plus grand soin possible au calcul des constantes. Cependant il sera toujours nécessaire de faire usage d'une méthode préliminaire, non seulement pour obtenir des valeurs approximatives des constantes, mais encore pour être en état de juger sans trop de peine si une certaine suite de raies spectrales forment réellement une série du genre dont il s'agit ici.

Le calcul d'une série, d'après la méthode que j'ai suivie, se divise en deux parties:

1:o. Détermination de la constante μ .

Soient n_m , n_{m+1} les nombres d'ondes de deux termes consécutifs d'une série. Nous avons

$$n_m = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2}, \quad n_{m+1} = n_0 - \frac{N_0}{(m + 1 + \mu)^2}$$

et la différence de ces termes

$$\Delta n_{m, m+1} = n_{m+1} - n_m = \frac{N_0}{(m + \mu)^2} - \frac{N_0}{(m + 1 + \mu)^2}$$

On voit que Δn est toujours indépendant de la constante n_0 . De plus, un examen de l'expression de Δn nous fait voir qu'à chaque valeur positive de Δn ne correspond qu'une seule valeur positive de $m + \mu$. Donc, si l'on connaît les valeurs de toutes les différences de la forme en question pour des valeurs de $m + \mu$ assez rapprochées, on en peut déduire ce nombre, $m + \mu$, par interpolation, en cherchant la valeur qui correspond à la différence Δn donnée. On obtient de cette manière autant de nombres qu'on a des valeurs de Δn . Ces nombres, $m + \mu$, s'augmentent, comme on le voit, d'une unité de différence en différence, comme les numéros d'ordre des raies. La plus petite des deux valeurs de $m + \mu$ qui entrent dans l'expression de Δn , correspond à la raie antécédente de la série, c'est-à-dire à celle qui a le moindre nombre d'ondes. Or, m et μ formant toujours les termes d'une somme, il est clair qu'on ne peut déterminer la constante μ séparément sans faire une supposition spéciale, par exemple qu'on aura toujours $\mu < 1$. Nous voulons faire cette supposition qui sera évidemment sans influence sur le calcul. Dans chap. V, nous nous occuperons en détail de cette question. Pour obtenir la valeur la plus vraisemblable de μ , nous séparerons les parties fractionnaires de toutes les sommes $m + \mu$, dont nous aurons un nombre égal à celui des valeurs de Δn . Ensuite nous en prenons la moyenne tout en ayant égard au poids différent qu'il faut attribuer aux nombres spéciaux. Nous verrons qu'il sera très convenable de prendre ces poids proportionnels à $\lambda^2_{m+1} \cdot D_{m, m+1}$, où D désigne la variation de Δn pour une variation de μ égale à 0,01.

2:o. Détermination de la constante n_0 .

Après avoir calculé le nombre μ , on trouve une valeur de la constante n_0 pour chaque raie de la série, en ajoutant à la valeur donnée de n la valeur correspondante de $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$, qu'on obtient par l'introduction de la valeur de μ , déjà trouvée. En effet, notre équation (9) nous donne

$$n_0 = n + \frac{N_0}{(m + \mu)^2}$$

formule qui renferme la règle énoncée. Pour déduire des nombres obtenus la moyenne de n_0 , nous leur donnerons des poids proportionnels aux valeurs correspondantes de λ^2 .

Maintenant, il nous faut faire voir d'où viennent les poids que nous avons attribués à μ et à n_0 . Pour y parvenir nous admettons d'abord que l'écart moyen des déterminations de longueurs d'onde est le même dans toute l'étendue du spectre, c'est-à-dire environ 0,5 d'une unité d'ÅNGSTRÖM, comme il résulte d'un examen comparatif des mesures spéciales. Il nous faut donc choisir les valeurs de μ et de n_0 de façon à obtenir les mêmes écarts moyens entre les valeurs observées et calculées de λ dans les parties différentes du spectre. A cet effet, j'ai calculé les constantes sous les conditions

$$[\delta\lambda] = 0 \text{ et, approximativement, } \delta\lambda_1 = \delta\lambda_r,$$

en désignant par $\delta\lambda$ la différence entre la valeur calculée et la valeur observée de λ ; $\delta\lambda_1$ et $\delta\lambda_r$ sont les écarts du premier et du dernier terme resp. De cette manière, la courbe qui représente la vraie fonction est coupée par notre courbe en deux points au moins, les écarts des termes extrêmes étant égaux en signe et en grandeur, et la somme des écarts positifs égalant celle des écarts négatifs.

Voici comment les poids adoptés sont déduits des conditions établies. Soit $\delta(\Delta n)$ la variation de Δn qui correspond à une variation de μ égale à $\delta\mu$, et D la valeur de $\delta(\Delta n)$ pour $\delta\mu = 0,01$. On a

$$\Delta n_{12} = n_2 - n_1 = \frac{10^8}{\lambda_2^2} - \frac{10^8}{\lambda_1^2},$$

d'où l'on obtient

$$\delta(\Delta n_{12}) = -10^8 \left(\frac{\delta\lambda_2}{\lambda_2^2} - \frac{\delta\lambda_1}{\lambda_1^2} \right).$$

De même

$$\delta(\Delta n_{23}) = -10^8 \left(\frac{\delta\lambda_3}{\lambda_3^2} - \frac{\delta\lambda_2}{\lambda_2^2} \right),$$

.....

$$\delta(\Delta n_{r-1, r}) = -10^8 \left(\frac{\delta\lambda_r}{\lambda_r^2} - \frac{\delta\lambda_{r-1}}{\lambda_{r-1}^2} \right).$$

Mais

$$\frac{\delta\mu_{12}}{0,01} = \frac{\delta(\Delta n_{12})}{D_{12}},$$

donc

$$D_{12} \cdot \delta\mu_{12} = 10^{-2} \cdot \delta(\Delta n_{12}) = -10^{-10} \left(\frac{\delta\lambda_2}{\lambda_2^2} - \frac{\delta\lambda_1}{\lambda_1^2} \right),$$

d'où, en multipliant par λ_2^2 ,

$$\lambda_2^2 \cdot D_{12} \cdot \delta\mu_{12} = -10^{-10} (\delta\lambda_2 - \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} \cdot \delta\lambda_1).$$

De même on obtient

$$\lambda_3^2 \cdot D_{23} \cdot \delta\mu_{23} = -10^{-10} (\delta\lambda_3 - \frac{\lambda_3^2}{\lambda_2^2} \cdot \delta\lambda_2), \text{ etc.}$$

L'addition de ces équations donne

$$[\lambda_{m+1}^2 \cdot D_{m, m+1} \cdot \delta\mu_{m, m+1}]^{r-1} = -10^{-10} \left(\delta\lambda_2 + \delta\lambda_3 + \dots + \delta\lambda_r - \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} \delta\lambda_1 - \frac{\lambda_3^2}{\lambda_2^2} \delta\lambda_2 - \dots - \frac{\lambda_r^2}{\lambda_{r-1}^2} \delta\lambda_{r-1} \right) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (10)$$

En supposant approximativement

$$\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \frac{\lambda_3^2}{\lambda_2^2} = \dots = \frac{\lambda_r^2}{\lambda_{r-1}^2} = k,$$

le second membre de cette équation se réduit à

$$-10^{-10} ([\delta\lambda] - \delta\lambda_1 - k [\delta\lambda] + k \cdot \delta\lambda_r).$$

Mais nous avons supposé que $[\delta\lambda] = 0$; cette expression devient donc

$$-10^{-10} (k \cdot \delta\lambda_r - \delta\lambda_1) = -10^{-10} (\delta\lambda_r - \delta\lambda_1),$$

en donnant à k la valeur 1 qui correspond à $r = \infty$.

Il résulte de là qu'on satisfait approximativement à la condition

$$\delta\lambda_1 = \delta\lambda_r,$$

quand on donne aux valeurs différentes de μ des poids proportionnels à $\lambda_{m+1}^2 \cdot D_{m, m+1}$, car cela équivaut à égaler à zéro le premier membre de l'équation (10).¹
Pour trouver les poids des valeurs spéciales de n_0 , la condition $[\delta\lambda] = 0$ suffit. On a

$$n = \frac{10^8}{\lambda}, \quad \delta n = -\frac{10^8}{\lambda^2} \cdot \delta\lambda, \quad \delta\lambda = -10^{-8} \cdot \lambda^2 \cdot \delta n.$$

μ étant déjà déterminé, de l'équation

$$n_0 = n + \frac{N_0}{(m + \mu)^2}$$

on tire

$$\delta n_0 = \delta n.$$

Donc $[\delta\lambda] = 0$ équivaut à

$$[\lambda^2 \cdot \delta n_0] = 0,$$

c'est-à-dire, on donnera aux valeurs spéciales de n_0 des poids proportionnels aux carrés des valeurs de λ correspondantes.

19. **Construction d'une table d'interpolation.** Pour être en état d'exécuter les calculs exposés dans le n:o précédent sans trop de peine, il nous faut une table qui contienne les valeurs de la fonction $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$ et leurs différences Δn de m à $m + 1$ pour des valeurs de $m + \mu$, assez rapprochées pour permettre d'en interpoler les autres avec une exactitude correspondante à celle des mesures. Après m'être convaincu préalablement que notre formule peut représenter les observations d'une manière assez satisfaisante, j'ai calculé une table de ce genre qu'on trouve ci-dessous. Je l'ai reproduite principalement dans le but de permettre de contrôler les calculs suivants. Elle contient toutes les valeurs de la fonction $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$ ou $\frac{109721,6}{(m + \mu)^2}$ de $m + \mu = 1,00$ jusqu'à $m + \mu = 10,00$ pour toutes les centièmes (ou de $m = 1$ à $m = 9$ et de $\mu = 0,00$ à $\mu = 1,00$), avec les différences Δn de ces nombres de m à $m + 1$ pour la même valeur de μ . Les nombres sont calculés à une décimale en conformité des valeurs de n . La table n'a été étendue qu'à partir de $m + \mu = 1$, parce qu'il ne paraît pas y avoir des valeurs de $m + \mu < 1$; dans tous les cas on n'en trouve pas dans les séries connues. La table est disposée de manière que tous les nombres où entre la même valeur de m , sont rangés dans la même colonne verticale sous la valeur de m correspondante et d'après les valeurs croissantes de μ , qui sont données en

¹ Les résultats des calculs montrent que l'accord des valeurs de $\delta\lambda_1$ et $\delta\lambda_r$ est suffisant, excepté dans quelques cas où le premier terme de la série surpasse considérablement les autres.

centièmes dans les colonnes extrêmes à gauche et à droite. Le nombre 5961,8, par exemple, dans la colonne 4 et la ligne 29 est donc égal à $\frac{109721,6}{(4,29)^2}$. Dans les colonnes désignées Δn , j'ai donné en petits chiffres les différences entre les nombres de la même ligne horizontale. Ainsi on a, par exemple, dans la ligne 17

$$12382,1 = 23300,9 - 10918,8 = \frac{109721,6}{(2,17)^2} - \frac{109721,6}{(3,17)^2}.$$

Table des valeurs de la fonction $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$

pour toutes les valeurs de m , de $m = 1$ à $m = 9$, et de μ , de $\mu = 0,00$ à $\mu = 1,00$, avec leurs différences, Δn , de m à $m + 1$.

μ	1	Δn	2	Δn	3	Δn	4	Δn	5	Δn	6	Δn	7	Δn	8	Δn	9	μ
0,00	109721,6	82291,2	27430,4	15239,1	12191,3	5333,7	6857,6	2468,7	4388,9	1341,1	3047,8	808,6	2289,2	524,8	1714,4	359,8	1854,6	0,00
01	107559,7	80401,6	27158,1	15047,7	12110,4	5287,0	6823,4	2452,0	4371,4	1333,7	3037,7	804,9	2282,8	522,7	1710,1	358,5	1851,6	01
02	105461,0	78571,1	26889,9	14859,5	12030,4	5240,9	6789,5	2435,5	4354,0	1326,4	3027,6	801,1	2226,5	520,6	1705,9	357,3	1848,6	02
03	103423,1	76797,5	26625,6	14674,5	11951,1	5195,2	6755,9	2419,2	4336,7	1319,1	3017,6	797,5	2220,1	518,5	1701,6	356,0	1845,6	03
04	101443,8	75078,6	26365,2	14492,6	11872,6	5150,1	6722,5	2403,0	4319,5	1311,9	3007,6	793,8	2213,8	516,4	1697,4	354,8	1842,6	04
05	99520,7	73412,0	26108,7	14313,8	11794,9	5105,6	6689,3	2386,9	4302,4	1304,7	2997,7	790,1	2207,6	514,4	1693,2	353,5	1839,7	05
06	97651,8	71796,0	25855,8	14137,9	11717,9	5061,5	6656,4	2371,0	4285,4	1297,6	2987,8	786,5	2201,3	512,3	1689,0	352,3	1836,7	06
07	95835,1	70228,1	25607,0	13965,3	11641,7	5018,0	6623,7	2355,2	4268,5	1290,6	2977,9	782,8	2195,1	510,3	1684,8	351,0	1833,8	07
08	94068,6	68707,7	25360,9	13794,7	11566,2	4974,9	6591,3	2339,6	4251,7	1283,6	2968,1	779,2	2188,9	508,3	1680,6	349,8	1830,8	08
09	92350,5	67231,7	25118,8	13627,3	11491,5	4932,4	6559,1	2324,1	4235,0	1276,6	2958,4	775,7	2182,7	506,2	1676,5	348,6	1827,9	09
10	90679,0	65798,8	24880,2	13462,8	11417,4	4890,2	6527,2	2308,8	4218,4	1269,7	2948,7	772,1	2176,6	504,3	1672,3	347,3	1825,0	10
11	89052,5	64407,6	24644,9	13300,8	11344,1	4848,7	6495,4	2293,5	4201,9	1262,8	2939,1	768,8	2170,5	502,3	1668,2	346,1	1822,1	11
12	87469,4	63056,4	24413,0	13141,5	11271,5	4807,6	6463,9	2278,4	4185,5	1256,0	2929,5	765,1	2164,4	500,3	1664,1	344,9	1819,2	12
13	85928,1	61743,8	24184,3	12984,7	11199,6	4766,9	6432,7	2263,5	4169,2	1249,3	2919,9	761,6	2158,3	498,3	1660,0	343,7	1816,3	13
14	84427,2	60468,4	23958,8	12830,4	11128,4	4726,8	6401,6	2248,6	4153,0	1242,6	2910,4	758,1	2152,3	496,4	1655,9	342,5	1813,4	14
15	82965,3	59228,9	23736,4	12678,5	11057,9	4687,1	6370,8	2233,9	4136,9	1235,9	2901,0	754,8	2146,2	494,3	1651,9	341,4	1810,5	15
16	81541,0	58023,9	23517,1	12529,1	10988,0	4647,8	6340,2	2219,3	4120,9	1229,3	2891,6	751,3	2140,3	492,5	1647,8	340,1	1807,7	16
17	80153,1	56852,2	23300,9	12382,1	10918,8	4608,9	6309,9	2204,9	4105,0	1222,8	2882,3	747,9	2134,3	490,5	1643,8	339,0	1804,8	17
18	78800,4	55712,8	23087,6	12237,4	10850,2	4570,5	6279,7	2190,6	4089,1	1216,2	2872,9	744,5	2128,4	488,6	1639,8	337,8	1802,0	18
19	77481,5	54604,2	22877,3	12095,0	10782,3	4582,5	6249,8	2176,4	4073,4	1209,8	2863,6	741,2	2122,4	486,6	1635,8	336,6	1299,2	19
20	76195,6	53525,9	22669,7	11954,7	10715,0	4495,0	6220,0	2162,2	4057,8	1203,4	2854,4	737,9	2116,5	484,7	1631,8	335,5	1296,3	20
21	74941,3	52476,2	22465,1	11816,8	10648,3	4457,8	6190,5	2148,3	4042,2	1197,0	2845,2	734,5	2110,7	482,9	1627,8	334,3	1293,5	21
22	73717,8	51454,7	22263,1	11680,8	10582,3	4421,1	6161,2	2134,5	4026,7	1190,7	2836,0	731,2	2104,8	480,9	1623,9	333,2	1290,7	22
23	72524,0	50460,1	22063,9	11547,0	10516,9	4384,8	6132,1	2120,8	4011,3	1184,4	2826,9	727,9	2099,0	479,1	1619,9	332,0	1287,9	23
24	71359,0	49491,7	21867,3	11415,2	10452,1	4348,9	6103,2	2107,2	3996,0	1178,1	2817,9	724,7	2093,2	477,2	1616,0	320,9	1285,1	24

Table des valeurs de la fonction $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$

pour toutes les valeurs de m , de $m = 1$ à $m = 9$, et de μ , de $\mu = 0,00$ à $\mu = 1,00$,
avec leurs différences, Δn , de m à $m + 1$.

μ	1	Δn	2	Δn	3	Δn	4	Δn	5	Δn	6	Δn	7	Δn	8	Δn	9	μ
0,25	70221,8	48548,4	21673,4	11285,6	10387,8	4313,2	6074,6	2093,8	3980,8	1171,9	2808,9	721,4	2087,5	475,4	1612,1	329,7	1282,4	0,25
26	69111,6	47629,6	21482,0	11157,8	10324,2	4278,1	6016,1	2080,4	3965,7	1165,8	2799,9	718,2	2081,7	473,5	1608,2	328,6	1279,6	26
27	68027,5	46734,8	21293,2	11032,0	10261,2	4243,4	6017,8	2067,1	3950,7	1159,7	2791,0	715,0	2076,0	471,7	1604,3	327,5	1276,8	27
28	66968,8	45862,0	21106,8	10908,1	10198,7	4209,0	5989,7	2054,0	3935,7	1153,6	2782,1	711,8	2070,3	469,9	1600,4	326,3	1274,1	28
29	65934,5	45011,6	20922,9	10786,1	10136,8	4175,0	5961,8	2040,9	3920,9	1147,6	2773,3	708,7	2064,6	468,0	1596,6	325,3	1271,3	29
30	64924,0	44182,7	20741,3	10665,9	10075,4	4141,3	5934,1	2028,0	3906,1	1141,6	2764,5	705,5	2059,0	466,3	1592,7	324,1	1268,6	30
31	63936,6	43374,5	20562,1	10547,4	10014,7	4108,1	5906,6	2015,2	3891,4	1135,7	2755,7	702,4	2053,3	464,4	1588,9	323,0	1265,9	31
32	62971,5	42586,2	20385,3	10430,9	9954,4	4075,1	5879,3	2002,6	3876,7	1129,7	2747,0	699,3	2047,7	462,6	1585,1	321,9	1263,2	32
33	62028,2	41817,5	20210,7	10316,0	9894,7	4042,5	5852,2	1990,0	3862,2	1123,9	2738,3	696,2	2042,1	460,8	1581,3	320,8	1260,5	33
34	61105,8	41067,5	20038,3	10202,7	9835,6	4010,4	5825,2	1977,4	3847,8	1118,1	2729,7	693,1	2036,6	459,1	1577,5	319,7	1257,8	34
35	60203,9	40335,8	19868,1	10091,2	9776,9	3978,4	5798,5	1965,1	3833,4	1112,3	2721,1	690,1	2031,0	457,3	1573,7	318,6	1255,1	35
36	59321,8	39621,7	19700,1	9981,3	9718,8	3946,9	5771,9	1952,8	3819,1	1106,5	2712,6	687,1	2025,5	455,6	1569,9	317,5	1252,4	36
37	58459,0	38924,8	19534,2	9873,0	9661,2	3915,7	5745,5	1940,6	3804,9	1100,9	2704,0	684,0	2020,0	453,8	1566,2	316,5	1249,7	37
38	57614,8	38244,4	19370,4	9766,3	9604,1	3884,8	5719,3	1928,5	3790,8	1095,2	2695,6	681,0	2014,6	452,2	1562,4	315,3	1247,1	38
39	56788,8	37580,2	19208,6	9661,0	9547,6	3854,3	5693,3	1916,6	3776,7	1089,6	2687,1	678,0	2009,1	450,4	1558,7	314,3	1244,4	39
40	55980,4	36931,5	19048,9	9557,4	9491,5	3824,1	5667,4	1904,7	3762,7	1083,9	2678,8	675,1	2003,7	448,7	1555,0	313,2	1241,8	40
41	55189,2	36298,1	18891,1	9455,2	9435,9	3794,1	5641,8	1893,0	3748,8	1078,4	2670,4	672,1	1998,3	447,0	1551,3	312,2	1239,1	41
42	54414,6	35679,3	18735,3	9354,6	9380,7	3764,4	5616,3	1881,3	3735,0	1072,9	2662,1	669,2	1992,9	445,8	1547,6	311,1	1236,5	42
43	53656,2	35074,7	18581,5	9255,3	9326,2	3735,3	5590,9	1869,6	3721,3	1067,5	2653,8	666,3	1987,5	443,5	1544,0	310,1	1233,9	43
44	52913,6	34484,1	18429,5	9157,5	9272,0	3706,2	5565,8	1858,2	3707,6	1062,0	2645,6	663,4	1982,2	441,9	1540,3	309,0	1231,3	44
45	52186,3	33907,0	18279,3	9060,9	9218,4	3677,6	5540,8	1846,8	3694,0	1056,6	2637,4	660,5	1976,9	440,2	1536,7	308,0	1228,7	45
46	51473,8	33342,8	18131,0	8965,8	9165,2	3649,2	5516,0	1835,5	3680,5	1051,3	2629,2	657,6	1971,6	438,6	1533,0	306,9	1226,1	46
47	50775,9	32791,4	17984,5	8872,1	9112,4	3621,1	5491,3	1824,2	3667,1	1046,0	2621,1	654,8	1966,3	436,9	1529,4	305,9	1223,5	47
48	50092,0	32252,2	17839,8	8779,7	9060,1	3593,3	5466,8	1813,1	3653,7	1040,7	2613,0	651,9	1961,1	435,3	1525,8	304,9	1220,9	48
49	49421,2	31724,5	17696,7	8688,4	9008,3	3565,8	5442,5	1802,1	3640,4	1035,4	2605,0	649,2	1955,8	433,6	1522,2	303,9	1218,3	49
50	48765,2	31209,7	17555,5	8598,6	8956,9	3538,5	5418,4	1791,2	3627,2	1030,2	2597,0	646,4	1950,6	432,0	1518,6	302,8	1215,8	50
51	48121,4	30705,5	17415,9	8510,0	8905,9	3511,5	5394,4	1780,4	3614,0	1025,0	2589,0	643,6	1945,4	430,3	1515,1	301,9	1213,2	51
52	47490,3	30212,4	17277,9	8422,5	8855,4	3484,9	5370,5	1769,6	3600,9	1019,8	2581,1	640,9	1940,2	428,7	1511,5	300,9	1210,6	52
53	46871,6	29730,0	17141,6	8336,3	8805,3	3458,5	5346,8	1758,9	3587,9	1014,7	2573,2	638,1	1935,1	427,1	1508,0	299,9	1208,1	53
54	46264,8	29257,9	17006,9	8251,3	8755,6	3432,3	5323,3	1748,3	3575,0	1009,7	2565,3	635,3	1930,0	425,6	1504,4	298,8	1205,6	54
55	45669,8	28796,0	16873,8	8167,5	8706,3	3406,4	5299,9	1737,8	3562,1	1004,6	2557,5	632,6	1924,9	424,0	1500,9	297,8	1203,1	55
56	45086,1	28343,9	16742,2	8084,7	8657,5	3380,8	5276,7	1727,4	3549,3	999,6	2549,7	629,9	1919,8	422,4	1497,4	296,9	1200,5	56
57	44513,6	27901,4	16612,2	8003,1	8609,1	3355,5	5253,6	1717,0	3536,6	994,7	2541,9	627,2	1914,7	420,8	1493,9	295,9	1198,0	57
58	43951,9	27468,3	16483,6	7922,6	8561,0	3330,3	5230,7	1706,8	3523,9	989,7	2534,2	624,5	1909,7	419,2	1490,5	295,0	1195,5	58
59	43400,8	27044,2	16356,6	7843,2	8513,4	3305,4	5208,0	1696,7	3511,3	984,8	2526,5	621,9	1904,6	417,6	1487,0	294,0	1193,0	59

Table des valeurs de la fonction $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$

pour toutes les valeurs de m , de $m = 1$ à $m = 9$, et de μ , de $\mu = 0,00$ à $\mu = 1,00$,
avec leurs différences, Δn , de m à $m + 1$.

μ	1	Δn	2	Δn	3	Δn	4	Δn	5	Δn	6	Δn	7	Δn	8	Δn	9	μ
0,60	42860,0	26629,0	16231,0	7764,8	8466,2	3280,9	5185,3	1686,5	3498,8	979,9	2518,9	619,8	1899,6	416,1	1483,5	292,9	1190,6	0,60
61	42329,2	26222,3	16106,9	7687,6	8419,3	3256,4	5162,9	1676,6	3486,3	975,1	2511,2	616,9	1894,6	414,5	1480,1	292,0	1188,1	61
62	41808,3	25824,1	15984,2	7611,3	8372,9	3232,4	5140,5	1666,6	3473,9	970,2	2503,7	614,0	1889,7	413,0	1476,7	291,1	1185,6	62
63	41296,9	25434,1	15862,8	7536,0	8326,8	3208,4	5118,4	1656,8	3461,6	965,5	2496,1	611,4	1884,7	411,5	1473,2	290,1	1183,1	63
64	40794,8	25051,9	15742,9	7461,8	8281,1	3184,8	5096,3	1647,0	3449,3	960,7	2488,6	608,8	1879,8	410,0	1469,8	289,1	1180,7	64
65	40301,8	24677,5	15624,3	7388,5	8235,8	3161,4	5074,4	1637,3	3437,1	956,0	2481,1	606,2	1874,9	408,5	1466,4	288,1	1178,3	65
66	39817,7	24310,7	15507,0	7316,1	8190,9	3138,2	5052,7	1627,7	3425,0	951,3	2473,7	603,7	1870,0	407,0	1463,0	287,2	1175,8	66
67	39342,3	23951,2	15391,1	7244,8	8146,3	3115,3	5031,0	1618,1	3412,9	946,6	2466,3	601,2	1865,1	405,4	1459,7	286,3	1173,4	67
68	38875,3	23598,8	15276,5	7174,4	8102,1	3092,5	5009,6	1608,7	3400,9	942,0	2458,9	598,7	1860,2	403,9	1456,3	285,3	1171,0	68
69	38416,6	23253,5	15163,1	7104,9	8058,2	3070,0	4988,2	1599,2	3389,0	937,5	2451,5	596,1	1855,4	402,4	1453,0	284,5	1168,5	69
70	37966,0	22915,0	15051,0	7036,8	8014,7	3047,7	4967,0	1589,9	3377,1	932,9	2444,2	593,6	1850,6	401,0	1449,6	283,5	1166,1	70
71	37523,2	22583,1	14940,1	6968,5	7971,6	3025,6	4946,0	1580,7	3365,3	928,3	2437,0	591,2	1845,8	399,5	1446,3	282,6	1163,7	71
72	37088,2	22257,7	14830,5	6901,7	7928,8	3003,8	4925,0	1571,5	3353,5	923,8	2429,7	588,7	1841,0	398,0	1443,0	281,7	1161,3	72
73	36660,6	21938,6	14722,0	6835,7	7886,3	2982,1	4904,2	1562,4	3341,8	919,3	2422,5	586,2	1836,8	396,6	1439,7	280,7	1159,0	73
74	36240,5	21625,8	14614,7	6770,5	7844,2	2960,7	4883,5	1553,3	3330,2	914,9	2415,3	583,8	1831,5	395,1	1436,4	279,8	1156,6	74
75	35827,5	21318,9	14508,6	6706,2	7802,4	2939,4	4863,0	1544,4	3318,6	910,4	2408,2	581,4	1826,8	393,7	1433,1	278,9	1154,2	75
76	35421,5	21017,8	14403,7	6642,7	7761,0	2918,4	4842,6	1535,5	3307,1	906,1	2401,0	578,9	1822,1	392,3	1429,8	278,0	1151,8	76
77	35022,4	20722,5	14299,9	6580,0	7719,9	2897,6	4822,3	1526,5	3295,8	901,9	2393,9	576,5	1817,4	390,8	1426,6	277,1	1149,5	77
78	34630,0	20432,8	14197,2	6518,1	7679,1	2876,9	4802,2	1517,9	3284,3	897,4	2386,9	574,2	1812,7	389,4	1423,3	276,2	1147,1	78
79	34244,1	20148,5	14095,6	6457,0	7638,6	2856,5	4782,1	1509,2	3272,9	893,0	2379,9	571,8	1808,1	388,0	1420,1	275,3	1144,8	79
80	33864,7	19869,6	13995,1	6396,7	7598,4	2836,2	4762,2	1500,6	3261,6	888,7	2372,9	569,5	1803,4	386,5	1416,9	274,4	1142,5	80
81	33491,5	19595,8	13895,7	6337,1	7558,6	2816,2	4742,4	1492,0	3250,4	884,5	2365,9	567,1	1798,8	385,2	1413,6	273,5	1140,1	81
82	33124,5	19327,2	13797,3	6278,2	7519,1	2796,3	4722,8	1483,5	3239,3	880,3	2359,0	564,8	1794,2	383,8	1410,4	272,6	1137,8	82
83	32763,5	19063,5	13700,0	6220,1	7479,9	2776,7	4703,2	1475,0	3228,2	876,1	2352,1	562,4	1789,7	382,5	1407,2	271,7	1135,5	83
84	32408,3	18804,6	13603,7	6162,7	7441,0	2757,2	4683,8	1466,7	3217,1	871,9	2345,2	560,1	1785,1	381,0	1404,1	270,9	1133,2	84
85	32058,9	18550,5	13508,4	6106,0	7402,4	2737,9	4664,5	1458,4	3206,1	867,7	2338,4	557,9	1780,5	379,6	1400,9	270,0	1130,9	85
86	31715,1	18301,0	13414,1	6050,0	7364,1	2718,7	4645,4	1450,2	3195,2	863,7	2331,5	555,5	1776,0	378,3	1397,7	269,1	1128,6	86
87	31376,8	18056,1	13320,7	5994,6	7326,1	2699,8	4626,3	1442,0	3184,3	859,5	2324,8	553,3	1771,5	376,9	1394,6	268,3	1126,3	87
88	31043,9	17815,5	13228,4	5940,1	7288,3	2680,9	4607,4	1433,9	3173,5	855,5	2318,0	551,0	1767,0	375,6	1391,4	267,4	1124,0	88
89	30716,3	17579,3	13137,0	5886,1	7250,9	2662,3	4588,6	1425,9	3162,7	851,4	2311,3	548,8	1762,5	374,2	1388,3	266,5	1121,8	89
90	30393,3	17347,2	13046,6	5832,8	7213,8	2644,0	4569,8	1417,8	3152,0	847,4	2304,6	546,5	1758,1	372,9	1385,2	265,7	1119,5	90
91	30076,4	17119,3	12957,1	5780,1	7176,9	2625,7	4551,2	1409,8	3141,4	843,5	2297,9	544,3	1753,6	371,5	1382,1	264,9	1117,2	91
92	29763,9	16895,4	12868,5	5728,1	7140,4	2607,6	4532,8	1402,0	3130,8	839,5	2291,3	542,1	1749,2	370,2	1379,0	264,0	1115,0	92
93	29456,3	16675,5	12780,8	5676,7	7104,1	2589,7	4514,4	1394,2	3120,2	835,5	2284,7	539,9	1744,8	368,9	1375,9	263,2	1112,7	93
94	29153,4	16459,4	12694,0	5625,9	7068,1	2572,0	4496,1	1386,4	3109,7	831,6	2278,1	537,7	1740,4	367,6	1372,8	262,3	1110,5	94

Table des valeurs de la fonction $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$

pour toutes les valeurs de m , de $m = 1$ à $m = 9$, et de μ , de $\mu = 0,00$ à $\mu = 1,00$,
avec leurs différences, Δn , de m à $m + 1$.

μ	1	Δn	2	Δn	3	Δn	4	Δn	5	Δn	6	Δn	7	Δn	8	Δn	9	μ
0,95	28855,1	16247,0	12608,1	5575,8	7032,3	2554,3	4478,0	1378,7	3099,3	827,7	2271,6	535,6	1736,0	366,2	1369,8	261,5	1108,3	0,95
96	28561,4	16038,4	125,3,0	5526,2	6996,8	2536,9	4459,9	1371,0	3088,9	823,9	2265,0	533,3	1731,7	365,0	1366,7	260,7	1106,0	96
97	28272,2	15833,4	12438,8	5477,2	6961,6	2519,6	4442,0	1363,5	3078,5	820,0	2258,5	531,2	1727,3	363,6	1363,7	259,9	1103,8	97
98	27987,3	15631,8	12355,5	5428,8	6926,7	2502,5	4424,2	1356,0	3068,2	816,1	2252,1	529,1	1723,0	362,4	1360,6	259,0	1101,6	98
99	27706,8	15433,8	12273,0	5381,0	6892,0	2485,5	4406,5	1348,5	3058,0	812,4	2245,6	526,9	1718,7	361,1	1357,6	258,2	1099,4	99
1,00	27430,4	15239,1	12191,3	5333,7	6857,6	2468,7	4388,9	1341,1	3047,8	808,6	2239,2	524,8	1714,4	359,8	1354,6	257,4	1097,2	1,00

20. **Exemple du calcul de l'équation d'une série.** Pour rendre encore plus claire la méthode d'évaluer les constantes d'une série, je donnerai ci-dessous un exemple avec le calcul complet. J'y ai choisi une série de Tl , série secondaire très forte, dont les raies sont un peu plus réfrangibles que les raies correspondantes de la première série nébuleuse de cet élément. Les longueurs d'onde sont tirées des observations de MM. LIVEING et DEWAR (voir chap. X).

Le sens des signes est le suivant:

- λ . . . la longueur d'onde observée en unités d'ÅNGSTRÖM (cm^{-8});
- n . . . le nombre d'ondes à 1 cm. dans l'air (760^{mm} , 16°C .);
- Δn . . . la différence de deux valeurs de n consécutives;
- m . . . le numéro d'ordre de la raie dans la série ou la partie entière de la valeur de $m + \mu$;
- μ . . . la partie fractionnaire du nombre $m + \mu$;
- μ_0 . . . la valeur de μ à 0,01 près comme on l'obtient de la table sans interpolation;
- d . . . la différence entre une valeur de Δn de la série et la valeur immédiatement supérieure de la table;
- D . . . la différence des deux valeurs consécutives de Δn de la table qui comprennent une valeur Δn de la série;
- n_0 . . . les valeurs spéciales de la constante n_0 , limite dont approchent les valeurs de n à l'accroissement de m ;
- δn_0 . . . l'excédent de ces valeurs sur un nombre qu'on a pris pour origine;
- P . . . le poids des valeurs différentes de n ($= \lambda^2 \cdot 10^{-5}$);
- λ_c . . . la valeur calculée de λ ;
- n_c . . . la valeur calculée de n .

Voici comment se fait le calcul:

λ	n	Δn	m	μ_0	d	D	P	$d \cdot P$	$D \cdot P$
3517,8	28426,9	5845,5	2	0,89	40,6	53,3	85	3451,0	4530,5
2917,8	34272,4	2644,3	3	0,89	18,0	18,3	73	1314,0	1335,9
2708,8	36916,7	1418,0	4	0,89	7,9	8,1	68	537,2	550,8
2608,6	38334,7	850,3	5	0,89	1,1	4,0	65	71,5	260,0
2552,0	39185,0	544,8	6	0,89	1,7	2,2	63	245,7	138,6
2517,0	39729,8		7	0,90				5619,4	6815,8
								$= \Sigma(d \cdot P)$	$= \Sigma(D \cdot P)$

$$\mu = 0,89 + 0,01 \cdot \frac{5619,4}{6815,8} = 0,8982.$$

Des valeurs données de λ on a déduit les valeurs de n de la manière mentionnée ($n = 10^8 \cdot \lambda^{-1}$). Les nombres Δn en sont les différences. Pour obtenir les nombres m et μ on aura recours à la table ci-dessus, en y cherchant les valeurs de Δn immédiatement inférieures aux valeurs calculées de la série. Ainsi on trouve, par exemple, que le nombre 5845,5 est compris entre les valeurs 5886,1 et 5832,8 qui sont les différences entre les valeurs de la fonction qui correspondent respectivement à $m + \mu = 2,89$ et $3,89$ et à $m + \mu = 2,90$ et $3,90$. Donc pour la raie antécédente ($n = 28426,9$) $m = 2$, pour la suivante ($n = 34272,4$) $m = 3$. La valeur de μ qui appartient à la première valeur de Δn est située entre 0,89 et 0,90. Pour obtenir cette valeur avec deux chiffres décimaux de plus il nous faudrait effectuer une interpolation linéaire. Nous aurions

$$\begin{aligned} \mu &= 0,89 + 0,01 \cdot \frac{5886,1 - 5845,5}{5886,1 - 5832,8} = \\ &= 0,89 + 0,01 \cdot \frac{40,6}{53,3} = 0,89 + 0,0076 = 0,8976. \end{aligned}$$

Les différences 40,6 et 53,3 qui entrent dans ce calcul sont désignées ci-dessus par d et D resp. de sorte que le calcul de μ aurait la forme

$$\mu_{m, m+1} = \mu_0 + 0,01 \cdot \frac{d_{m, m+1}}{D_{m, m+1}},$$

en désignant par $\mu_{m, m+1}$, $d_{m, m+1}$, $D_{m, m+1}$ des valeurs spéciales de ces quantités. Les valeurs de μ étant trouvées pour toutes les valeurs de Δn on en prendrait la moyenne de la manière que nous venons de décrire dans le no 18, c'est-à-dire que nous donnerions aux valeurs spéciales de μ des poids proportionnels aux valeurs correspondantes du produit $D_{m, m+1} \cdot \lambda^2_{m+1}$. On aurait ainsi

$$\mu = \frac{\Sigma(\mu_{m, m+1} \cdot D_{m, m+1} \cdot \lambda^2_{m+1})}{\Sigma(D_{m, m+1} \cdot \lambda^2_{m+1})}.$$

Or

$$\mu_{m, m+1} = \mu_0 + 0,01 \cdot \frac{d_{m, m+1}}{D_{m, m+1}},$$

où μ_0 est une constante dans chaque série¹⁾. En introduisant cette valeur de $\mu_m, m+1$, on obtient

$$\mu = \mu_0 + 0,01 \cdot \frac{\Sigma(d_{m,m+1} \cdot \lambda^2_{m+1})}{\Sigma(D_{m,m+1} \cdot \lambda^2_{m+1})}.$$

Donc on n'aura pas besoin de calculer les valeurs spéciales de μ_m, μ_{m+1} pour avoir la valeur de μ , mais seulement les deux sommes qui entrent dans le quotient ci-dessus. Les valeurs de λ^2_{m+1} se trouvent dans une colonne spéciale (P). Je les donne à deux ou trois chiffres seulement ($\lambda^2 \cdot 10^{-5}$), l'exactitude étant parfaitement suffisante.

Maintenant nous procéderons au calcul de la constante n_0 . Les valeurs spéciales s'obtiennent à l'aide de la formule

$$n_0 = n + \frac{N_0}{(m+u)^2},$$

où μ a la valeur calculée auparavant. Voici le calcul:

m	2	3	4	5	6	7
n	28426,9	34272,4	36916,7	38334,7	39185,0	39729,8
$\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$	13062,8	7220,5	4573,2	3153,9	2305,8	1758,9
n_0	41489,7	41492,9	41489,9	41488,6	41490,8	41488,7

δn_0	P	$P \cdot \delta n_0$	$n_c - n$	n_c	λ_c	$\lambda_c - \lambda$
(= $n_0 - 41488,0$)	(= $\lambda^2 \cdot 10^{-5}$)					
+ 1,7	124	210,8	+ 0,5	28427,4	3517,7	- 0,1
+ 4,9	85	416,5	- 2,7	34269,7	2918,0	+ 0,2
+ 1,9	73	138,7	+ 0,3	36917,0	2708,8	\pm 0,0
+ 0,6	68	40,8	+ 1,6	38336,3	2608,5	- 0,1
+ 2,8	65	182,0	- 0,6	39184,4	2552,0	\pm 0,0
+ 0,7	63	44,1	+ 1,5	39731,3	2516,9	- 0,1
+ 2,2	478	1032,9				
$\Sigma(P \cdot \delta n_0)$	$\Sigma(P)$	$\Sigma(P \cdot \delta n_0)$				

$$n_0 = 41488,0 + \frac{1032,9}{478} = 41490,2.$$

1) Si l'on a, comme il se trouve très souvent, des valeurs de μ_0 différentes entre elles de 0,01 ou bien $\frac{p}{100}$, on doit prendre pour μ_0 la valeur la plus petite. On voit comme $d_{m, m+1}$ se change dans ce cas en $d_{m, m+1} + p \cdot D_{m, m+1}$.

Comme résultat du calcul nous avons donc la formule

$$n = 41490,2 - \frac{109721,6}{(m + 0,8982)^2},$$

qui donne les valeurs de λ avec une erreur moyenne de $\pm 0,1$.

L'exactitude exceptionnelle avec laquelle notre formule rend les observations donnerait lieu à croire que nous aurions trouvé la vraie fonction des séries. Cependant il n'en est pas ainsi. Le calcul de toutes les séries connues nous montrera qu'il y a dans plusieurs cas des écarts assez considérables, qui dépassent de beaucoup les erreurs d'observation. C'est pourquoi je me suis donné beaucoup de peine à trouver une autre formule plus exacte, en faisant usage des résultats donnés par les recherches précédentes. Ces recherches nouvelles ne sont pas achevées, mais je crois avoir trouvé du moins une méthode sûre de me rapprocher du but. Les déterminations de longueurs d'onde dont je me suis servi jusqu'ici ne sont cependant pas applicables dans ce cas, les petites quantités dont il s'agit étant trop changées par les erreurs d'observation. Je vais donc chercher à me procurer par des mesures propres des matériaux plus exacts et plus uniformes, comme je l'espère, avant de continuer les études de la fonction des séries.

CHAPITRE IV.

Relations des séries d'un élément.

21. Séries d'espèces différentes. Après avoir examiné en détail les propriétés des séries spéciales et trouvé une méthode de les calculer avec une approximation assez considérable, nous passerons à la recherche des relations réciproques des séries d'un même élément. Dans ce but il nous faut faire usage des calculs des séries des différentes familles d'éléments, calculs qui formeront la matière des chapitres VI—X. Nous nous bornerons d'abord aux séries des métaux alcalins (chap. VI), dont je me suis servi dans mes premières recherches, et nous étudierons surtout les éléments *Li*, *Na* et *K*, qui sont les mieux connus. Nous y trouvons trois différentes espèces de séries que j'appellerai préalablement *séries étroites*, *séries nébuleuses* et *séries principales*. J'ai déjà mentionné les deux premières espèces découvertes par MM. LIVEING et DEWAR. Nous devons aussi la première connaissance de la troisième espèce aux mêmes savants qui n'ont pas cependant reconnu

les raies les plus fortes qui en forment les premiers termes. C'est à cause de ces raies fortes, p. ex. la raie rouge de *Li*, les raies D_1 et D_2 de *Na*, etc., que j'ai nommé ces séries séries principales.

J'ai trouvé aussi une nouvelle espèce de séries qu'on n'a pas encore observées dans les spectres des métaux alcalins. Elles se montrent surtout chez les métaux d'un poids atomique considérable, mais on en trouve des traces chez tous les éléments dont les valeurs de ν sont grandes. Leurs raies sont situées immédiatement au côté le plus réfrangible de celles des séries nébuleuses. Provisoirement je les nommerai *séries (nébuleuses) secondaires*.

22. Séries doubles et triples. Nous avons déjà vu que les séries étroites, de même que les séries nébuleuses, consistent de raies doubles ou triples, dont les nombres de vibrations présentent des différences constantes pour chaque élément. L'hydrogène qui ne possède qu'une seule série de raies paraît seule y faire exception. Chez *Li*, il est vrai, on ne trouve pas de raies doubles, mais, les valeurs de ν croissant rapidement avec le poids atomique (chez *Na* par exemple $\nu = 14,^{\circ}$, chez *Tl* $\nu = 7784,?$), il est très probable que les raies de *Li* sont doubles mais très rapprochées. Nous pouvons donc admettre comme généralement confirmé qu'à chaque raie d'une série étroite ou nébuleuse répond une autre raie dont le nombre d'oscillations diffère de la première par une quantité constante pour chaque élément. Chez les éléments qui ont des triplets il y a toujours deux raies correspondantes à chaque raie donnée.

Il suit de là que
chaque élément possède deux ou trois séries étroites parallèles entre elles et autant de séries nébuleuses parallèles aussi dont les nombres d'oscillations des raies correspondantes ont des différences constantes pour chaque élément.

Soient donc n_1 , n_2 , n_3 les valeurs de la constante n_0 des séries; nous aurons, pour le groupe étroit ou bien pour le groupe nébuleux, les équations

$$n = n_1 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2}$$

$$n = n_2 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2}$$

$$n = n_3 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2}$$

où N_0 , μ sont des constantes communes aux trois séries, m un nombre entier quelconque qui a la même valeur dans toutes les séries pour les raies composantes de la même raie double ou triple. Dans les séries doubles $n_2 - n_1 = \nu$, dans les séries triples $n_2 - n_1 = \nu_1$, $n_3 - n_2 = \nu_2$. Nous avons donc des séries doubles ou triples, étroites et nébuleuses, en tout quatre ou six séries chez chaque élément. Nous les appellerons *la première, seconde, troisième série étroite, la première, seconde, troisième série nébuleuse*, la première série étant toujours la moins réfrangible. Les trois séries étroites forment *le groupe étroit*, les trois séries nébuleuses *le groupe nébuleux*.

Si l'on construit dans un système de coordonnées rectilignes les séries différentes, prenant m pour abscisse, n pour ordonnée, on peut faire coïncider ces séries par une translation d'une d'entre elles parallèlement à l'axe des n , égale à ν pour les séries doubles et à ν_1 ou ν_2 ou bien $\nu_1 + \nu_2$ pour les séries triples.

23. Rapport des séries étroites avec les séries nébuleuses. Pour reconnaître ce rapport, nous renverrons aux calculs dans les chapitres VI—X. La relation des séries étroites entre elles, de même que celle des séries nébuleuses, étant connue, il suffira d'examiner le rapport de la première série étroite avec la première série nébuleuse. A la fin du chapitre VI, nous trouverons réunies toutes les valeurs des constantes qui ont été calculées dans ce chapitre pour les séries des métaux alcalins. Nous y trouvons les valeurs suivantes de n_0 :

Élément	Première série étroite	Première série nébuleuse	Diff.
<i>Li</i>	28601,1	28598,5	+ 2,6
<i>Na</i>	24485,9	24481,8	+ 4,1
<i>K</i>	21959,0	21983,0	- 24,0

et, si nous écrivons en entier les équations des séries de *Li*, nous aurons

$$\text{Série étroite} \quad n = 28601,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,5951)^2},$$

$$\text{Série nébuleuse} \quad n = 28598,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,9974)^2}.$$

La constante n_0 paraît donc avoir la même valeur dans les séries étroites et dans les séries nébuleuses, les différences, qui sont en outre de signes différents, étant insignifiantes, du moins chez *Li* et *Na*. Cependant il faut nous convaincre par l'étude de tous les spectres analysés que cet accord n'est ni accidentel ni, peut-être, une propriété spéciale des métaux alcalins. Les deux autres éléments de cette famille (*Rb* et *Cs*) ne sauraient entrer dans nos recherches, parce qu'il n'y a qu'une seule raie double connue de leurs séries étroites, tandis que deux raies au moins sont nécessaires pour déterminer les deux constantes d'une série.

Voici donc les valeurs de n_0 des éléments jusqu'ici examinés:

Élément	Première série étroite	Première série nébuleuse	Diff.
<i>Mg</i>	39872,3	39777,9	+ 94,4
<i>Ca</i>	34144,3	34002,8	+ 141,5
<i>Zn</i>	43072,0	42912,3	+ 159,7
<i>Cd</i>	40923,3	40775,9	+ 147,4
<i>Hg</i>	40362,9	40292,0	+ 70,9
<i>In</i>	44623,3	44371,7	+ 251,6
<i>Tl</i>	41586,9	41485,9	+ 101,0

Les différences, bien qu'elles ne soient pas grandes par rapport aux valeurs de n_0 — elles s'élèvent au maximum à 12,7 unités d'ÅNGSTRÖM, la moyenne est 9,0 — sont beaucoup plus considérables que celles des métaux alcalins et ont, en outre, toutes le même signe. Cependant on ne peut douter que ce manque d'accord ne soit dû à la méthode de calculer les valeurs de n_0 , surtout chez les séries étroites, qui en général ne sont pas représentées par notre formule aussi bien que les séries nébuleuses. En effet, si nous nous servons pour ce calcul des termes les plus grands des séries, où la fonction $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$, à cause des grandes valeurs de m , varie plus lentement avec la variation de μ et qui donnent par conséquent des valeurs plus approximées à la vraie valeur de n_0 , nous trouvons une concordance beaucoup plus parfaite. J'ai donc calculé ces valeurs de n_0 , et je les donne ci-dessous avec les différences correspondantes, en ajoutant les valeurs de la même constante chez les métaux alcalins. Les chiffres en parenthèses indiquent le nombre de termes des séries dont je me suis servi dans ce calcul.

Élément	Première série étroite	Première série nébuleuse	Diff.
Li	28601,1	28598,5	+ 2,6
Na	24480,2 (3)	24481,8	- 1,6
K	21959,0	21953,0 (4)	+ 6,0
Mg	39779,9 (4)	39777,9	+ 2,0
Ca	34000,5 (3)	34002,8	- 2,3
Zn	42943,3 (2)	42912,3	+ 31,0
Cd	40789,1 (2)	40775,9	+ 13,2
Hg	40215,3 (2)	40292,0	- 76,7
In	44485,2 (2)	44434,2 (2)	+ 51,0
Tl	41486,5 (3)	41485,9	+ 0,6

L'accord est très satisfaisant. Chez Hg la valeur nouvelle de n_0 dans la série étroite est trop petite de 4,8 unités d'ÅNGSTRÖM. Auparavant elle était à peu près d'autant plus grande que le nombre correspondant de la série nébuleuse. Cette différence est la plus grande. Les autres sont tout à fait insignifiantes.

Tout ce que nous avons dit des premières séries étroites et nébuleuses s'applique également aux deuxièmes et aux troisièmes séries correspondantes. Nous sommes donc en droit d'établir cette loi pour la relation réciproque des deux espèces de séries avec l'approximation que permettent les déterminations disponibles:

les séries correspondantes des groupes étroits et des groupes nébuleux ont la même valeur de la constante n_0

ou bien

les nombres d'oscillations (ou les longueurs d'onde) des séries correspondantes des groupes étroits et nébuleux approchent des mêmes limites, quand le numéro d'ordre des termes croît indéfiniment.

Je donne ci-dessous les formules schématiques des séries examinées pour un élément aux raies triples:

Séries étroites

$$n = n_1 - \frac{N_0}{(m + \sigma)^2}$$

$$n = n_2 - \frac{N_0}{(m + \sigma)^2}$$

$$n = n_3 - \frac{N_0}{(m + \sigma)^2}$$

Séries nébuleuses

$$n = n_1 - \frac{N_0}{(m + \delta)^2}$$

$$n = n_2 - \frac{N_0}{(m + \delta)^2}$$

$$n = n_3 - \frac{N_0}{(m + \delta)^2}$$

Quant à la relation des valeurs de μ (que j'ai désignées par δ et σ) de ces deux espèces de séries, je ne l'ai pas encore reconnue. Cependant il faut remarquer que la somme $\delta + \sigma$ est à peu près constante chez les éléments du même groupe chimique. Nous y reviendrons dans le chapitre XII.

24. Relation des composants des séries doubles principales. Bien qu'il n'y ait aucune raison de douter de l'existence de séries principales chez tous les éléments, je n'en ai encore reconnu avec certitude que chez les cinq éléments du groupe des métaux alcalins. Il nous faut donc pour le moment limiter nos recherches à ce groupe d'éléments.

Les séries principales, de même que les séries étroites et les séries nébuleuses, sont doubles chez les éléments *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*. Chez *Li* on trouve, de même que dans les cas précédents, des raies simples. Selon notre opinion, ces raies ne sont cependant que des raies doubles très rapprochées; nous en calculerons les différences probables à l'occasion des recherches spéciales des relations périodiques des spectres (Chap. XII). Pour nos recherches de la relation des composants des séries doubles principales nous ne pourrons non plus nous servir du spectre de *Cs*, une raie double étant seule connue chez cet élément.

Dans les spectres de *Na*, *K*, *Rb* — les seuls qui nous restent comme matériaux pour nos recherches — on trouve que les différences des nombres d'ondes des composants des raies doubles diminuent à mesure qu'on s'approche de la partie plus réfrangible du spectre, de façon que ce sont seulement les raies les moins réfrangibles des séries principales de chaque élément qu'on peut observer comme raies doubles; les composants des raies les plus réfrangibles se confondant entre eux de manière à se présenter comme des raies simples. Chez *K*, par exemple, on a la série suivante de raies doubles:

<i>m</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
λ	7663,0	4042,75	3443,6
	7696,3	4046,28	3445,0
<i>n</i>	13049,7	24735,6	29039,4
	12993,3	24714,1	29027,6
Diff. des valeurs de <i>n</i>	56,4	21,5	11,8

Dans le chapitre VI j'ai calculé les constantes des deux séries principales de chacun des trois éléments cités d'après la formule ordinaire. Voici les valeurs de la constante n_0 de cette formule comme je les ai trouvées en ne faisant usage pour les calculs que des raies qu'on a été en état de diviser dans leurs composants. Je désigne les séries comme »série forte» et »série faible», celle-ci étant toujours la moins réfrangible.

Élément	Na	K	Rb
n_0 { Série forte	41646,2	35224,3	34031,8
Série faible	41647,3	35219,9	34035,5
Diff.	— 1,1	+ 4,4	— 3,7

Les différences des nombres qui appartiennent au même élément n'atteignant pas l'erreur moyenne des observations, il faut les considérer comme égales. Il en résulte que *les deux séries principales d'un même élément ont la même valeur de la constante n_0 ,*

c'est-à-dire leurs raies correspondantes coïncident quand le numéro d'ordre des termes croît indéfiniment. Nous pouvons donc écrire les équations des deux séries

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu_1)^2},$$

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu_2)^2},$$

où μ_1 , μ_2 sont deux constantes caractéristiques des séries.

25. Relation entre les séries principales et les séries étroites. La première observation qui m'a fait soupçonner une correspondance intime entre les différentes espèces de séries se rapporte aux différences des nombres d'ondes des raies doubles les moins réfrangibles des séries principales. Ces différences ont les mêmes valeurs que les différences ν des raies doubles dans les séries étroites et nébuleuses du même élément, d'après ce qu'on peut voir par les nombres suivants, tirés des spectres de Na, K, Rb, seuls éléments dont la première raie double des séries principales est connue. Je désigne par λ' , λ'' et n' , n'' les valeurs de λ et n des deux composants des raies doubles en question, par $n' - n''$ la différence des valeurs de n et par ν la moyenne des valeurs de ν des raies doubles étroites et nébuleuses.

	Na	K	Rb
λ'	5889,0	7663,0	7800
λ''	5895,0	7696,3	7951
n'	16980,8	13049,7	12820,5
n''	16963,5	12993,3	12577,0
$n' - n''$	17,3	56,4	243,5
ν	14,6	56,3	236,0
Diff.	+ 2,7	+ 0,1	+ 7,5

Les valeurs de $n' - n''$ et ν étant égales dans les limites des erreurs d'observation, notre assertion se trouve confirmée. En ayant recours aux formules du no: précédent nous pourrons exprimer la relation trouvée par l'équation suivante:

$$\nu = n_0 - \frac{N_0}{(1 + \mu_1)^2} - \left\{ n_0 - \frac{N_0}{(1 + \mu_2)^2} \right\},$$

d'où

$$\nu = n_2 - n_1 = \frac{N_0}{(1 + \mu_2)^2} - \frac{N_0}{(1 + \mu_1)^2}$$

n_1, n_2 représentant comme auparavant les valeurs de n_0 des séries étroites (ou nébuleuses). L'une des constantes μ_1 ou μ_2 étant connue, cette formule nous permet de calculer l'autre.

Il paraît cependant qu'il y a une relation beaucoup plus intime entre les deux espèces de séries en question: sans doute elles ne sont que *des parties différentes d'une même série à deux variables*. J'espère du moins pouvoir donner de graves raisons pour l'existence de cette relation, bien qu'il ne me soit pas possible à présent de la démontrer avec une certitude absolue. En même temps la correspondance que nous trouverons entre les constantes des séries différentes fera voir que la formule que j'ai établie pour les séries ne peut différer beaucoup de la vraie fonction.

Les seuls éléments dont on connaisse en même temps des séries principales et des séries étroites sont *Li*, *Na* et *K*. D'après ce que j'ai déjà dit, on n'a observé chez *Li* que des raies simples; chez *Na* et *K* toutes les raies sont doubles. Les spectres de *Rb* et *Cs*, qui possèdent sans doute parfaitement la même constitution que ceux des autres métaux alcalins, ne sont pas encore assez étudiés pour servir d'appui à ces recherches. Dans les séries étroites on n'a observé chez aucun de ces deux éléments qu'une seule raie double; il en est de même des séries principales de *Cs*. En commençant par le spectre de *Li*, le plus simple de tous ceux que nous aurons à considérer, on verra facilement où tend notre recherche. Pour la série étroite de *Li* j'ai calculé la formule (voir chap. VI)

$$n = 28601,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,5951)^2}$$

et pour la série principale

$$n = 43487,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9596)^2}$$

Dans la première série on peut donner à la variable m les valeurs 2, 3, 4, . . . , dans la seconde les valeurs 1, 2, 3, 4, . . . La valeur $m = 1$ dans la première équation correspond à une valeur de $n < 0$. En effet on trouve

$$\frac{N_0}{(1,5951)^2} = 43123,7,$$

nombre rappelant la valeur 43487,7 de n_0 dans la série principale. En traitant de la même manière la seconde équation nous aurons

$$\frac{N_0}{(1,9596)^2} = 28573,1,$$

nombre qui coïncide à peu près avec la valeur 28601,1 de n_0 dans la série étroite, la différence des longueurs d'onde correspondantes ne montant qu'à 3,4 unités d'ÅNGSTRÖM. En suivant une marche opposée nous pouvons exprimer les valeurs de n_0 sous la forme $\frac{N_0}{(m + \mu)^2}$ pour donner plus d'homogénéité à notre formule. Si l'on divise par N_0 les deux membres de l'équation, on obtient pour la série étroite

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,9586)^2} - \frac{1}{(m + 0,5951)^2},$$

pour la série principale

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5884)^2} - \frac{1}{(m + 0,9596)^2}.$$

En examinant de plus près les différences entre les valeurs observées et les valeurs calculées de ces séries, on trouve comme toujours que pour les valeurs les plus grandes de m les nombres d'ondes observés surpassent les valeurs calculées, les différences croissant avec la valeur de m . On en conclut qu'il en est de même lorsque m devient infini, c'est-à-dire que le premier terme des équations, auquel elles se réduisent en ce cas, est toujours trop grand. Il en résulte que les nombres 0,9586 et 0,5884 sont un peu trop petits, ce qui rend très probable la supposition qu'ils correspondent aux nombres 0,9596 et 0,5951 et qu'on obtiendrait des constantes égales dans les deux séries, si l'on savait les calculer d'après une formule exacte.

Supposons donc qu'il en soit ainsi, et soient¹ $\mu_{12} = 0,96$, $\sigma = 0,59$. Nous pouvons écrire les deux équations avec une approximation assez considérable :

$$\text{Série étroite } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_{12})^2} - \frac{1}{(m + \sigma)^2},$$

$$\text{Série principale } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \sigma)^2} - \frac{1}{(m + \mu_{12})^2}.$$

En donnant à m la valeur 1 on aura donc dans les deux équations des valeurs numériques égales mais de signes contraires. Le premier terme de la série étroite ne serait autre chose que la raie la moins réfrangible de la série principale, c'est-à-dire la raie rouge bien connue de *Li* ($\lambda = 6705,2$). En réunissant les deux équations en une seule

¹ La désignation μ_{12} indique que la série est double, la constante correspondant aux deux constantes μ_1 et μ_2 des séries principales des éléments analogues.

et ajoutant le signe double pour indiquer qu'on doit prendre toujours les différences positives nous aurons

$$\pm \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(m_1 + \sigma)^2} - \frac{1}{(m_2 + \mu_{12})^2}$$

équation qui représente un nombre doublement infini de raies, si l'on fait varier indépendamment les nombres m_1 , m_2 de 1 jusqu'à ∞ . Nous n'en connaissons cependant que les deux séries précédentes qui devraient être dans tous les cas les plus fortes de toutes.

Nous passerons maintenant à l'examen des deux autres éléments Na et K pour confirmer encore davantage la relation que nous avons cru trouver chez Li . En supposant donc que la relation soit exacte nous déduirons des séries étroites les séries principales pour comparer ensuite les équations ainsi obtenues aux équations directement calculées. Les deux séries étroites de Na ont les équations

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,1168)^2} - \frac{1}{(m + 0,6445)^2},$$

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,1162)^2} - \frac{1}{(m + 0,6445)^2}.$$

On aurait donc, d'après ce qui précède, deux séries principales

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6445)^2} - \frac{1}{(m + 1,1168)^2}, \dots \dots \dots \quad (A_1)$$

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6445)^2} - \frac{1}{(m + 1,1162)^2}, \dots \dots \dots \quad (A_2)$$

tandis que les calculs directs ont donné les équations suivantes:

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6231)^2} - \frac{1}{(m + 1,1091)^2}, \dots \dots \dots \quad (B_1)$$

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6231)^2} - \frac{1}{(m + 1,1083)^2}, \dots \dots \dots \quad (B_2)$$

On doit se rappeler, pour mieux juger de la correspondance entre les quatre équations deux à deux, que nous avons déjà, dans le commencement de ce no, fait voir que la différence des valeurs de n des équations (A_1) et (A_2) coïncide avec la différence de (B_1) et (B_2) pour la valeur $m = 1$. Les premiers termes du membre droit étant égaux dans les équations (A_1) et (A_2) de même que dans (B_1) et (B_2) , les différences mentionnées ne dépendent que des derniers termes. Il en résulte que les valeurs de μ se correspondent dans les deux paires d'équations.

Chez K on trouve des nombres analogues. En faisant usage des mêmes désignations qu'auparavant, nous réunirons ici toutes les constantes des séries étroites et des séries principales des trois éléments.

	Li		Na		K	
	Série étroite	Série principale	Série étroite	Série principale	Série étroite	Série principale
σ	0,5951	0,5884	0,6445	0,6231	0,7760	0,7650
μ_1	0,9586	0,9596	1,1168	1,1091	1,2353	1,2249
μ_2	»	»	1,1162	1,1083	1,2325	1,2223

Pour le calcul des constantes citées des séries principales de Na et K je ne me suis servi que des raies de ces séries qu'on a observées comme des raies doubles. On n'en a que deux paires chez Na et trois paires chez K . En soumettant au calcul les raies dont on n'a pu séparer les composants et les considérant comme appartenantes à la série la plus forte on obtient des constantes qui s'approchent encore de celles qu'on a calculées à l'aide des séries étroites.

	Na		K	
	Série étroite	Série principale	Série étroite	Série principale
σ	0,6445	0,6252	0,7760	0,7677
μ_1	1,1168	1,1141	1,2353	1,2298

A part cette concordance, qui doit être regardée comme très satisfaisante, vu que les constantes sont calculées d'après une formule seulement approximative, on trouve un appui de plus pour la relation mutuelle des deux espèces de séries dans la correspondance complète entre les composants des raies doubles en ce qui regarde leur intensité relative. Il résulte de ce qui précède que les composants d'une raie double qui appartiennent à une série étroite correspondent aux composants d'une raie double d'une série principale de telle manière que la raie la moins réfrangible de la première est analogue à la raie la plus réfrangible de la seconde. On peut voir cela ci-dessus par les équations des séries de Na où l'équation de la première série étroite donne toujours une valeur plus petite de n que celle de la seconde, à cause de la grandeur différente des dénominateurs du premier terme du membre droit. Les termes correspondants des séries principales étant négatifs, il est clair que la même différence de leurs dénominateurs rendra les valeurs de n de la première série plus grandes que celles de la seconde. En regardant maintenant l'intensité relative des composants des raies doubles, on trouve toujours le composant le moins réfrangible d'une raie double étroite (ou nébuleuse) plus fort que l'autre, tandis que, dans les raies doubles qui font partie des séries principales, c'est le composant le plus réfrangible qui possède la plus grande intensité. Pour la démonstration de cette loi nous renvoyons au chapitre V, n:os 30, 32.

Bien que les valeurs de „ tirées des différentes séries ne s'accordent pas assez entre elles pour pouvoir considérer la relation des séries étroites et nébuleuses comme parfaitement démontrée, on ne peut nier qu'elle ne soit extrêmement vraisemblable. C'est pourquoi je me suis cru en droit de me servir de cette relation pour la désignation des raies et des séries des métaux alcalins qui sera exposée dans le chapitre suivant. Dans tous les cas il résulte de ce qui précède qu'on doit écrire l'équation d'une série sous la forme plus symétrique

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(m_1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(m_2 + \mu_2)^2}, \dots \dots \dots \quad (11)$$

où m_1 , m_2 sont des nombres entiers variables, μ_1 , μ_2 des constantes caractéristiques d'une série. Dans chaque série m_1 a une valeur déterminée, qui ne dépasse pas 2 dans les séries calculées et qui est peut-être toujours égale à 1, sous la supposition que μ puisse avoir des valeurs > 1 . Cependant il paraît plus probable que les séries dont $m_1 > 1$ sont plus faibles que les autres et situées dans les parties des spectres qu'on n'a pas encore étudiées. Sous cette supposition les spectres linéaires possèderaient une constitution analogue à celle des spectres à bandes. Nous reviendrons à ces questions.

26. Relation entre les séries secondaires et les séries nébuleuses. En partant des différentes espèces de séries au commencement de ce chapitre (n:o 21) j'ai mentionné aussi les séries secondaires. Bien qu'il y ait probablement de telles séries chez tous les éléments, on n'en trouve ordinairement que des raies isolées à côté des raies les moins réfrangibles des séries nébuleuses. Cela s'explique, comme je le crois, par le fait que les raies secondaires s'approchent des raies des séries nébuleuses à mesure que la valeur de m s'accroît. Il devient donc impossible de séparer d'autres raies secondaires que celles qui appartiennent aux premiers termes des séries. Seulement chez les éléments qui possèdent un poids atomique assez considérable, les séries secondaires se distinguent de manière à permettre d'en étudier les relations réciproques. De ces éléments Tl est le seul dont on puisse calculer la série secondaire avec une exactitude satisfaisante. Voici les valeurs de λ et n des deux séries:

<i>m</i>	2	3	4	5
λ	Série nébuleuse 3528,3	2921,3	2710,4	2609,4
	Série secondaire 3517,8	2917,3	2708,8	2608,6
<i>n</i>	Série nébuleuse 28342,3	34231,3	36894,9	38323,0
	Série secondaire 28426,9	34272,4	36916,7	38334,7

En calculant ces séries de la manière ordinaire on a les équations en n :

$$\text{Série nébuleuse: } n = 41485,^9 - \frac{109721,6}{(m + 0,8892)^2}$$

$$\text{Série secondaire: } n = 41490,^9 - \frac{109721,6}{(m + 0,8982)^2}$$

Les valeurs de la constante n_0 étant égales dans les limites des erreurs d'observation, nous pouvons énoncer comme résultat du calcul que

les raies de la série secondaire se rapprochent indéfiniment avec l'accroissement de m des raies correspondantes de la première série nébuleuse, du côté le plus réfrangible desquelles elles sont placées.

Cependant il faut nous rappeler que cette règle ne peut être démontrée à présent que pour le spectre de Tl . Pour les raies isolées que j'ai reconnues dans les spectres divers comme appartenantes à des séries secondaires je renvoie aux recherches spéciales dans les chapitres suivants.

27. Résumé du système des séries. Les recherches précédentes nous permettent d'établir pour les quatre espèces de séries — séries nébuleuses, séries (nébuleuses) secondaires, séries étroites et séries principales — les équations suivantes en supposant qu'il s'agit d'un élément à raies triples et qu'on a $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$.

Groupe nébuleux¹.

$$\text{Première série nébuleuse: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(m + \delta')^2}$$

$$\text{Deuxième série nébuleuse: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_2)^2} - \frac{1}{(m + \delta')^2}$$

$$\text{Troisième série nébuleuse: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_3)^2} - \frac{1}{(m + \delta')^2}$$

Groupe (nébuleux) secondaire.

$$\text{Première série secondaire: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(m + \delta'')^2}$$

$$\text{Deuxième série secondaire: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_2)^2} - \frac{1}{(m + \delta'')^2}$$

$$\text{Troisième série secondaire: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_3)^2} - \frac{1}{(m + \delta'')^2}$$

¹ La désignation δ' n'est employée que dans les cas où il y a aussi des séries secondaires. D'ailleurs j'ai toujours δ .

Groupe étroit.

$$\text{Première série étroite: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(m + \sigma)^2}$$

$$\text{Deuxième série étroite: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_2)^2} - \frac{1}{(m + \sigma)^2}$$

$$\text{Troisième série étroite: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_3)^2} - \frac{1}{(m + \sigma)^2}$$

Groupe principal.

$$\text{Première série principale: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \sigma)^2} - \frac{1}{(m + \mu_1)^2}$$

$$\text{Deuxième série principale: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \sigma)^2} - \frac{1}{(m + \mu_2)^2}$$

$$\text{Troisième série principale: } \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \sigma)^2} - \frac{1}{(m + \mu_3)^2}$$

Pour les éléments à raies doubles, la troisième série de chaque groupe disparaît, comme nous le savons. En excluant aussi le groupe secondaire on obtient alors un schème complet des séries des métaux alcalins. Dans le cas des éléments à raies triples le groupe principal n'est qu'hypothétique, ce groupe n'étant encore observé que chez les éléments monoatomiques.

La première série de chaque groupe est toujours la plus forte, la troisième la plus faible. Dans le groupe étroit comme dans le groupe nébuleux la première série est aussi la moins réfrangible, dans le groupe principal c'est l'inverse, d'après ce qu'on peut voir par les formules en envisageant de plus près l'influence de la grandeur relative des constantes μ_1 , μ_2 , μ_3 .

Il résulte de tout ce qui précède qu'il ne faut à présent que six constantes indépendantes pour calculer avec une très grande approximation les séries d'un élément à raies triples; pour un élément à raies doubles on n'aura besoin que de cinq constantes. Dans ces nombres la constante N_0 qui est commune à tous les éléments n'est pas comprise.

CHAPITRE V.

Qualités spécifiques des raies. Désignation des raies et des séries.

28. **Intensité.** J'ai déjà eu l'occasion dans plusieurs cas spéciaux de parler de l'intensité inégale des raies. Je donnerai ici une exposition plus détaillée de l'intensité relative des raies et des séries, en tant qu'elle est connue. Nous devons notre connaissance de cette qualité surtout aux déterminations de M. THALÉN, de M. LECOQ DE BOISBAUDRAN et de MM. HARTLEY et ADENEY, qui ont donné des nombres ou des désignations exactes de l'intensité pour toutes les raies dont ils ont mesuré les longueurs d'onde. En outre on trouve dans la plupart des publications sur les problèmes de l'analyse spectrale des observations sur l'intensité des raies. Les diverses indications ont été recueillies dans les »Wave-length tables» et réduites à une échelle uniforme, les intensités des raies étant exprimées par les nombres 1 à 10, 1 représentant les raies les plus faibles, 10 les raies les plus fortes. Dans la suite je ferai usage de cette échelle et aussi des indications des autres qualités des raies dans la même publication. Cependant, comme on ne tirerait pas tout l'avantage possible des déterminations beaucoup plus détaillées de M. LECOQ après une réduction à cette échelle, j'ajouterais une décimale aux nombres entiers de l'échelle. Alors les deux échelles se correspondront de la manière qui suit:

Échelle de M. Lecoq	Désignation correspondante	Échelle de Brit. Assoc.	Échelle de M. Lecoq	Désignation correspondante	Échelle de Brit. Assoc.
Très forte	10,5	10	Facilement visible	4,2	4
Très forte	10,0	10	Facilement visible	4,0	4
Forte	9,5	9	Assez facilement visible	3,7	3
Forte	9,0	9	Assez facilement visible	3,5	3
Assez forte	8,5	8	Intensité assez modérée	3,2	3
Assez forte	8,0	8	Intensité assez modérée	3,0	3
Très bien marquée	7,5	7	Intensité modérée	2,7	2
Très bien marquée	7,0	7	Intensité modérée	2,5	2
Bien marquée	6,5	6	Assez faible	2,2	2
Bien marquée	6,0	6	Assez faible	2,0	2
Assez bien marquée	5,5	5	Faible	1,7	1
Assez bien marquée	5,0	5	Faible	1,5	1
Très facilement visible	4,7	4	Très faible	1,2	1
Très facilement visible	4,5	4	Très faible	1,0	1

L'échelle adoptée ici n'a d'autre but que de permettre d'exprimer sans trop de mots l'intensité relative des raies telle que l'a observée M. LECOQ. Pour rendre sans ambiguïté les déterminations des autres observateurs, l'échelle de *British Association* suffit parfaitement.

Après ces remarques nous procéderons à donner un exposé des lois de l'intensité relative des raies et des séries.

29. Intensité relative des raies d'une même série.

Dans une série quelconque, l'intensité des raies diminue en général à mesure que leurs numéros d'ordre augmentent.

Cette loi a déjà été énoncée par MM. LIVEING et DEWAR¹⁾ qui n'y ont pas trouvé d'exception, à ce qu'il paraît. Cependant, ces savants n'ayant pas donné de mesures de l'intensité, nous citerons aussi les déterminations de M. LECOQ du groupe nébuleux de *Rb*. Voici les longueurs d'onde des raies avec les numéros d'ordre des termes (*m*) et l'intensité (*i*) d'après l'échelle que nous avons adoptée:

	<i>m</i>	4	5	6	7
Première série nébuleuse	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ i \end{array} \right.$	6297 8,0	5724 6,0	5429 5,0	5259 3,5
Deuxième série nébuleuse	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ i \end{array} \right.$	6203 6,5	5650 5,0	5359 3,5	5194 1,7

On voit que l'intensité décroît assez régulièrement dans les deux séries d'environ 1,5 unités de notre échelle de terme en terme. On voit aussi que la même différence d'intensité — 1,5 — se montre entre les raies correspondantes des deux séries, la première étant plus forte que la deuxième. Ces mêmes séries nous serviront donc aussi d'exemple de la relation suivante.

30. Intensité relative des termes correspondants des séries qui appartiennent au même groupe, nébuleux ou étroit.

Dans les groupes nébuleux et dans les groupes étroits le composant de chaque raie double ou triple qui appartient à la première série (la moins réfrangible) est toujours le plus fort, vient ensuite celui de la deuxième série et le composant de la troisième série (la plus réfrangible) est le plus faible.

Outre l'exemple déjà cité, nous donnerons quelques raies triples l'intensité relative des composants desquelles a été déterminée par M. LECOQ.

Numéro d'ordre de la série	Mg		Ca		Zn		Hg	
	λ	<i>i</i>	λ	<i>i</i>	λ	<i>i</i>	λ	<i>i</i>
1	5183	10,5	4457	3,5	4812	10,0	5460	10,5
2	5172	10,0	4435	2,7	4721	9,5	4357	9,5
3	5167	8,0	4425	2,2	4681	9,0	4047	3,5

¹ Phil. Trans. 174, pag. 213 (1883).

Le triplet de *Ca* appartient au groupe nébuleux comme les raies de *Rb* du n:o précédent, les autres triplets sont étroits. On pourrait multiplier les exemples. Il n'y a pas d'exception à la relation établie, que je sache.

31. Intensité relative des raies correspondantes des séries nébuleuses et des séries étroites.

Une raie quelconque d'une série nébuleuse est toujours plus forte que la raie correspondante de la série étroite du même numéro d'ordre.

Voici, pour prouver cette loi, quelques exemples tirés des déterminations dans les »Spectres lumineux»:

Élement	Li	Na			K	
		3	4	5	4 ₁	4 ₂
Série nébuleuse { λ { i	4604	5687	4982	4670	5801	5783
	8,0	9,5	9,0	3,5	9,5	9,0
Série étroite { λ { i	4970	6156	5150	4751	5831	5812
	6,0	9,0	7,0	1,7	9,0	6,0

Nous ajouterons les deux groupes de *Cd* d'après MM. HARTLEY et ADENEY:

<i>m</i>	3			4	
	1	2	3	1	2
Numéro d'ordre de la série					
	1	2	3	1	2
Groupe nébuleux { λ { i	2979,9	2880,1	2836,1	2763,1	2677,2
	7	7	7	4	4
Groupe étroit { λ { i	3251,8	3132,5	3080,2	2868,0	2774,5
	5	5	4	4	2

MM. LIVEING et DEWAR, qui ont découvert les deux espèces de séries, énoncent généralement que les séries nébuleuses sont toujours plus intenses que les séries étroites sans cependant donner des indications spéciales.

32. Intensité relative des raies correspondantes des séries principales.

Dans les raies doubles dont sont formées les séries principales, le composant le plus réfrangible est toujours le plus fort.

Pour démontrer cette loi nous nous servirons encore une fois des excellentes déterminations de M. LECOQ:

Élément	K	Rb	Cs
m	1	1	2
Première série principale { λ	7661	7800	4202
{ i	8,0	8,0	10,0
Deuxième série principale { λ	7699	7951	4216
{ i	7,5	4,0	9,0
			9,5

Il nous reste à mentionner la détermination de M. SCHÖNN¹ de l'intensité relative des raies D_1 et D_2 de Na , recherche qui a donné pour résultat que l'intensité du composant plus réfrangible D_2 ($\lambda = 5889$) est 1,5^o fois plus grande que celle de D_1 ($\lambda = 5895$). Les raies doubles mentionnées étant les seules dont on a comparé l'intensité relative des composants, nous voyons que la relation énoncée se montre sans exception.

33. Raies d'intensité maximum. Dans les spectres des métaux alcalins, où l'on trouve les séries principales, les raies qui y appartiennent sont en général les plus fortes de toutes. Cependant il peut arriver que les premiers termes des séries nébuleuses les surpassent en intensité, M. LECOQ ayant trouvé² avec une solution concentrée de $LiCl$ la raie, $\lambda = 6102$, deuxième terme de la série nébuleuse, plus forte que $\lambda = 6706$, premier terme de la série principale. Avec une solution étendue, l'intensité relative se montre comme ordinaire, 6706 étant beaucoup plus vive que 6102. De même M. LOCKYER a constaté³ que les vapeurs de Na métallique, dégagées à une distillation lente dans le vide, montrent les raies rouges et vertes (groupe nébuleux et groupe étroit) sans la moindre apparence des raies jaunes (D , groupe principal). Quant au spectre de K , les deux termes des séries principales qui s'y trouvent sont situés dans les parties extrêmes rouge et violette, tandis que les premiers termes du groupe nébuleux et du groupe étroit occupent la partie la plus intense du spectre. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que M. LECOQ ait trouvé les raies 7699 et 7661 dans le rouge et 4042 dans le violet un peu plus faibles que les raies 5831, etc. dans le jaune et le vert, même en supposant que celles-là possèdent en réalité la plus grande intensité de vibration.

Dans les spectres des éléments diatomiques il y a, comme je l'ai déjà mentionné (n:o 9) des raies doubles dont l'intensité dépasse celle de toutes les autres raies. Pour des renseignements de ces raies je renvoie aux recherches spéciales des éléments en question (chap. VIII, IX).

¹ Wied. Ann., 10, pag. 143—148 (1880).

² Spectres lumineux, pag. 56.

³ Proc. Roy. Soc., 29, pag. 140 (1879).

34. **Largeur et définition des raies.** En admettant qu'une raie spectrale possède en elle-même une certaine largeur, c'est-à-dire qu'elle corresponde à une suite continue ou discontinue de vibrations de longueurs d'onde différentes, situées entre des limites très étroites, on pourrait considérer cette largeur comme une qualité spécifique des raies qui permettrait d'en distinguer des groupes divers. D'un autre côté on trouve que l'aspect sous lequel se présente le bord d'une raie n'est pas toujours le même. Il y a des raies dont la largeur ne dépasse pas sensiblement celle de l'image de la fente et dont les bords paraissent parfaitement définis, tandis que chez d'autres on voit l'intensité diminuer graduellement à mesure qu'on s'éloigne du milieu de la raie. Cette définition différente des raies serait une autre qualité, distincte de la largeur. Autant qu'on peut en juger par les désignations détaillées de MM. HARTLEY et ADENEY il paraît en effet qu'ils ont distingué les qualités en question, car on trouve d'un côté les désignations »broad» et »fine», de l'autre »nebulos» et »sharp». Ces désignations doivent être très commodes pour la description des raies. Cependant je ne crois pas qu'il y ait des raisons suffisantes pour introduire expressément une telle division des qualités. Tant qu'on n'aura pas démontré le contraire, il faut admettre qu'à chaque raie corresponde originairement un seul nombre d'ondes, bien que les circonstances qui accompagnent l'émission de la lumière aient causé un élargissement de la raie. Il est probable que les raies qui, tout en conservant la définition des bords, montrent une largeur considérable, sont des raies doubles ou multiples dont les composants n'ont que la largeur ordinaire. Nous nous contenterons donc de distinguer entre deux espèces de raies: *raies nébuleuses* et *raies étroites*, comme l'ont fait la plupart des auteurs qui ont apporté quelque attention à la qualité en question. Il faut nommer surtout MM. LIVEING et DEWAR à l'exemple desquels j'ai désigné les deux différentes espèces de séries par les noms déjà cités très souvent: *séries étroites* et *séries nébuleuses*.

Tout en accentuant l'importance de la distinction des deux espèces de raies, on doit se souvenir que les raies étroites aussi peuvent s'élargir très considérablement. Il suffira pour nous en convaincre de citer le triplet de *Mg* dans le spectre visible — le groupe *b* — qui appartient au groupe étroit de cet élément. Dans le spectre solaire, ces raies montrent un élargissement extraordinaire, quand on les regarde par un spectroscope à grande dispersion. La même remarque s'applique aussi aux composants de la raie *D* que nous devons considérer (voir n:o 25) comme le premier terme du groupe étroit de *Na*. De plus on connaît que toutes les raies d'un spectre s'élargissent quand la densité du gaz s'augmente, et il faut ajouter que les derniers termes des séries étroites, lesquels sont en même temps les plus faibles, se montrent toujours aussi mal définis que les raies nébuleuses correspondantes. On doit donc admettre que la nébulosité des raies soit une qualité générale qui se trouve cependant plus ou moins développée chez les raies différentes.

L'étude des conditions qui déterminent l'élargissement des raies a, en général, plus d'importance pour l'analyse spectrale pratique ou pour la théorie des gaz que pour les questions de la constitution des spectres. Je ne m'arrêterai donc pas à l'influence, d'après le principe de DOPPLER, des mouvements propres des molécules et des atomes sur la largeur des raies, ni aux perturbations qu'éprouvent les vibrations par les actions mutuelles des atomes vibrants. Nous examinerons seulement les causes probables de la différence entre

les raies étroites et les raies nébuleuses. J'en ai trouvé deux qui semblent suffire à expliquer l'inégalité des deux groupes de raies. D'abord les raies nébuleuses sont les plus fortes (voir n:o 31), et il est évident que la largeur *apparente* d'une raie doit s'augmenter avec l'intensité, quand la largeur *réelle* reste constante, parce que le »minimum distinguable» recule alors à une distance plus grande du centre de la raie. En second lieu, *les raies nébuleuses sont doubles*. Cela se montre à l'évidence chez les éléments aux poids atomiques considérables, où l'on distingue toujours du côté le plus réfrangible des premiers termes des séries nébuleuses, des »satellites» qui sont en effet plus intenses que les raies primaires. Ce sont les raies nébuleuses secondaires, déjà plusieurs fois mentionnées. Ces raies secondaires se confondent avec les raies primaires tant dans les termes plus élevés des séries de tous les éléments que dans toutes les raies nébuleuses des éléments aux poids atomiques peu considérables. Dans les termes où l'on distingue parfaitement les deux espèces de raies on trouve cependant qu'elles sont toutes deux nébuleuses, ce qui pourrait éveiller des doutes sur la valeur de notre explication, si l'intensité extraordinaire des raies en question ne suffit pas pour rendre compte de l'élargissement observé.

35. Longueur des raies. Par la méthode de recherche de M. LOCKYER on a reconnu une autre qualité des raies qui permet d'en distinguer deux espèces différentes: *raies longues* et *raies courtes*. Les raies longues traversent l'arc électrique tout entier, tandis que les raies courtes ne se montrent que dans les parties intérieures, où il faut supposer que la température et la densité du gaz atteignent leur maximum. La longueur des raies s'accroît avec l'intensité de la source lumineuse et suit ordinairement la même marche que l'intensité des raies. Mais il arrive souvent qu'on trouve des raies courtes très intenses et des raies longues assez faibles. En donnant la description des raies, il faut donc indiquer séparément leur longueur et leur intensité. Les raies longues correspondent aux vibrations qui appartiennent aux atomes à toutes les températures différentes qui existent dans les parties diverses de la source lumineuse. Elles sont les raies principales du spectre, l'existence des raies courtes dépendant des circonstances particulières. *A peu près toutes les raies qui entrent dans nos séries sont longues*, et vice versa presque toutes les raies longues qu'on a mesurées y entrent. Cependant les derniers termes des séries, lesquels sont aussi les plus faibles, se présentent parfois comme des raies courtes, et l'on observe à un examen plus détaillé que *la longueur des raies dans une série diminue à mesure que le numéro d'ordre des termes s'accroît*.

36. Renversibilité. Il y a encore une qualité des raies qui a des relations assez intimes avec celles dont nous venons de parler, surtout avec la longueur. La connaissance de la renversibilité des raies forme pour ainsi dire le point de départ de l'analyse spectrale proprement dite, mais ce sont MM. LIVEING et DEWAR qui par leurs recherches étendues ont fait voir la facilité inégale avec laquelle se produit le renversement chez les raies différentes d'un même spectre. Comme résultat de ces recherches on peut énoncer la règle que ce sont surtout les raies longues qui sont renversées. Toutefois on trouve que les exceptions sont en assez grand nombre. Il paraît très difficile de comparer

les qualités spécifiques des raies entre elles, les observations étant exécutées sous des conditions différentes, mais nous pouvons considérer les recherches de la renversibilité des raies comme un moyen d'étudier les vibrations principales des atomes à des températures inférieures. Les raies qui forment les séries dont nous nous occupons étant non seulement les plus longues mais aussi les plus faciles à renverser, il nous faut supposer qu'elles correspondent aux vibrations principales des atomes.

37. But d'une désignation. Ses conditions. Avant de connaître les relations des raies différentes d'un même spectre et la correspondance des spectres entre eux, il n'a été possible de désigner les raies que par leurs longueurs d'onde ou leurs nombres d'oscillations ou bien par des signes qui se rapportent à quelque qualité spécifique, l'intensité par exemple, comme on l'a fait dès longtemps. Après avoir reconnu des rapports entre des raies, on pourra bien les diviser dans des groupes et distinguer les unes des autres par des noms et des signes différents, mais il ne sera pas possible de trouver une désignation parfaitement rationnelle, à moins de connaître dans tous ses détails le système de vibrations d'un atome. Malgré cela, l'importance d'une désignation des raies et des séries semble si évidente qu'on doit se soumettre à l'inconvénient d'introduire une désignation qui ne peut être que provisoire plutôt que de n'en point avoir. En effet, la connaissance de la correspondance des raies, surtout dans les spectres différents, serait de peu d'utilité, si l'on n'avait pas de moyen d'exprimer cette correspondance par des signes commodes. Voilà pourquoi je n'ai pas hésité à proposer un système de désignation qui aura pour base les résultats des recherches présentes.

Nous avons vu qu'on peut exprimer approximativement le nombre d'ondes d'une raie quelconque par une équation de la forme

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(m_1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(m_2 + \mu_2)^2}$$

où m_1 , m_2 sont des nombres entiers, μ_1 , μ_2 des fractions. Dans une même série, m_2 est la variable indépendante qui parcourt toutes les valeurs de 1 jusqu'à ∞ , m_1 , μ_1 , μ_2 restant constantes. Dans un groupe, on obtient les séries différentes par la variation de μ_1 (groupe nébuleux et groupe étroit) ou de μ_2 (groupe principal). Dans le premier cas, c'est donc la constante μ_2 qui caractérise le groupe et μ_1 la série; dans le second ces constantes jouent le rôle opposé. Quant à m_1 on peut supposer comme très probable qu'il est variable aussi et que sa variation donnerait naissance à une infinité de groupes des espèces différentes. Bien que je n'en puisse encore donner des preuves satisfaisantes, nous ferons pour un moment cette supposition. Alors le groupe spécial de chaque espèce serait déterminé par la valeur de m_1 .

De cette exposition il résulte qu'un système de désignation doit indiquer d'une manière claire et distincte:

- 1:o L'élément au spectre duquel appartient la raie en question.
- 2:o L'espèce du groupe.

- 3:o Le numéro du groupe.
- 4:o La série dans le groupe.
- 5:o Le numéro d'ordre de la raie spéciale dans la série.

Dans le groupe principal, par exemple, les cinq points correspondent aux signes suivants resp.: le signe chimique de l'élément, μ_1 , m_1 , μ_2 , m_2 . De ces constantes m_1 , m_2 peuvent être donnés par des nombres entiers exacts, μ_1 correspond à la désignation spéciale σ , et μ_2 est rendu soit par μ_1 (première série principale), soit par μ_2 (deuxième série). A présent, les valeurs de μ n'étant connues qu'approximativement, il faudrait retenir ces signes, mais il paraît probable que ces constantes pourront aussi être exprimées comme des fonctions de nombres entiers. Dans ce cas, chaque raie serait définie exactement par quatre nombres entiers ou bien par cinq, sous la supposition qu'on aurait réussi en même temps à trouver le véritable rapport des éléments.

38. Numéros d'ordre des raies dans les séries. Quelque système de désignation que nous adoptions, il nous faut connaître les numéros d'ordre des raies dans les séries. Nous rencontrons ici une difficulté, c'est que nous ne connaissons encore que le numéro d'ordre relatif des raies dans chaque série séparément. Dans nos calculs nous n'avons eu affaire qu'à la somme $m + \mu$, et notre supposition arbitraire que la constante μ soit < 1 n'avait pour raison que le désir de simplifier le calcul. Pour avoir les valeurs absolues de m , nous déterminerons d'abord les valeurs correspondantes de cette constante dans les séries de la même espèce chez les éléments divers et dans les séries de différentes espèces chez le même élément. Ayant trouvé la valeur relative générale de m , nous nous servirons de la relation mentionnée plus haut (voir n:o 25) entre les séries principales et les séries étroites pour déterminer avec un très haut degré de probabilité la valeur définitive de m .

Quant aux valeurs de m dans les séries de la même espèce chez les éléments divers, nous ferons usage du système périodique des éléments, et je renvoie au chapitre XII, où j'ai examiné la relation entre les valeurs de μ et les poids atomiques. Nous y verrons qu'en supposant en général $1 > \mu > 0$, la périodicité des valeurs de μ (δ , σ , μ_1 , μ_2 , μ_3) dans les séries de différente espèce se montre parfaitement régulière. Les seules exceptions se trouvent dans les séries principales où il faut supposer μ plus grande que l'unité chez Na , K , Rb , Cs , de même que chez Ca dans le groupe nébuleux. Si l'on construit, sous cette supposition, les valeurs de μ ou les valeurs de $\frac{N_0}{(1 + \mu)^2}$ en fonction du poids atomique (voir les planches), on est convaincu de la correspondance des valeurs de μ des éléments différents par la forme régulière des courbes et leur analogie parfaite avec les courbes qui représentent les autres propriétés physiques des éléments en fonction des poids atomiques. La même régularité se montrerait cependant en introduisant au lieu de

$$\begin{aligned}\delta &\dots \quad \delta \pm p \text{ (séries nébuleuses)} \\ \sigma &\dots \quad \sigma \pm q \text{ (séries étroites)} \\ \mu_1 &\dots \quad \mu_1 \pm r \text{ (séries principales)}\end{aligned}$$

où p, q, r sont des nombres entiers quelconques communs à toutes les séries de la même espèce.

Pour comparer entre elles les séries différentes et trouver les valeurs de p, q, r , il suffit, d'après ce qui précède, de les étudier chez un seul élément. Nous ferons usage du spectre de K où les séries étroites et les séries nébuleuses se rapprochent de plus près que chez aucun autre élément et qui possède aussi des séries principales. Les groupes quadruples qui se trouvent dans le spectre de cet élément ont été étudiés surtout par MM. LIVEING et DEWAR. Des quatre raies dans chaque groupe deux appartiennent aux séries étroites, les deux autres aux séries nébuleuses. Nous supposerons que les deux raies doubles qui forment un même groupe quadruple ont le même numéro d'ordre dans les séries dont elles font partie, c'est-à-dire que la raie double étroite d'un groupe quadruple correspond à la raie double nébuleuse du même groupe et pas à celle du groupe précédent ou conséquent. Sous cette supposition la valeur de m est la même chez les raies du même groupe quadruple, d'où il résulte qu'on aura $p = q$, de sorte que chez K

$$\begin{aligned} \text{pour les séries étroites } \sigma &= 0,7760 \pm p, \\ \text{» » » nébuleuses } \vartheta &= 0,8065 \pm p, \end{aligned}$$

où p a la même valeur dans les deux formules.

Les valeurs correspondantes des parties fractionnaires de σ et ϑ chez tous les éléments examinés étant déjà connues, il ne reste qu'à déterminer le nombre p . Nous y parviendrons en nous servant de la correspondance entre les séries étroites et les séries principales, laquelle nous avons étudiée dans le numéro 25 du chapitre précédent, et nous déterminerons en même temps la valeur de $\pm r$, qu'il faut ajouter à la valeur de μ_1 dans ces séries.

Pour la première série étroite de K on a l'équation (voir chap. VI)

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2353)^2} - \frac{1}{(m + 0,7760)^2},$$

où m peut prendre toutes les valeurs de 2 jusqu'à ∞ . De même pour la première série principale

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7649)^2} - \frac{1}{(m + 1,2249)^2},$$

où m varie de 1 jusqu'à ∞ .

On n'aurait donc dans la série étroite aucune raie correspondante à $m = 1$, n étant < 0 pour cette valeur. Mais en nous appuyant sur les raisons données dans le n:o 25 nous pouvons considérer, avec un très haut degré de probabilité, le premier terme de la série principale comme étant aussi le premier terme de la série étroite. Sous cette supposition, le terme en question aura le numéro d'ordre absolu $m = 1$, d'où il suit que nous aurons $\sigma = 0,7760$, $\mu_1 = 1,2249$, c'est-à-dire qu'on a dans ce cas spécial, et par conséquent toujours, $p = 0, r = 0$. Nous avons déjà obtenu $p = q$, donc

$p = q = r = 0$, et les valeurs déjà adoptées de μ et de m sont aussi les plus probables. Ce résultat peut s'exprimer comme il suit:

Les valeurs les plus probables des numéros d'ordre des raies dans les séries s'obtiennent en donnant aux constantes μ des valeurs positives < 1 , excepté dans les séries principales de Na, K, Rb, Cs et dans le groupe nébuleux de Ca, où il faut prendre $2 > \mu > 1$.

39. Le système de désignation adopté. Le système de désignation dont j'ai tracé l'idée dans le n:o 37, bien qu'il soit le plus rationnel, aurait des inconvénients assez graves. D'abord, la désignation d'une raie occuperait à peu près autant d'espace que la formule, mais on aurait surtout à regretter le manque de clarté. Comme on ne connaît pas encore la formule exacte, il serait aussi prématuré de faire usage pour la désignation des constantes provisoires. J'ai donc renoncé à ce plan, et j'ai choisi une autre méthode, moins rationnelle mais plus simple et plus commode, que je vais exposer.

D'abord je ne suppose d'autres groupes de raies que ceux dont j'ai parlé, ce qui nous permet de supprimer la désignation citée sous le paragr. 3 dans le numéro 37. Pour désigner une raie on n'aura donc besoin que de quatre signes; pour une série il en faudra trois et pour un groupe deux désignations satisferont. Nous examinerons en détail les quatre signes différents.

L'élément est désigné par le signe chimique ordinaire qui occupe la première place. Les autres désignations suivent dans des crochets.

Des groupes il y a quatre différentes espèces dont nous avons examiné les propriétés et les relations réciproques. Nous désignerons ces groupes de la manière suivante¹:

groupe principal	<i>P</i>
» étroit	<i>S</i>
» nébuleux	<i>D</i>
» » primaire . .	<i>D'</i>
» » secondaire .	<i>D''</i>

Par exemple, *Cd[D]* désignera toutes les raies du groupe nébuleux de *Cd*, tant primaires, *Cd [D']*, que secondaires, *Cd [D'']*. *Rb [P]* sera le groupe principal de *Rb*, *Hg [S]* le groupe étroit de *Hg*.

Les séries qui forment les groupes différents seront indiquées par des indices de la même manière que les valeurs de μ appartenantes à ces séries, c'est-à-dire que la série la plus forte de chaque groupe portera l'indice 1. Des groupes étroits et nébuleux cette série est, comme nous savons, la moins réfrangible; c'est la plus réfrangible dans les séries principales. La série principale de *Na* à laquelle appartient la raie *D*₁ ($\lambda = 5895$) sera donc désignée *Na [P₁]*, la série étroite de *Tl* qui renferme la raie verte connue ($\lambda = 5349$) sera *Tl [S₁]*; la raie 4425 de *Ca*, la plus réfrangible du triplet bleu, fait partie de la série *Ca [D₃]*.

¹ J'ai préféré les initiales des noms latins: *P* — *principalis*, *S* — *strictus*, *D* — *diffusus*. *S* correspond aussi au mot suéd. *skarp*, à l'allem. *scharf*, et à l'angl. *sharp*. MM. LIVEING et DEWAR, qui ont les premiers distingué les séries nébuleuses des séries étroites, se servent des noms «sharp» et «diffuse».

Le raie spéciale sera désignée par son numéro d'ordre dans la série à laquelle elle appartient (voir le n:o 38). Par exemple, chez *K* dans le groupe principal les raies 3445,₀ et 3443,₆ seront *K* [*P₂*, 3] et *K* [*P₁*, 3]. La raie 3216,₅ du même groupe sera *K* [*P₁₂*, 4] ou *K* [*P*, 4], d'après ce qu'on peut exprimer qu'elle est double ou seulement qu'elle fait partie du groupe principal. Les raies 5183, 5172, 5167 qui forment le second terme du groupe étroit de *Mg* seront désignées resp. par *Mg* [*S₁*, 2], *Mg* [*S₂*, 2], *Mg* [*S₃*, 2]. Les trois raies ensemble, le groupe *b* du spectre solaire, seront *Mg* [*S₁₂₃*, 2] ou *Mg* [*S*, 2] comme dans le cas précédent.

Les raies qui ne font pas partie des groupes que nous avons déjà examinés, mais qui reviennent cependant régulièrement dans les spectres des familles diverses d'éléments, seront désignées d'une manière analogue à celle dont nous avons fait usage pour les autres. Les désignations seront traitées à la suite de l'exposition spéciale de ces raies dans les chapitres suivants.

CHAPITRE VI.

Métaux monoatomiques légers.

(*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*).

40. Remarques générales. Il paraît que les métaux monoatomiques légers possèdent les spectres les plus simples qu'on ait reconnus jusqu'ici (à l'exception du spectre de *H*). Autant qu'on peut en juger à présent, cela vient de la faible cohésion des éléments, par laquelle la constitution moléculaire des gaz, dans les températures où leurs spectres sont étudiés au moyen de nos méthodes ordinaires de recherche, devient moins compliquée qu'elle ne l'est chez aucune autre famille d'éléments. C'est pourquoi j'ai profité de ces spectres (à ce que j'ai déjà dit) pour mes premières recherches de la constitution des spectres linéaires, et j'ai réussi à trouver la place des raies spéciales dans le système de vibrations, à peu d'exceptions près, de même que leurs correspondances chez les différents éléments. Seulement chez *K* il y a un nombre considérable de raies qui n'appartiennent pas aux groupes que j'ai été à même d'ordonner. Les trois premiers éléments de la famille, *Li*, *Na* et *K*, ont été étudiés d'une manière assez complète surtout par MM. LIVEING et DEWAR qui ont aussi ordonné leurs séries, sans cependant reconnaître le premier terme de chaque série qui est en général situé à une distance assez considérable des autres. Chez les métaux rares *Rb* et *Cs* on n'a pas auparavant trouvé de doublets ou de séries; on ne connaît pas encore de raies chez ces éléments hors des limites du spectre visible.

En étudiant les éléments spéciaux, je donnerai en premier lieu la désignation des raies, la longueur d'onde (λ), le nombre d'ondes (n), l'intensité (i) et la largeur (l), en tant

que cette qualité est connue. Pour définir l'intensité je me suis servi d'après le n:o 28, chap. V, de l'échelle de *British Association* à l'exception des cas où j'ai eu à ma disposition les indications plus précises de M. LECOQ DE BOISBAUDRAN lesquelles j'ai rendues de la manière qui a été exposée dans le n:o cité. La largeur différente des raies est désignée par *d* (raies nébuleuses) ou par *s* (raies étroites), conformément à la désignation des séries. Presque toutes les raies qui entrent dans nos séries étant des raies longues, je me suis contenté de désigner par un * le peu de raies courtes qui semblent en faire partie (voir chap. V, n:o 35). La nouvelle édition de WATTS, *Index of Spectra*, contenant un recueil très complet et bien arrangé de toutes les mesures de longueurs d'onde exécutées jusqu'ici, j'ai cru suffisant de citer seulement les déterminations dont je me suis servi dans mes calculs. La désignation de l'observateur et de la publication où cette détermination se trouve est contenue dans une colonne spéciale (Obs.); elle se réfère à la »Table de littérature» à la fin de ce mémoire.

Dans les calculs je n'ai pas fait usage de moyennes des déterminations disponibles; j'en ai choisi celle qui m'a paru la plus exacte. Ainsi, par exemple, je me suis servi des nombres de M. THALÉN pour toutes les raies qu'il a mesurées (à moins qu'elles ne se soient montrées doubles et qu'on n'en ait depuis séparé les composants). Car il paraît généralement reconnu que ces déterminations sont les plus exactes qu'on possède à présent des longueurs d'onde des raies métalliques. Du reste j'ai attaché le plus d'importance à obtenir des valeurs numériques comparables entre elles et de la même exactitude, et j'ai cru y atteindre en choisissant pour le calcul de chaque série de raies la série d'observations la plus complète. En prenant des moyennes il aurait été très difficile d'attribuer aux déterminations des observateurs différents des poids convenables, tandis qu'il n'a pas été douzeux dans beaucoup de cas à quelle série d'observations il fallait accorder le plus de confiance.

Quant à la méthode de calculer les séries je renvoie au chapitre IV, n:os 18—20.

41. Lithium.

$$Li = 7,01.$$

Raies examinées.

Désignation	λ	<i>n</i>	<i>i</i>	<i>l</i>	Obs.
<i>Li</i> [P_{12} , 1]	6705,2	14913,8	10	—	<i>Th</i>
<i>Li</i> [D_{12} , 2]	6102,0	16388,1	10	—	»
<i>Li</i> [S_{12} , 3]	4972	20112,6	6	<i>s</i>	» ¹
<i>Li</i> [D_{12} , 3]	4602,7	21726,4	8	<i>d</i>	»
<i>Li</i> [d_{12} , 3]	< 4602,7	> 21726,4	2	—	<i>LD</i> (5)

¹ La raie 4972 n'appartient pas au spectre de *Cs*. Voir LIVEING et DEWAR, Proc. Roy. Soc., 28, pag. 367—372 (1879).

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Li [S_{12}, 4]$	4273	23402,8	8	s	$LD (3)$
$Li [D_{12}, 4]$	4131,7	24203,1	—	d	»
$Li [S_{12}, 5]$	3984,5	25097,3	—	s	$LD (5)$
$Li [D_{12}, 5]$	3913,5	25552,6	—	d	»
$Li [S_{12}, 6]$	3838	26055,2	—	s	$LD (3)$
$Li [D_{12}, 6]$	3799	26322,7	—	d	$LD (5)$
$Li [P_{12}, 2]$	3232	30940,6	—	—	»
$Li [P_{12}, 3]$	2741	36483,0	—	—	»
$Li [P_{12}, 4]$	2561,5	39039,6	—	—	»
$Li [P_{12}, 5]$	2475	40404,0	—	—	»
$Li [P_{12}, 6]$	2425,5	41228,6	—	—	»
$Li [P_{12}, 7]$	2394,5	41762,4	—	d	»
$Li [P_{12}, 8]$	2373,5	42131,9	—	d	»
$Li [P_{12}, 9]$	2359	42390,8	—	d	»

Séries de Li.

Groupe nébuleux. $Li [D]$.Valeurs données de λ .

m	2	3	4	5	6
$Li [D_{12}]$	6102,0	4602,7	4131,7	3913,5	(3799) ¹

Formule.

$$Li [D_{12}] \quad n = 28598,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,9974)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,9587)^2} - \frac{1}{(m + 0,9974)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6
$Li [D_{12}]$	6102,8	4601,5	4131,4	3914,2	(3794,0)
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,8	— 1,2	— 0,3	+ 0,7	— 5,0

¹ Les termes en parenthèses n'ont pas été employés dans le calcul.

Groupe étroit. $Li[S]$.Valeurs données de λ .

m	3	4	5	6
$Li[S_{12}]$	4972	4273	3984,5	(3838)

Formule.

$$Li[S_{12}] \quad n = 28601,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,5951)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,9586)^2} - \frac{1}{(m + 0,5951)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	3	4	5	6
$Li[S_{12}]$	4972,2	4272,6	3984,7	(3834,6)
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,2	- 0,4	+ 0,2	- 3,4

Groupe principal. $Li[P]$.Valeurs données de λ .

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$Li[P_{12}]$	6705,2	3232	2741	2561,5	2475	2425,5	2394,5	2373,5	2359

Formule.

$$Li[P_{12}] \quad n = 43487,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9596)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5884)^2} - \frac{1}{(m + 0,9596)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$Li[P_{12}]$	6704,8	3229,8	2740,5	2562,3	2475,3	2425,9	2394,9	2374,1	2359,5
$\lambda_c - \lambda$	- 0,4	- 2,2	- 0,5	+ 0,8	+ 0,3	+ 0,4	+ 0,4	+ 0,6	+ 0,5

Autres raies. Parmi les raies observées jusqu'ici dans le spectre de Li il n'y en a que deux qui n'entrent pas dans nos formules. L'une d'elles est un satellite très faible de la raie 4602,7; elle semble analogue au doublet $\left\{ \begin{smallmatrix} 5673,6 \\ 5668,6 \end{smallmatrix} \right\}$ de Na (voir le no suivant); quant à l'autre 3862,3 je ne lui connais pas de correspondance.

42. Sodium.

 $Na = 22,995$.

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Na [S_{12}, 2]$	11420	8756,6	—	—	B
$Na [D_1, 2]$	8199	12196,6	—	—	A
$Na [D_2, 2]$	8187	12214,5	—	—	»
$Na [S_1, 3]$	6160,0	16233,8	9,0	—	Th
$Na [S_2, 3]$	6154,2	16249,1	—	—	»
$Na [P_2, 1]$	5895,0	16963,5	10,5	—	»
$Na [P_1, 1]$	5889,0	16980,8	—	—	»
$Na [D_1, 3]$	5687,2	17583,3	9,5	—	»
$Na [D_2, 3]$	5681,4	17601,3	—	—	»
$Na [d_1, 3]$	5673,6	17625,5	—	—	LD (2)
$Na [d_2, 3]$	5668,6	17641,0	6,0	—	»
$Na [S_1, 4]$	5154,8	19399,4	7,0	s	Th
$Na [S_2, 4]$	5152,5	19408,1	—	s	»
$Na [D_1, 4]$	4983	20068,2	—	d	LD (2)
$Na [d_1, 4]$	4982	20072,3	9,0	d	»
$Na [D_2, 4]$	4980,5	20078,3	—	d	»
$Na [S_1, 5]$	4751,4	21046,4	—	s	»
$Na [S_2, 5]$	4747,5	21063,7	1,7	s	»
$Na [D_1, 5]$	4667,2	21426,1	—	d	»
$Na [D_2, 5]$	4663,7	21442,2	3,5	d	»
$Na [S_1, 6]$	4543,6	22009,0	—	s	»
$Na [S_2, 6]$	4540,7	22023,0	—	s	»
$Na [D_1, 6]$	4496,4	22240,0	—	d	»
$Na [D_2, 6]$	4494,5	22249,4	—	d	»
$Na [S_1, 7]$	4423,0	22609,1	—	s	»
$Na [S_2, 7]$	4419,5	22627,0	—	s	»
$Na [D_1, 7]$	4393	22763,5	—	d	»
$Na [D_2, 7]$	4390	22779,0	—	d	»
$Na [S_{12}, 8]$	4343	23025,6	—	d	»
$Na [D_{12}, 8]$	4325	23121,4	—	d	»
$Na [P_2, 2]$	3301,3	30291,1	—	—	C (2)
$Na [P_1, 2]$	3300,8	30295,7	—	—	»
$Na [P_{12}, 3]$	2853,3	35047,1	—	—	LD (5)
$Na [P_{12}, 4]$	2679,0	37327,4	—	—	»
$Na [P_{12}, 5]$	2593,3	38560,9	—	—	»

Les indications de l'intensité sont dues à M. LECOQ.

Séries de Na.

Groupe nébuleux. $Na[D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7	8
$Na[D_1]$	8199	5687,2	4983	4667,2	4496,4	4393	(4325)
ν	17,9	18,0	10,1	16,1	9,4	15,5	—
$Na[D_2]$	8187	5681,4	4980,5	4663,7	4494,5	4390	(4325)

Formules.

$$Na[D_1] \quad n = 24481,8 - \frac{109721,6}{(m + 0,9887)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,1170)^2} - \frac{1}{(m + 0,9887)^2},$$

$$Na[D_2] \quad n = 24496,4 - \frac{109721,6}{(m + 0,9887)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,1164)^2} - \frac{1}{(m + 0,9887)^2}.$$

Moyenne générale¹ de $\nu = 14,6$.

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6	7	8
$Na[D_1]$	8198,0	5686,6	4981,8	4668,0	4497,4	4393,2	4324,5
$\lambda_c - \lambda$	— 1,0	— 0,6	— 1,2	+ 0,8	+ 1,0	+ 0,2	—
$Na[D_2]$	8188,2	5681,9	4978,2	4664,8	4494,4	4390,4	4321,8
$\lambda_c - \lambda$	+ 1,2	+ 0,5	— 2,3	+ 1,1	— 0,1	+ 0,4	—

Groupe étroit. $Na[S]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7	8
$Na[S_1]$	11420	6160,0	5154,8	4751,4	4543,6	4423	4343
ν	—	15,3	8,7	17,3	14,0	17,9	—
$Na[S_2]$	—	6154,2	5152,5	4747,5	4540,7	4419,5	—

Les raies $m = 2$ et $m = 8$ n'ont pas été observées doubles. Cependant, comme on ne peut douter qu'elles n'appartiennent réellement au groupe, je n'ai pas hésité à en faire usage pour le calcul. Seulement, j'ai donné à la raie 11420 un poids 10 fois plus petit qu'aux autres, la longueur d'onde étant très incertaine (une autre détermination a donné $\lambda = 10980$). Le nombre d'ondes de $Na[S_1, 2]$ a été calculé en soustrayant $\frac{1}{2} \cdot 14,6$ du nombre d'ondes correspondant à 11420, cette longueur d'onde étant supposée se référer au milieu du doublet. La raie $Na[S_1, 8]$ a été traitée de la même manière.

¹ Cette valeur est tirée de tous les doublets nébuleux et étroits dont je me suis servi dans les calculs.

Formules.

$$Na[S_1] \quad n = 24485,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,6445)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,1168)^2} - \frac{1}{(m + 0,6445)^2},$$

$$Na[S_2] \quad n = 24500,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,6445)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,1162)^2} - \frac{1}{(m + 0,6445)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6	7	8
$Na[S_1]$	11368,2	6163,3	5154,8	4752,4	4545,3	4423,2	4344,5
$\lambda_c - \lambda$	(- 61,3)	+ 3,3	± 0,0	+ 1,0	+ 1,7	+ 0,2	(+ 0,1)
$Na[S_2]$	11349,3	6157,7	5150,9	4749,1	4542,3	4420,3	4341,7
$\lambda_c - \lambda$	(- 61,1)	+ 3,5	- 1,6	+ 1,6	+ 1,6	+ 0,8	(+ 0,1)

Les différences en parenthèses se réfèrent aux composants calculés (voir ci-dessus) des raies 11420 et 4343.

Groupe principal. $Na[P]$.**Valeurs données de λ et ν .**

m	1	2	3	4	5
$Na[P_1]$	5889,0	3300,8	2853,3	2679,0	2593,3
ν	17,3	4,6	—	—	—
$Na[P_2]$	5895,0	3301,3	—	—	—

Les composants des termes 3, 4 et 5 n'ont pas encore été séparés. Pour faire voir la relation des deux séries P_1 et P_2 , je les ai calculées séparément. Ensuite j'ai fait le calcul de toutes les raies en rapportant les derniers termes à la série P_1 . On voit que la valeur de ν dans le terme 1 est à peu près égale à la moyenne 14,6.

Formules.

$$Na[P_1] \quad n = 41646,2 - \frac{109721,6}{(m + 1,1091)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6231)^2} - \frac{1}{(m + 1,1091)^2},$$

$$Na[P_2] \quad n = 41647,3 - \frac{109721,6}{(m + 1,1083)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6231)^2} - \frac{1}{(m + 1,1083)^2}.$$

Comme il n'y a que deux termes connus dans chaque série pour déterminer les deux constantes, les équations sont exactement satisfaites.

En faisant usage pour la série P_1 de tous les termes, on trouve

$$Na[P_1] \quad n = 41538,8 - \frac{109721,6}{(m + 1,1141)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6252)^2} - \frac{1}{(m + 1,1141)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

<i>m</i>	1	2	3	4	5
$Na [P_1]$	5886,0	3308,6	2852,6	2677,8	2590,4
$\lambda_c - \lambda$	- 3,0	+ 7,8	- 0,7	- 1,2	- 2,9

Autres raies. Il y a dans le spectre de Na trois raies que nous n'avons pas encore mentionnées, savoir le doublet $\{5673,6\}$ dont la valeur de $\nu = 15,5$ égale celles des autres doublets réguliers, et la raie simple 4982. Il paraît assez probable que ces raies forment une espèce de satellites des doublets nébuleux, qu'elles se correspondent entre elles et qu'elles sont analogues à la raie ($\lambda < 4602,7$) de Li . Je les désigne provisoirement par d , d'après les règles du chapitre V. Faute de matériaux il n'est pas possible à présent d'en dire davantage.

43. Potassium.

$K = 39,03.$

Raies examinées.

Désignation	λ	<i>n</i>	<i>i</i>	Obs.
$K [D_{12}, 2]$	12330	8110,3	—	<i>B</i>
$K [P_2, 1]$	7696,3	12993,3	7,5	<i>D</i>
$K [P_1, 1]$	7663,0	13049,7	8,0	»
$K [D_1, 3]$	6946,5 ¹	14395,7	8,0	<i>H, K, Lq</i>
$K [D_2, 3]$	6920,2 ¹	14450,4	7,0	»
$K [S_1, 4]$	5831	17149,7	9,0	<i>Lq</i>
$K [S_2, 4]$	5812	17205,8	6,0	»
$K [D_1, 4]$	5801	17238,4	9,5	»
$K [D_2, 4]$	5783	17292,1	9,0	»
$K [S_1, 5]$	5355	18674,1	8,0	»
$K [S_2, 5]$	5338	18733,6	9,0 {	<i>LD (2)</i>
$K [D_1, 5]$	5334,5	18745,9		
$K [D_2, 5]$	5319	18800,5	5,0	<i>Lq</i>
$K [S_1, 6]$	5112	19561,8	5,0	»
$K [S_2, 6]$	5098	19615,5	—	<i>LD (2)</i>
$K [D_1, 6]$	5095	19627,1	5,0	<i>Lq</i>
$K [D_2, 6]$	5081	19681,2	1,7	»
$K [S_1, 7]$	4964	20145,0	—	<i>LD (2)</i>
$K [D_1, 7]$	4956	20177,6	—	»

¹ Les déterminations des longueurs d'onde du doublet $K [D, 3]$ différant sensiblement entre elles, et aucune d'elles ne paraissant certaine, j'ai renoncé à ma méthode ordinaire et j'ai pris la moyenne des mesures de MM. HUGGINS, KIRCHHOFF et LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Désignation	λ	n	i	Obs.
$K[S_2, 7]$	4950	20202,0	—	$LD(2)$
$K[D_2, 7]$	4942	20234,7	—	»
$K[S_1, 8]$	4870	20533,9	—	»
$K[D_1, 8]$	4863	20563,4	—	»
$K[S_2, 8]$	4856	20593,1	—	»
$K[D_2, 8]$	4850	20618,6	—	»
$K[S_1, 9]$	4808	20798,7	—	»
$K[D_1, 9]$	4803	20820,3	—	»
$K[S_2, 9]$	4796	20850,7	—	»
$K[D_2, 9]$	4788	20885,5	—	»
$K[S_{12}, D_{12}, 10]$	4759	21012,8	—	»
$K[P_2, 2]$	4046,28	24714,1	} 8,0 {	Lr
$K[P_1, 2]$	4042,75	24735,6		»
$K[P_2, 3]$	3445	29027,6	—	$LD(5)$
$K[P_1, 3]$	3443,6	29039,4	—	»
$K[P_{12}, 4]$	3216,5	31089,7	—	»
$K[P_{12}, 5]$	3101	32247,7	—	»
$K[P_{12}, 6]$	3033	32970,7	—	»
$K[P_{12}, 7]$	2992	33422,5	—	»
$K[P_{12}, 8]$	2963,4	33745,0	—	»
$K[P_{12}, 9]$	2942	33990,5	—	»

Les indications de l'intensité sont celles de M. LECOQ. Il n'y a pas de déterminations de la largeur.

Séries de K.

Groupe nébuleux, $K[D]$.

Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$K[D_1]$	12330	6946,5	5801	5334,5	5095	4956	4863	4803	(4759)
ν	—	54,7	53,7	54,6	54,1	57,1	55,2	65,2	—
$K[D_2]$	—	6920,2	5783	5319	5081	4942	4850	4788	—

De même que chez Na (le n:o précédent), le premier terme du groupe nébuleux n'a pas encore été vu double. Cependant je me suis servi de la longueur d'onde donnée par les observations de M. BECQUEREL de la même manière que dans le cas cité. La raie nébuleuse 4759 semble contenir deux doublets, le terme 10 des séries nébuleuses aussi bien que des séries étroites. Je ne l'ai pas fait entrer dans le calcul.

Formules.

$$K[D_1] \quad n = 21983,0 - \frac{109721,6}{(m + 0,8065)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2341)^2} - \frac{1}{(m + 0,8065)^2},$$

$$K[D_2] \quad n = 22039,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,8065)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2312)^2} - \frac{1}{(m + 0,8065)^2}.$$

Moyenne générale de $\nu = 56,3$.**Valeurs calculées de λ .**

m	2	3	4	5	6	7	8	9
$K[D_1]$	12418,3	6939,4	5802,6	5339,4	5098,2	4954,8	4861,9	4798,7
$\lambda_c - \lambda$	(+ 45,3)	- 7,1	+ 1,6	+ 4,9	+ 3,2	- 1,2	- 1,1	- 4,3
$K[D_2]$	12332,1	6912,4	5783,7	5323,4	5083,6	4941,0	4848,6	4785,8
$\lambda_c - \lambda$	(+ 44,8)	- 7,8	+ 0,7	+ 4,4	+ 2,6	- 1,0	- 1,4	- 2,2

Groupe étroit. $K[S]$.**Valeurs données de λ et ν .**

m	4	5	6	7	8	9	10
$K[S_1]$	5831	5355	5112	4964	4870	(4808)	(4759)
ν	56,1	59,5	53,7	57,0	59,2	52,0	—
$K[S_2]$	5812	5338	5098	4950	4856	(4796)	—

Formules.

$$K[S_1] \quad n = 21959,0 - \frac{109721,6}{(m + 0,7760)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2353)^2} - \frac{1}{(m + 0,7760)^2},$$

$$K[S_2] \quad n = 22015,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,7760)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2325)^2} - \frac{1}{(m + 0,7760)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	4	5	6	7	8	9	10
$K[S_1]$	5831,3	5356,1	5110,0	4964,2	4869,9	(4805,2)	(4758,7)
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,3	+ 1,1	- 2,0	+ 0,2	- 0,1	- 2,8	—
$K[S_2]$	5812,2	5340,0	5095,4	4950,3	4856,6	(4792,2)	(4746,0)
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,2	+ 2,0	- 2,6	+ 0,3	+ 0,6	- 3,8	—

Groupe principal. $K[P]$.Valeurs données de λ et ν .

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$K[P_1]$	7663,0	4042,75	3443,6	3216,5	3101	3033	2992	2963,4	2942
ν	56,4	21,5	11,8	—	—	—	—	—	—
$K[P_2]$	7696,3	4046,28	3445	—	—	—	—	—	—

Le groupe principal de K a été traité de la même manière que le groupe correspondant de Na . D'abord j'ai calculé séparément les deux séries qui sont formées des termes 1, 2, 3.

Formules.

$$K[P_1] \quad n = 35224,3 - \frac{109721,6}{(m + 1,2249)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7649)^2} - \frac{1}{(m + 1,2249)^2},$$

$$K[P_2] \quad n = 35219,9 - \frac{109721,6}{(m + 1,2223)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7650)^2} - \frac{1}{(m + 1,2223)^2},$$

Valeurs calculées de λ .

m	1	2	3
$K[P_1]$	7657,5	4052,8	3439,1
$\lambda_c - \lambda$	— 5,5	+ 10,1	— 4,5
$K[P_2]$	7690,7	4056,4	3440,5
$\lambda_c - \lambda$	— 5,6	+ 10,1	— 4,5

En considérant tous les termes simples comme appartenant à la série P , on obtient

$$K[P_1] \quad n = 35116,8 - \frac{109721,6}{(m + 1,2297)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7677)^2} - \frac{1}{(m + 1,2297)^2},$$

Valeurs calculées de λ .

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$K[P_1]$	7664,7	4065,4	3450,2	3214,9	3097,0	3028,7	2985,4	2956,1	2935,3
$\lambda_c - \lambda$	+ 1,7	+ 22,7	+ 6,6	— 1,6	— 4,0	— 4,3	— 6,6	— 7,3	— 6,7

Autres raies. J'ai fait plusieurs essais d'établir des relations entre les 19 raies qui restent et celles que nous avons déjà traitées, mais je n'ai rien trouvé de certain. On pourrait réunir dans deux séries la plupart de ces raies; cependant, les constantes de ces séries n'ayant point de rapport avec celles des autres séries de l'élément, cela ne paraît être qu'une coïncidence accidentelle.

44. Rubidium.

 $Rb = 85,2$.

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	Obs.
$Rb [P_2, 1]$	7951	12577,0	4,0	<i>Lq</i>
$Rb [P_1, 1]$	7800	12820,5	8,0	»
$Rb [D_1, 4]$	6296,5	15881,8	8,0	<i>Th</i>
$Rb [D_2, 4]$	6204,0	16118,6	6,5	»
$Rb [S_1, 4]$	6160	16233,8	4,0	»
$Rb [S_2, 4]$	6070	16474,5	4,0	»
$Rb [D_1, 5]$	5724	17470,3	6,0	<i>Lq</i>
$Rb [D_2, 5]$	5650	17699,1	5,0	»
$Rb [D_1, 6]$	5429	18419,6	5,0	»
$Rb [D_2, 6]$	5359	18660,2	3,5	»
$Rb [D_1, 7]$	5259	19015,0	3,5	»
$Rb [D_2, 7]$	5194	19253,0	1,7	»
$Rb [D_1, 8]$	5150	19417,5	1,2	»
$Rb [D_2, 8]$	{ 5106	{ 19580	{ 1,5 {	»
$Rb [D_1, 9]$	{ 5064	{ 19750	{ 1,5 {	»
$Rb [D_1, 10]$	{ 5031	{ 19870	{ 1,2 {	»
$Rb [D_2, 9]$	{ 5011	{ 19960	{ 1,2 {	»
$Rb [P_2, 2]$	4216	23719,2	9,0	»
$Rb [P_1, 2]$	4202	23798,2	10,0	»

Les nombres réunis par des accolades désignent les limites des bandes nébuleuses qu'a observées M. LECOQ DE BOISBAUDRAN dans les spectres de Rb et de Cs . Les déterminations de l'intensité sont celles de M. LECOQ; il n'y a pas de déterminations de la largeur.

Séries de Rb .Groupe nébuleux. $Rb [D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	4	5	6	7	8	9	10
$Rb [D_1]$	6296,5	5724	5429	5259	(5150)	[5076,4]	[5023,3]
ν	236,8	228,8	240,6	238,0	—	—	—
$Rb [D_2]$	6204	5650	5359	5194	[5088,9]	[5016,3]	—

Les longueurs d'onde en crochets n'appartiennent pas à des raies réellement observées, mais aux raies calculées qui tombent dans les limites des bandes mentionnées ci-dessus.

Formules.

$$Rb [D_1] \quad n = 20867,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,6901)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2930)^2} - \frac{1}{(m + 0,6901)^2},$$

$$Rb [D_2] \quad n = 21103,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,6901)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2802)^2} - \frac{1}{(m + 0,6901)^2}.$$

Moyenne générale de $\nu = 236,0$.

Valeurs calculées de λ .

m	4	5	6	7	8
$Rb [D_1]$	6297,4	5721,3	5430,1	5259,8	(5150,8)
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,9	- 2,7	+ 1,1	+ 0,8	+ 0,8
$Rb [D_2]$	6205,2	5645,1	5361,4	5195,3	—
$\lambda_c - \lambda$	+ 1,2	- 4,9	+ 2,4	+ 1,3	—

Groupe étroit. $Rb [S]$.

Il n'y a dans le spectre connu de Rb qu'un seul doublet qui semble appartenir au groupe étroit, savoir

m	4
$Rb [S_1]$	6160
ν	240,7
$Rb [S_2]$	6070

Les valeurs de n_0 des deux séries étroites étant égales à celles des séries nébulueuses, déjà calculées (voir chap. IV, n:o 23), ce doublet suffit pour le calcul de la constante σ .

Formules.

$$Rb [S_1] \quad n = 20867,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,8674)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2930)^2} - \frac{1}{(m + 0,8674)^2},$$

$$Rb [S_2] \quad n = 21103,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,8674)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,2802)^2} - \frac{1}{(m + 0,8674)^2}.$$

Groupe principal. $Rb [P]$.Valeurs données de λ et ν .

m	1	2
$Rb [P_1]$	7800	4202
ν	243,5	79,0
$Rb [P_2]$	7951	4216

Formules.

$$Rb [P_1] \quad n = 34031,8 - \frac{109721,6}{(m + 1,2744)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7956)^2} - \frac{1}{(m + 1,2744)^2},$$

$$Rb [P_2] \quad n = 34035,5 - \frac{109721,6}{(m + 1,2612)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7955)^2} - \frac{1}{(m + 1,2612)^2}.$$

Autres raies. Je n'ai pas reconnu de relation entre les (5 ou 6) raies qui n'ont pas été traitées dans ce qui précède et celles qui entrent dans nos séries.

45. Caesium.

$$Cs = 132,7.$$

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	Obs.
$Cs [D_1, 4]$	6975	14336,9	2,7	<i>Lq</i>
$Cs [D_2, 4]$	6723	14874,3	5,0	>
$Cs [S_1, 4]$	6602	15146,9	1,7	>
$Cs [S_2, 4]$	6361	15720,8	3,2	>
$Cs [D_1, 5]$	6219	16079,8	7,0	>
$Cs [D_2, 5]$	6007	16647,2	~6,0	>
$Cs [D_1, 6]$	5850	17094,0	4,5	>
$Cs [D_2, 6]$	5662	17661,6	5,0	>
$Cs [D_1, 7]$	5637	17739,9	5,0	>
$Cs [D_1, 8]$	5501	18178,5	4,0	>
$Cs [D_2, 7]$	5464	18301,6	4,0	>
$Cs [D_1, 9]$	5410	18484,3	3,2	>
$Cs [D_1, 10]$	{ 5350,5	{ 18690	} 2,2 {	>
$Cs [D_2, 8]$	{ 5338	{ 18740		>
$Cs [D_1, 11]$	5310	18832,4	1,7	>
$Cs [D_1, 12]$	{ 5262,5	{ 19000	} 1,7 {	>
$Cs [D_2, 9]$	{ 5251	{ 19050		>
$Cs [P_2, 2]$	4592,2	21776,1	9,5	<i>Lr</i>
$Cs [P_1, 2]$	4554,9	21954,4	10,5	>

Nous devons toutes les déterminations de l'intensité à M. LECOQ DE BOISBAUDRAN. Il n'y a pas de déterminations de la largeur.

Séries de Cs.

Groupe nébuleux. $Cs[D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	4	5	6	7	8	9	10	11
$Cs[D_1]$	(6975)	6219	5850	5637	(5501)	(5410)	[5350,5]	(5310)
ν	(537,4)	567,4	567,6	561,7	—	—	—	—
$Cs[D_2]$	(6723)	6007	5662	5464	[5338]	[5254,7]	—	—

Sur les longueurs d'onde en crochets, voir *Rb*.

Formules.

$$Cs[D_1] \quad n = 19674,6 - \frac{109721,6}{(m + 0,5246)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,3615)^2} - \frac{1}{(m + 0,5246)^2},$$

$$Cs[D_2] \quad n = 20240,2 - \frac{109721,6}{(m + 0,5246)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,3283)^2} - \frac{1}{(m + 0,5246)^2}.$$

Moyenne de $\nu = 565,6$.

Valeurs calculées de λ .

m	4	5	6	7	8	9
$Cs[D_1]$	(6985,7)	6219,0	5848,9	5638,0	(5505,2)	(5415,6)
$\lambda_c - \lambda$	+ 10,7	± 0,0	— 1,1	+ 1,0	+ 4,2	+ 5,6
$Cs[D_2]$	(6720,2)	6007,7	5661,6	5463,8	—	—
$\lambda_c - \lambda$	— 2,8	+ 0,7	— 0,4	— 0,2	—	—

Groupe étroit. $Cs[S]$

Sur le groupe étroit de Cs je pourrais répéter ce que j'ai dit sur ce même groupe chez *Rb*. J'ajouterais qu'il y a ici encore une raison d'incertitude, le composant le plus réfrangible étant le plus fort, contrairement à la règle du n:o 30. Voici les longueurs d'onde des raies et la formule que j'ai calculée de la même manière que chez *Rb*.

m	4
$Cs[S_1]$	6602
ν	573,9
$Cs[S_2]$	6361

Formules.

$$Cs [S_1] \quad n = 19674,6 - \frac{109721,6}{(m + 0,9251)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,3615)^2} - \frac{1}{(m + 0,9251)^2},$$

$$Cs [S_2] \quad n = 20240,2 - \frac{109721,6}{(m + 0,9251)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 1,3283)^2} - \frac{1}{(m + 0,9251)^2}.$$

Groupe principal. $Cs [P]$.**Valeurs données de λ et ν .**

m	2
$Cs [P_1]$	4554,9
ν	178,3
$Cs [P_2]$	4592,2

Un doublet seulement du groupe principal étant connu, il n'est pas possible de calculer directement les constantes des séries ou les autres termes du groupe. Mais on peut les obtenir avec une certaine approximation de différentes manières.

D'abord nous pouvons, d'après le n:o 25, faire usage des équations déjà déduites du groupe étroit. On aura alors:

Formules.

$$Cs [P_1] \quad n = 29606,4 - \frac{109721,6}{(m + 1,3615)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,9251)^2} - \frac{1}{(m + 1,3615)^2},$$

$$Cs [P_2] \quad n = 29606,4 - \frac{109721,6}{(m + 1,3283)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,9251)^2} - \frac{1}{(m + 1,3283)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	1	2
$Cs [P_1]$	10068,7	5026,1
$\lambda_c - \lambda$	—	+ 471,2
$Cs [P_2]$	10676,7	5075,7
$\lambda_c - \lambda$	—	+ 483,5

En considérant l'incertitude des constantes du groupe étroit et la manière indirecte de laquelle on a obtenu les équations, on ne doit pas trop s'étonner du manque d'accord avec les valeurs observées.

Une autre méthode plus directe d'obtenir les constantes en question est de se servir de la propriété du premier doublet principal de posséder la même valeur de ν que les doublets nébuleux et étroits. Voici les équations auxquelles on est conduit de cette manière:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 = n_0 - \frac{N_0}{(1 + \mu_1)^2} \\ n_1 - 565,6 = n_0 - \frac{N_0}{(1 + \mu_2)^2} \\ 21954,4 = n_0 - \frac{N_0}{(2 + \mu_1)^2} \\ 21776,1 = n_0 - \frac{N_0}{(2 + \mu_2)^2} \end{array} \right\}$$

Par n_1 j'ai désigné le nombre d'ondes du premier terme de la série [P_1].

Les équations donnent les constantes du groupe

$$n_0 = 33059,7, \quad \mu_1 = 1,143262, \quad \mu_2 = 1,118329$$

et les longueurs d'onde des composants du premier terme

$$\begin{array}{ll} Cs[P_1, 1] & 10900,6 \\ Cs[P_2, 1] & 11616,8 \end{array}$$

Ce qu'il y a de singulier, c'est que ces valeurs s'accordent dans les limites des erreurs d'observation avec les longueurs d'onde des deux raies ultra-rouges de K , déterminées par M. BECQUEREL, la place desquelles dans le système de vibrations de K je n'ai pas réussi à trouver. Les longueurs d'onde de ces raies sont resp. 10980 et 11620. On serait porté à croire que ces raies appartiennent réellement au spectre de Cs .

Autres raies. Outre les raies traitées ci-dessus, on a attribué encore 4 raies au spectre de Cs . Sur la raie 6465 je ne connais rien; 5572 est peut-être $Cs[S_2, 6]$; 4972 a été mentionnée dans le n:o 41, elle appartient sans doute au spectre de Li . Quant à la raie 5990, donnée par MM. LIVEING et DEWAR, je suis convaincu que ce n'est qu'une faute d'impression au lieu de 4590 (voir Proc. Roy. Soc., 27, pag. 350—354, 1878, et 28, pag. 352—358, 1879).

46. Tables des longueurs d'onde et des constantes. Pour donner une idée complète du système qui est formé par les spectres des métaux alcalins, j'ai rangé dans les tables suivantes les longueurs d'onde et les constantes des séries que nous venons de traiter dans les n:os précédents de ce chapitre. J'ai calculé pour les groupes nébuleux et étroits les longueurs d'onde des 10 premiers termes de chaque série. Ces nombres sont imprimés en petits chiffres au-dessous des longueurs d'onde observées. Les nombres en parenthèses et en crochets ont la même signification qu'auparavant (voir la note pag. 79 et pag. 88). Sur le premier terme des groupes étroits voir le n:o 25. Pour les séries principales je n'ai donné que les valeurs observées.

Quant à la valeur de ν (0,8) que j'ai attribuée à Li , je renvoie au chap. XII. Dans les séries de Rb et Cs dont on ne connaît pas assez de termes pour un calcul indépendant des constantes, j'ai donné, en parenthèses, les nombres que nous avons trouvés par les relations du chap. IV.

Sur les planches nous trouvons les séries des métaux alcalins représentées en fonction du numéro d'ordre des termes.

Table
des longueurs d'onde des groupes
nébuleux et étroits
des métaux alcalins.

Élément	Nom du groupe	Nom de la série	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Désignation des séries
Lithium	Groupe nébuleux	Série double	— 91191,0	6102,0 6102,8	4602,7 4601,5	4131,7 4131,4	3913,5 3914,2	(3799) 3794,0	— 3719,8	— 3670,7	— 3636,3	— 3611,2	<i>Li[D₁₂]</i>
	Groupe étroit	Série double	(— 6705,2) — 6885,8	— 8124,4	4972 4972,2	4273 4272,6	3984,5 3984,7	(3888) 3884,6	— 3745,5	— 3687,9	— 3648,4	— 3620,1	<i>Li[S₁₂]</i>
Sodium	Groupe nébuleux	Série forte	— 30663,6	8199 8198,0	5687,2 5686,6	4983 4981,8	4667,2 4668,0	4496,4 4497,4	4393 4393,2	(4325) 4324,5	— 4276,8	— 4242,1	<i>Na[D₁]</i>
		Série faible	— 30801,5	8187 8188,2	5681,4 5681,9	4980,5 4978,2	4663,7 4664,8	4494,5 4494,4	4390 4390,4	— 4321,8	— 4274,1	— 4239,5	<i>Na[D₂]</i>
	Groupe étroit	Série forte	(— 5889,0) — 6216,6	11420 11368,2	6160,0 6163,3	5154,8 5154,8	4751,4 4752,4	4543,6 4545,3	4423 4423,2	4343 4344,5	— 4290,7	— 4252,1	<i>Na[S₁]</i>
		Série faible	(— 5895,0) — 6222,3	— 11349,3	6154,2 6157,7	5152,5 5150,9	4747,5 4749,1	4540,7 4542,3	4419,5 4420,3	— 4341,7	— 4288,0	— 4249,5	<i>Na[S₂]</i>
Potassium	Groupe nébuleux	Série forte	— 8592,2	12330 12418,3	6946,5 6939,4	5801 5802,6	5334,5 5339,4	5095 5098,2	4956 4954,8	4863 4861,9	4803 4798,7	(4759) 4752,1	<i>K[D₁]</i>
		Série faible	— 8633,9	— 12332,1	— 6912,4	6920,2 5783	5783 5319	5081 5083,6	4942 4941,0	4850 4848,6	4788 4785,8	— 4739,4	<i>K[D₂]</i>
	Groupe étroit	Série forte	(— 7663,0) — 7796,0	— 12951,9	— 7010,8	5831 5831,3	5855 5356,1	5112 5110,0	4964 4964,2	4870 4869,9	(4808) 4805,2	— 4758,7	<i>K[S₁]</i>
		Série faible	(— 7696,3) — 7830,4	— 12858,1	— 6983,2	5812 5812,2	5838 5840,0	5098 5095,4	4950 4950,3	4856 4856,6	(4796) 4792,2	— 4746,0	<i>K[S₂]</i>
Rubidium	Groupe nébuleux	Série forte	— 5699,8	17526,9	7806,6	6296,5 6297,4	5724 5721,3	5429 5430,1	5259 5259,8	(5150) 5150,8	[5076,4] 5076,4	[5023,3] 5023,3	<i>Rb[D₁]</i>
		Série faible	— 5777,3	16830,8	7665,4	6204 6205,2	5650 5645,1	5359 5361,4	5194 5195,3	[5088,9] [5088,9]	[5016,3] 5016,3	— 4964,4	<i>Rb[D₂]</i>
	Groupe étroit	Série forte	(— 7800) — 9436,8	— 13293,3	7390,1	6160 6159,0	— 5656,0	5393,5 5393,5	— 5237,0	5135,6 5135,6	— 5065,7	— 5015,4	<i>Rb[S₁]</i>
		Série faible	(— 7951) — 9651,8	— 12888,9	7263,4	6070 6070,8	— 5581,5	5325,7 5325,7	— 5173,1	5074,1 5074,1	— 5005,9	— 4956,8	<i>Rb[S₂]</i>
Caesium	Groupe nébuleux	Série forte	— 3632,5	40657,0	9223,1	(6975) 6985,7	6219 6219,0	5850 5848,9	5637 5638,0	(5501) 5505,2	(5410) 5415,6	[5350,5] [5352,2]	<i>Cs[D₁]</i>
		Série faible	— 3708,6	33055,7	8765,9	(6723) 6720,2	6007 6007,7	5662 5661,6	5464 5463,8	[5338] [5338,9]	[5254,7] [5254,7]	— 5194,9	<i>Cs[D₂]</i>
	Groupe étroit	Série forte	— 10068,7	14596,4	7966,4	6602 6600,1	6042,6 6042,6	5751,6 5751,6	5578,0 5578,0	5465,3 5465,3	5387,7 5387,7	5331,8 5331,8	<i>Cs[S₁]</i>
		Série faible	— 10676,7	13483,3	7622,9	6361 6362,6	5842,9 5842,9	5570,3 5570,3	5407,4 5407,4	5301,5 5301,5	5228,4 5228,4	5175,7 5175,7	<i>Cs[S₂]</i>

Table
des longueurs d'onde des groupes
principaux
des métaux alcalins.

Élément	Nom de la série	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Désignation des séries
Lithium	Série double	6705,2	3232	2741	2561,5	2475	2425,5	2394,5	2373,5	2359	<i>Li [P₁₂]</i>
	Série forte	5889,0	3300,8	2853,3	2679,0	2593,3	—	—	—	—	<i>Na [P₁]</i>
Sodium	Série faible	5895,0	3301,3	—	—	—	—	—	—	—	<i>Na [P₂]</i>
	Série forte	7663,0	4042,7	3443,6	3216,5	3101	3033	2992	2963,4	2942	<i>K [P₁]</i>
Potassium	Série faible	7696,3	4046,3	3445	—	—	—	—	—	—	<i>K [P₂]</i>
	Série forte	7800	4202	—	—	—	—	—	—	—	<i>Rb [P₁]</i>
Rubidium	Série faible	7951	4216	—	—	—	—	—	—	—	<i>Rb [P₂]</i>
	Série forte	—	4554,9	—	—	—	—	—	—	—	<i>Cs [P₁]</i>
Caesium	Série forte	—	4592,2	—	—	—	—	—	—	—	<i>Cs [P₂]</i>
	Série faible	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Valeurs
des constantes dans les séries
des métaux alcalins.

Élément	ν	Groupe nébuleux			Groupe étroit			Groupe principal			
		Série forte	Série faible	δ	Série forte	Série faible	σ	Série forte		Série faible	
		n ₁ , μ ₁	n ₂ , μ ₂		n ₁ , μ ₁	n ₂ , μ ₂		n ₀ , σ	μ ₁	n ₀ , σ	μ ₂
Lithium	(0,8)	28598,5 0,9587	—	0,9974	28601,1 0,9586	—	0,5951	43487,7 0,5884	0,9596	—	—
Sodium	14,6	24481,8 1,1170	24496,4 1,1164	0,9887	24485,9 1,1168	24500,5 1,1162	0,6445	41646,2 0,6231	1,1091	41647,3 0,6231	1,1083
Potassium	56,3	21983,0 1,2341	22039,3 1,2312	0,8065	21959,0 1,2353	22015,3 1,2325	0,7760	35224,3 0,7649	1,2249	35219,9 0,7650	1,2223
Rubidium	236,0	20867,5 1,2930	21103,5 1,2802	0,6901	(20867,5) (1,2930)	(21103,5) (1,2802)	(0,8674)	34031,8 0,7956	1,2744	34035,5 0,7955	1,2612
Caesium	565,6	19674,6 1,3615	20240,2 1,3283	0,5246	(19674,6) (1,3615)	(20240,2) (1,3283)	(0,9251)	(29606,4) (0,9251)	(1,3615)	(29606,4) (0,9251)	(1,3283)

CHAPITRE VII.

Métaux monoatomiques pesants.
(Cu, Ag, Au).

47. **Remarques générales.** Bien qu'il ne manque pas de matériaux pour la recherche des spectres des métaux monoatomiques pesants, je n'ai pas réussi à ordonner ces spectres d'une manière aussi complète que ceux de la famille précédente. D'un côté la plupart des raies qui forment les groupes dont nous avons étudié les propriétés dans les chapitres précédents, sont situées dans les parties les moins connues du spectre, d'un autre côté il y a un grand nombre de raies qui n'appartiennent pas à ces groupes. Ces raies, qui sont, presque sans exception, courtes ou discontinues, se trouvent surtout dans le spectre ultraviolet. Elles montrent le caractère distinctif de posséder du côté le plus réfrangible un satellite faible ou d'avoir de ce côté l'air nébuleux. Leur apparence rappelle les spectres des familles du fer et du platine, dont les raies sont cependant beaucoup plus nombreuses dans toute l'étendue du spectre.

En ne considérant que les raies longues, les spectres des métaux monoatomiques pesants se montrent très simples et analogues à ceux des autres éléments monoatomiques. De même que ceux-ci ils semblent avoir des groupes principaux dont je n'ai trouvé de traces chez aucune autre famille naturelle.

48. **Cuivre.**

$$Cu = 63,18.$$

Des raies observées dont le nombre s'élève à 178, il n'y en a que 10 qui sont indiquées comme des »raies longues». Je me bornerai ici à citer celles qui forment des doublets avec leurs désignations probables.

Désignation	λ	n	ν	i	Obs.
<i>Cu</i> [S_1 , 3]	5781,3	17297,1		9,5	<i>Th</i>
<i>Cu</i> [S_2 , 3]	5700,4	17542,6	245,5	9,0	»
<i>Cu</i> [D_1 , 2]	5217,1	19167,7		10,5	»
<i>Cu</i> [D_2 , 2]	5152,6	19407,7	240,0	9,5	»
<i>Cu</i> [S_1 , 4]	4703,0 *	21263,0		6	»
<i>Cu</i> [S_2 , 4]	4650,7 *	21502,1	239,1	6	»
<i>Cu</i> [P_2 , 1]	3273,2	30551,1		9	<i>HA</i>
<i>Cu</i> [P_1 , 1]	3246,9	30798,6	247,5	10	»

Moyenne de $\nu = 243,0$.

Les indications d'intensité des deux premiers doublets sont tirées des »Spectres lumineux». M. THALÉN a pour le premier composant du premier doublet $i = 8$, pour le second $i = 10$. Des raies courtes il y a grand nombre qui donnent des différences de la même grandeur que la moyenne citée de ν . Cependant il est probable que cette concordance n'est qu'accidentelle, parce que, d'après l'analogie des éléments voisins, les séries dont il s'agit ne s'étendent pas dans les parties ultra-violettes du spectre où l'on trouve ces doublets apparents. Les désignations que j'ai données sont trouvées par comparaison avec le spectre analogue de Ag ; celles des doublets S ne sont pas certaines.

49. Argent.

 $Ag = 107,66$.

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	Obs.
$Ag [S_1, 2]$	8290	12062,7	—	<i>B</i>
$Ag [S_2, 2]$	7720	12953,4	—	»
$Ag [D'_1, 2]$	5470,0	18281,5	8	<i>Th</i>
$Ag [D''_2, 2]$	5464,0	18301,6	10,5	»
$Ag [D_2, 2]$	5208,7	19198,7	10,0	»
$Ag [S_1, 3]$	4666,5*	21429,3	5,0	»
$Ag [S_2, 3]$	4475,0*	22346,4	4,0	»
$Ag [D'_1, 3]$	4211,3	23745,6	—	<i>LD(1)</i>
$Ag [D''_2, 3]$	4208,0	23764,3	4,9	»
$Ag [D_2, 3]$	4053,0	24673,1	—	»
$Ag [P_2, 1]$	3382,3	29565,7	9	<i>HA</i>
$Ag [P_1, 1]$	3280,1	30486,9	10	»

De 151 raies observées, 7 seulement sont désignées comme longues. Je n'ai cité que celles qui entrent dans les séries examinées.

Séries de Ag.

Groupe nébuleux. $Ag [D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3
$Ag [D'_1]$	5470,0	4211,3
ν	917,2	927,5
$Ag [D_2]$	5208,7	4053,0

Formules.

$$Ag [D_1] \quad n = 30706,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9716)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,8903)^2} - \frac{1}{(m + 0,9716)^2},$$

$$Ag [D_2] \quad n = 31623,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,9716)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,8627)^2} - \frac{1}{(m + 0,9716)^2}.$$

Valeur¹ de $\nu = 917,2$.

Valeurs calculées de λ .

m	2	3
$Ag [D_1]$	5470,0	4210,4
$\lambda_c - \lambda$	—	— 0,9
$Ag [D_2]$	5208,7	4053,8
$\lambda_c - \lambda$	—	+ 0,8

Groupe étroit. $Ag [S]$.**Valeurs données de λ et ν .**

m	2	3
$Ag [S_1]$	8290	4666,5
ν	890,7	917,1
$Ag [S_2]$	7720	4475,0

Formules.

$$Ag [S_1] \quad n = 30823,8 - \frac{109721,6}{(m + 0,4175)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,8867)^2} - \frac{1}{(m + 0,4175)^2},$$

$$Ag [S_2] \quad n = 31741,0 - \frac{109721,6}{(m + 0,4175)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,8592)^2} - \frac{1}{(m + 0,4175)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3
$Ag [S_1]$	8299,1	4666,5
$\lambda_c - \lambda$	+ 9,1	—
$Ag [S_2]$	7712,1	4475,0
$\lambda_c - \lambda$	— 7,9	—

¹ Cette valeur est celle des deux doublets dont les longueurs d'onde ont été déterminées par M. THALÉN.

J'ai désigné les deux raies très fortes dans le spectre ultra-violet comme faisant partie d'un *groupe principal* de même que les deux raies voisines, parfaitement analogues, de *Cu*. Cette supposition est confirmée par la position des raies qui correspond à celle des raies connues du groupe étroit (voir le n:o 25) et par leur intensité relative, la plus réfrangible étant la plus forte. Si la supposition est exacte, le reste du groupe principal serait situé au-delà des parties jusqu'ici examinées du spectre ultra-violet.

Chez *Ag* nous rencontrons les *raies secondaires*, déjà plusieurs fois mentionnées, qui accompagnent le groupe nébuleux et en forment un caractère distinctif. En supposant que la série *Ag* [D_1], tout comme chez *Tl* (voir n:o 26), possède la même asymptote que la série *Ag* [D_1] correspondante, nous trouvons que la constante μ de la série obtient la valeur

$$\delta_1 = 0,9740.$$

Pour le calcul de cette constante je ne me suis servi que de la raie double *Ag* [D_1 , 2].

50. Or.

Au = 196,8.

A en juger par les photographies de MM. HARTLEY et ADENEY¹, il y a dans le spectre ultra-violet de *Au* autant de raies courtes que chez *Cu* et *Ag*, mais les longueurs d'onde n'en sont pas encore déterminées. Je citerai, comme pour les éléments précédents de la famille, seulement les raies qui appartiennent aux espèces que nous avons déjà étudiées.

Désignation	λ	n	ν	i	Obs.
<i>Au</i> [S_1 , 3]	6276,5	15932,4			<i>Th</i>
<i>Au</i> [S_2 , 3]	5063	19751,1			<i>Lq</i>
<i>Au</i> [D_1'' , 2]	5836,0	17135,0			<i>Th</i>
<i>Au</i> [D_1' , 2]	5862	17059,0	24,0	10,2	<i>Lq</i>
<i>Au</i> [D_2 , 2]	4792,0	20868,1	3809,1	4,0	<i>Th</i>
				9,5	
<i>Au</i> [P_2 , 1]	2675,4	37377,6		8	<i>LD</i> (5)
<i>Au</i> [P_1 , 1]	2427,5	41194,6	3817,0	9	"

Moyenne de $\nu = 3814,9$.

La désignation du premier doublet n'est qu'hypothétique.

¹ Journ. Chem. Soc., 51, pag. 84—90 (1882).

CHAPITRE VIII.

Métaux diatomiques légers.

(Be, Mg, Ca, Sr, Ba).

51. **Remarques générales.** Parmi les éléments qui appartiennent à la famille naturelle que nous traiterons dans ce chapitre, *Be* n'a pas encore été assez examiné pour qu'il soit possible d'en ordonner le spectre définitivement. Cependant les raies les plus caractéristiques peuvent être rangées dans des groupes et des séries de la même espèce que chez les autres éléments. Ce que j'ai à dire sur *Sr* et *Ba* se réduit aussi à très peu de chose, car je n'ai pas réussi à en déterminer avec certitude les doublets propres (probablement des triplets) qui forment les groupes étroits et nébuleux. Il paraît, d'après l'analogie des éléments voisins, que les premiers termes de ces groupes sont situés dans la partie ultra-rouge du spectre. Les doublets forts qu'on trouve chez *Sr* et *Ba* ne correspondent pas aux triplets des autres éléments de la famille, mais aux *doublets de grande intensité* qui se rencontrent chez tous les éléments diatomiques, et dont les raies de *Ca* (*H* et *K* du spectre solaire) donnent l'exemple. Ces raies, qui montrent des rapports évidents avec les autres raies doubles, ne sont pas encore connues en assez grand nombre pour permettre un examen minutieux de leur arrangement. J'ai désigné par *A* ces doublets forts d'après les principes que j'ai suivis dans les autres cas. Seulement les numéros d'ordre des doublets ne se rapportent en général qu'aux doublets connus de l'élément en question. Par *Ba* [*A₂*, 3] je désigne, par exemple, le composant le plus réfrangible du troisième doublet qu'on connaît chez *Ba*, sans prétendre que cette raie corresponde à *Ca* [*A₂*, 3] ou à *Cd* [*A₂*, 3]. Cependant je crois que les doublets qui portent le numéro 2 se correspondent réellement chez les éléments différents. C'est pour donner à ces raies le même numéro d'ordre que j'ai omis quelquefois le numéro 1.

Les *triplets* dont les groupes nébuleux et étroits sont formés semblent donner le caractère distinctif des spectres des éléments diatomiques, tant légers que pesants. Il est vrai qu'on n'en connaît pas encore chez *Be*, *Sr* et *Ba*; mais, d'après ce que je viens de dire, il paraît le plus probable que cela dépend de notre connaissance incomplète des spectres de ces éléments.

52. Beryllium.

 $Be = 9,08$.

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Be[B_{12}]$	4572,0	21872,3	6	—	Th
$Be[S_{123}, 2]$	4488,5	29279,2	6	—	»
$Be[D_1, 2]$	3130,3	31945,8			$C(2)$
$Be[D_{23}, 2]$	3130,0	31948,9	{ 10	$d \{$	»
$Be[D_{123}, 3]$	2649,4	37744,4	8	s	$Hl(1)$
$Be[A_{12}]$	2493,2	40109,1	8	s	»
$Be[D_{123}, 4]$	2477,7	40360,0	8	s	»

En outre on a observé les raies 3904,7 et 3320,1, dont je ne connais cependant pas d'analogie probable. Les désignations sont données d'après l'analogie des autres éléments diatomiques sous la supposition que tous les termes des groupes nébuleux et étroits soient triples.

Séries de Be.

Groupe nébuleux. $Be[D]$.Valeurs données de λ et ν .

	m	2	3	4
$Be[D_1]$	3130,3	2649,4	2477,7	
$Be[D_{23}]$	3130,0	»	»	

Formules.

$$Be[D_1] \quad n = 44918,4 - \frac{109721,6}{(m + 0,9086)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,56391)^2} - \frac{1}{(m + 0,9086)^2},$$

$$Be[D_{23}] \quad n = 44921,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,9086)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,56386)^2} - \frac{1}{(m + 0,9086)^2}.$$

Valeur de $\nu_1 = 3,1$.

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4
$B [D_1]$	3130,0	2650,0	2477,4
$\lambda_c - \lambda$	- 0,3	+ 0,6	- 0,3
$B [D_{23}]$	3129,7	-	-
$\lambda_c - \lambda$	- 0,3		

Groupe étroit. $Be [S]$.Valeur donnée de λ .

m	2
$Be [S_{123}]$	4488,5

En faisant usage, d'après le n:o 23, des valeurs de n_0 et ν du groupe nébuleux, on obtient pour le groupe étroit

Formules.

$$Be [S_1] \quad n = 44918,4 - \frac{109721,6}{(m + 0,2015)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,56391)^2} - \frac{1}{(m + 0,2015)^2},$$

$$Be [S_{23}] \quad n = 44921,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,2015)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,56386)^2} - \frac{1}{(m + 0,2015)^2}.$$

Le groupe nébuleux paraît être certain. Au contraire il est naturellement très douteux si la raie 4488,5 appartient au groupe étroit, car on ne l'a pas vue double et l'on n'a pas eu l'occasion de contrôler la supposition par l'accord des valeurs de n_0 dans les deux groupes. Les valeurs de σ et ν que nous avons obtenues entrent cependant d'une manière parfaitement régulière dans les courbes qui représentent la relation de ces constantes avec les poids atomiques (voir chap. XII).

Autres raies. Des raies qui restent 2493,2 correspond avec une assez grande probabilité aux doublets forts qui se trouvent chez les autres éléments diatomiques. La raie 4572 correspond probablement à la raie 5527,4 de Mg et aux doublets nébuleux $\{4923,8\}$ de Zn et $\{5379,2\}$ de Cd . J'ai désigné toutes ces raies de la manière ordinaire par B .

53. Magnésium.

 $Mg = 24,3.$

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Mg [D_1, 1]$	12120	8250,8	—	—	B
$Mg [D_{23}, 1]$	12000	8333,3	—	d	»
$Mg [B_{12}]$	5527,4	18091,7	8	s	Th
$Mg [S_1, 2]$	5183,0	19293,8	10	s	»
$Mg [S_2, 2]$	5172,0	19334,9	9	s	»
$Mg [S_3, 2]$	5166,7	19354,7	8	s	»
$Mg [D_1, 2]$	3837,9	26055,9	10	s	HA
$Mg [D_2, 2]$	3832,1	26095,4	10	s	»
$Mg [D_3, 2]$	3829,2	26115,1	8	s	»
$Mg [S_1, 3]$	3336,3	29973,3	8	s	»
$Mg [S_2, 3]$	3331,8	30013,8	8	s	»
$Mg [S_3, 3]$	3329,1	30038,2	7	s	»
$Mg [D_1, 3]$	3096,2	32297,7	10	s	»
$Mg [D_2, 3]$	3091,9	32342,6	10	s	»
$Mg [D_3, 3]$	3089,9	32363,5	8	s	»
$Mg [S_1, 4]$	2942,0	33990,5	6	s	LD (4)
$Mg [S_2, 4]$	2938,5	34031,0	6	s	»
$Mg [S_3, 4]$	2937,5	34042,6	6	s	»
$Mg [A_1, 2]$	2935,8	34062,3	10	d	HA
$Mg [A_2, 2]$	2928,1	34151,8	10	d	»
$Mg [C]$	2851,2	35073,0	10	d	»
$Mg [D_1, 4]$	2847,9	35113,6	1	s	»
$Mg [D_2, 4]$	2845,9	35138,3	1	s	»
$Mg [A_1, 3]$	2801,6	35693,9	10	s	»
$Mg [A_1, 4]$	2796,9	35753,9	9	s	»
$Mg [A_2, 3]$	2794,1	35789,7	10	s	»
$Mg [A_2, 4]$	2789,6	35847,4	9	s	»
$Mg [S_1, 5]$	2781,8	35948,0	5	s	»
$Mg [S_2, 5]$	2778,7	35988,0	6	s	»
$Mg [S_3, 5]$	2776,9	36011,4	5	s	»
$Mg [D_1, 5]$	2736	36549,7	6	d	LD (4)
$Mg [D_2, 5]$	2732,5	36596,5	6	d	»
$Mg [D_3, 5]$	2731	36616,6	4	d	»
$Mg [S_1, 6]$	2698	37064,5	6	s	»
$Mg [S_2, 6]$	2695	37105,8	6	s	»
$Mg [S_3, 6]$	2693,5	37126,4	4	s	»

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Mg [D_1, 6]$	2672,5	37418,1	5	d	LD (4)
$Mg [D_2, 6]$	2670	37453,2	5	d	»
$Mg [D_3, 6]$	2668,5	37474,2	3	d	»
$Mg [S_1, 7]$	2649	37750,1	4	s	»
$Mg [S_2, 7]$	2646	37792,9	4	s	»
$Mg [D_1, 7]$	2633	37979,5	3	d	»
$Mg [D_2, 7]$	2630	38022,8	3	d	»
$Mg [D_{123}, 8]$	2605	38387,7	2	d	»

Séries de Mg.

Groupe nébuleux. $Mg [D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	1	2	3	4	5	6	7	8
$Mg [D_1]$	(12120)	3837,9	3096,2	2851,2	2736,0	2672,5	2633,0	(2605)
ν_1	—	39,5	44,9	40,6	46,8	35,1	43,3	
$Mg [D_2]$	(12000)	3832,1	3091,9	2847,9	2732,5	2670,0	2630,0	»
ν_2	—	19,7	20,9	24,7	20,1	21,0	—	
$Mg [D_3]$	»	3829,2	3089,9	2845,9	2731,0	2668,5	—	»

Formules.

$$Mg [D_1] \quad n = 39777,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,8279)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6608)^2} - \frac{1}{(m + 0,8279)^2},$$

$$Mg [D_2] \quad n = 39819,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,8279)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6600)^2} - \frac{1}{(m + 0,8279)^2},$$

$$Mg [D_3] \quad n = 39839,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,8279)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6595)^2} - \frac{1}{(m + 0,8279)^2}.$$

Moyennes générales $\nu_1 = 41,4$
 $\nu_2 = 20,6$ } $\nu_1 + \nu_2 = 62,0$.

Valeurs calculées de λ .

m	1	2	3	4	5	6	7	8
$Mg [D_1]$	(14411,1)	3837,7	3097,0	2851,4	2736,2	2672,1	2632,5	(2606,2)
$\lambda_c - \lambda$	— 0,2	+ 0,8	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,2	— 0,4	— 0,5	(+ 1,2)
$Mg [D_2]$	(14325,6)	3831,6	3093,0	2848,0	2733,1	2669,1	2629,6	(2603,4)
$\lambda_c - \lambda$	— 0,5	+ 1,1	+ 0,1	+ 0,6	+ 0,6	— 0,9	— 0,4	(— 1,6)
$Mg [D_3]$	(14283,5)	3828,5	3091,0	2846,4	2731,5	2667,6	—	—
$\lambda_c - \lambda$	— 0,7	+ 1,1	+ 0,5	+ 0,5	+ 0,5	— 0,9	—	—

Groupe étroit. $Mg[S]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7
$Mg[S_1]$	5183,0 41,0	3336,3 40,5	2942,0 40,5	2781,8 40,0	2698,0 41,3	2649,0 42,8
$Mg[S_2]$	5172,0 19,8	3331,8 24,4	2938,5 (11,6)	2778,7 23,4	2695,0 20,6	2646,0
$Mg[S_3]$	5166,7	3329,1	2937,5	2776,9	2693,5	—

Formules.

$$Mg[S_1] \quad n = 39872,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,3099)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6589)^2} - \frac{1}{(m + 0,3099)^2},$$

$$Mg[S_2] \quad n = 39913,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,3099)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6580)^2} - \frac{1}{(m + 0,3099)^2},$$

$$Mg[S_3] \quad n = 39934,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,3099)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6576)^2} - \frac{1}{(m + 0,3099)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6	7
$Mg[S_1]$	5179,1	3349,3	2944,2	2779,3	2694,2	2644,2
$\lambda_c - \lambda$	— 3,9	+ 13,0	+ 2,2	— 2,5	— 3,8	— 4,8
$Mg[S_2]$	5168,0	3344,7	2940,6	2776,1	2691,2	2641,3
$\lambda_c - \lambda$	— 4,0	+ 12,9	+ 2,1	— 2,6	— 3,8	— 4,7
$Mg[S_3]$	5162,5	3342,4	2938,8	2774,5	2689,7	—
$\lambda_c - \lambda$	— 4,2	+ 13,3	+ 1,3	— 2,4	— 3,8	

Autres raies. Les doublets forts, A , sont d'après les déterminations de MM. HARTLEY et ADENEY:

m	2	3	4
$Mg[A_1]$	2935,8 89,5	2801,6 95,8	2796,9 93,5
$Mg[A_2]$	2928,1	2794,1	2789,6

Moyenne des différences $\nu_0 = 92,9$.

Des raies simples fortes qui se trouvent chez Mg , la raie 5527,4 correspond probablement au doublet $\{4923,8\}_{4911,2}$ de Zn (voir Be). Dans ce cas, elle doit être double (ν environ 5,5). Je désigne ces raies par B . La raie 2851,2, laquelle est $Mg [D_1, 4]$, est trop forte pour cette place, d'après ce qu'on peut conclure d'une comparaison entre son intensité et celle des autres composants, $D_2, 4$ et $D_3, 4$, du même triplet, et celle des termes voisins de la même série. En outre la raie a été observée par M. CORNU et par MM. LIVEING et DEWAR sans aucune trace des autres composants. Il est probable que la raie est double et que la véritable $D_1, 4$, de même que $D_2, 4$ et $D_3, 4$, disparaît à côté d'une raie $Mg [C]$ qui correspond aux raies les plus fortes dans les spectres des éléments voisins

<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>
4226,3	4607,5	5534,2.

Du reste on a observé dans le spectre de Mg sous des conditions différentes un nombre de 51 raies, dont la plupart sont des raies courtes. Je n'en connais pas de correspondances chez les autres éléments de la famille.

54. Calcium.

$$Ca = 39,91.$$

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Ca [s, 2]$	6168,3	16211,9	8	s	Th
$Ca [S_1, 2]$	6161,2	16230,6	10	s	"
$Ca [S_2, 2]$	6121,2	16336,7	10	s	"
$Ca [S_3, 2]$	6101,7	16388,9	8	s	"
$Ca [D'_1, 2]$	4455,2	22445,7	2	s	"
$Ca [D'_1, 2]$	4454,0	22451,7	10	s	"
$Ca [D'_2, 2]$	4435,3	22546,4	2	s	"
$Ca [D'_2, 2]$	4434,5	22550,5	10	s	"
$Ca [D_3, 2]$	4425,0	22598,9	10	s	"
$Ca [C]$	4226,3	23661,4	12	d	"
$Ca [S_1, 3]$	3972,3	25174,3	4	s	$LD (5)$
$Ca [A_1, 2]$	3967,7	25203,5	10	d	"
$Ca [S_2, 3]$	3956,0	25278,1	2	s	"
$Ca [S_3, 3]$	3947,9	25329,9	—	s	"
$Ca [A_2, 2]$	3933,0	25425,9	10	d	"
$Ca [A_1, 3]$	3736,4	26763,7	—	—	"
$Ca [A_2, 3]$	3705,5	26986,9	—	—	"
$Ca [D_1, 3]$	3644,0	27442,4	10	—	"
$Ca [D_2, 3]$	3631,0	27540,6	10	—	"

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Ca [D_3, 3]$	3623,5	27597,6	10	—	$LD(5)$
$Ca [S_1, 4]$	3486,5	28682,1	—	s	»
$Ca [S_2, 4]$	3474,5	28781,1	—	s	»
$Ca [S_3, 4]$	3468,0	28835,1	—	s	»
$Ca [D_1, 4]$	3359,5	29766,3	10	—	»
$Ca [D_2, 4]$	3347,5	29873,0	10	—	»
$Ca [D_3, 4]$	3342,0	29922,2	10	—	»
$Ca [S_1, 5]$	3285,0	30441,4	—	s	»
$Ca [S_2, 5]$	3273,5	30548,3	—	s	»
$Ca [S_3, 5]$	3268,5	30595,1	—	s	»
$Ca [D_1, 5]$	3224,5	31012,6	—	d	»
$Ca [D_2, 5]$	3213,0	31123,6	—	d	»
$Ca [D_3, 5]$	3208,0	31172,1	—	d	»
$Ca [A_1, 4]$	3181,0	31436,7	—	—	»
$Ca [S_1, 6]$	3179,0	31456,4	—	—	»
$Ca [S_2, 6]$	3168,5	31560,7	—	—	$C(2)$
$Ca [A_2, 4]$	3158,8	31657,6	—	—	$LD(5)$
$Ca [D_1, 6]$	3151,0	31736,0	—	—	»
$Ca [D_2, 6]$	3141,0	31837,0	—	—	»
$Ca [D_3, 6]$	3136,0	31887,8	—	—	»
$Ca [S_1, 7]$	3117,5	32077,0	2	d	»
$Ca [S_2, 7]$	3108,0	32175,0	2	d	»

Séries de Ca.

Groupe nébuleux. $Ca [D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6
$Ca [D_1]$	4455,2	3644,0	3359,5	3224,5	3151
ν_1	100,7	98,2	106,7	111,0	101,0
$Ca [D_2]$	4435,3	3631,0	3347,5	3213,0	3141
ν_2	52,5	57,0	49,2	48,5	50,8
$Ca [D_3]$	4425,0	3623,5	3342,0	3208,0	3136

Formules.

$$Ca [D_1] \quad n = 34002,8 - \frac{109721,6}{(m + 1,0825)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7963)^2} - \frac{1}{(m + 1,0825)^2},$$

$$Ca [D_2] \quad n = 34106,0 - \frac{109721,6}{(m + 1,0825)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7936)^2} - \frac{1}{(m + 1,0825)^2},$$

$$Ca [D_3] \quad n = 34157,4 - \frac{109721,6}{(m + 1,0825)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7923)^2} - \frac{1}{(m + 1,0825)^2}.$$

$$\text{Moyennes générales: } \begin{cases} \nu_1 = 103,2 \\ \nu_2 = 51,4 \end{cases}; \quad \nu_1 + \nu_2 = 154,6.$$

Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6
$Ca [D_1]$	4453,3	3647,0	3360,7	3222,0	(3143,1)
$\lambda_c - \lambda$	-1,9	+3,0	+1,2	-2,5	-7,9
$Ca [D_2]$	4432,9	3633,4	3349,1	3211,3	(3133,0)
$\lambda_c - \lambda$	-2,4	+2,4	+1,6	-1,7	-8,0
$Ca [D_3]$	4422,8	3626,6	3343,4	3206,0	(3127,9)
$\lambda_c - \lambda$	-2,2	+3,1	+1,4	-2,0	-8,1

Groupe étroit. $Ca [S]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7
$Ca [S_1]$	6161,2	3972,3	3486,5	3285,0	3179,0	(3117,5)
ν_1	106,1	103,8	99,0	106,9	104,3	98,0
$Ca [S_2]$	6121,2	3956,0	3474,5	3273,5	3168,5	(3108,0)
ν_2	52,2	51,8	54,0	46,8		
$Ca [S_2]$	6101,7	3947,9	3468,0	3268,5	—	—

Formules.

$$\begin{aligned} Ca [S_1] \quad n &= 34144,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,4763)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7926)^2} - \frac{1}{(m + 0,4763)^2}, \\ Ca [S_2] \quad n &= 34247,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,4763)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7899)^2} - \frac{1}{(m + 0,4763)^2}, \\ Ca [S_3] \quad n &= 34298,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,4763)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,7886)^2} - \frac{1}{(m + 0,4763)^2}. \end{aligned}$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6	7
$Ca [S_1]$	6153,5	3989,7	3488,2	3280,2	3171,8	(3107,4)
$\lambda_c - \lambda$	- 7,7	+ 17,4	+ 1,7	- 4,8	- 7,2	- 10,1
$Ca [S_2]$	6114,6	3973,3	3475,6	3269,2	3161,4	(3097,5)
$\lambda_c - \lambda$	- 6,6	+ 17,3	+ 1,1	- 4,3	- 7,1	- 10,5
$Ca [S_3]$	6095,5	3965,2	3469,5	3263,7	-	-
$\lambda_c - \lambda$	- 6,2	+ 17,3	+ 1,5	- 4,8		

Autres raies. Les doublets forts, A , sont

m	2	3	4
$Ca [A_1]$	3967,7	3736,4	3181,0
ν_0	222,4	223,2	220,9
$Ca [A_2]$	3933,0	3705,5	3158,8

Moyenne de $\nu_0 = 222,2$.

La raie la plus longue du spectre de Ca , $\lambda = 4226,3$, correspond sans doute aux raies désignées par la même lettre (C) chez les éléments analogues.

De même que les éléments Ag , Au , traités dans le chapitre précédent, Ca a des raies secondaires. Jusqu'ici on ne les a observées que chez le triplet D , 2. La raie 6168,3 à côté du triplet S , 2 doit être analogue aux satellites forts qu'on trouve chez Zn et Cd à côté du triplet S , 3. Je les ai désignés par s .

En outre on a déterminé environ 80 raies dans le spectre visible; mais il paraît assez probable qu'un grand nombre de ces raies n'appartiennent pas réellement au spectre du Ca métallique.

55. Strontium.

$$Sr = 87,3.$$

L'analogie ferait croire que Sr possèderait aussi des triplets étroits et nébuleux, dont les plus forts seraient situés dans la partie ultra-rouge du spectre, mais on n'en connaît pas encore, cette partie du spectre n'étant pas examinée.

Il n'y a chez Sr que deux doublets forts qu'on puisse avec quelque certitude mettre au même rang que les doublets, A , des autres éléments diatomiques:

m	1	2
$Sr [A_1]$	4305,3	4215,3
ν_0	805,5	804,7
$Sr [A_2]$	4161,0	4077,0

$$\text{Moyenne de } \nu_0 = 805,1.$$

La raie la plus forte (C) du spectre de Sr est 4607,5, qui correspond à la raie 4226,3 de Ca .

56. Barium.

$$Ba = 136,86.$$

Chez Ba , comme chez Sr , nous ne connaissons que les doublets forts, A . Grâce aux excellentes déterminations de MM. ÅNGSTRÖM et THALÉN, il n'y a ici aucun doute sur la liaison des raies. Voici les trois doublets dans le spectre visible:

m	1	2	3
$Ba [A_1]$	6496,03	4933,41	4899,33
ν_0	1692,11	1691,60	1691,52
$Ba [A_2]$	5852,70	4553,41	4524,38

$$\text{Moyenne de } \nu_0 = 1691,74.$$

Les déterminations de MM. LIVEING et DEWAR donnent en outre quelques raies dans le spectre ultra-violet qui montrent la même différence; mais, faute de connaissance de leur caractère et de leur intensité, il n'a pas été possible de décider si elles appartiennent à la même espèce de raies que les autres.

A la raie 4226,3 de Ca correspond ici la raie $Ba [C] = 5534,2$, qui surpassé en intensité toutes les autres raies du spectre de Ba .

CHAPITRE IX.

Métaux diatomiques pesants.

(Zn, Cd, Hg).

57. **Remarques générales.** L'analogie prononcée qui règne entre les spectres de Zn et Cd s'est attiré beaucoup d'attention dès le commencement des études de l'analyse spectrale, tandis qu'on n'a pas jusqu'à présent remarqué l'accord parfait qui réunit le spectre de Hg à ceux des éléments susdits.

Les triplets donnent à cette famille un trait caractéristique qui cependant leur est commun avec la famille précédente, de même que les doublets forts que nous avons désignés par A. En résumé, l'accord des deux familles de métaux diatomiques est très grand. La seule différence qui paraît importante c'est que, chez la famille que nous traiterons dans ce chapitre, il n'y a point de raies qui correspondent aux raies fortes qu'on trouve dans le spectre visible de Mg et Ca et dont nous n'avons pas reconnu le rapport avec les autres raies des spectres. C'est pourquoi les spectres de la famille de Zn semblent beaucoup plus simples que ceux des métaux diatomiques légers.

58. Zinc.

Zn = 65,2.

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
Zn [B ₁]	4923,8	20309,5	10	d	Tb
Zn [B ₂]	4911,2	20361,6	10	d	>
Zn [S ₁ , 2]	4809,7	20791,3	10	s	>
Zn [S ₂ , 2]	4721,4	21180,2	10	s	>
Zn [S ₃ , 2]	4679,5	21369,8	10	s	>
Zn [D ₁ , 2]	3344,4	29900,7	10	d	HA
Zn [D ₂ , 2]	3301,7	30287,4	10	d	>
Zn [D ₃ , 2]	3281,7	30472,0	8	d	>
Zn [s, 3]	3075,6	32514,0	8	s	>
Zn [S ₁ , 3]	3071,7	32555,3	8	s	>
Zn [S ₂ , 3]	3035,4	32944,6	8	s	>
Zn [S ₃ , 3]	3017,5	33140,0	4	s	>
Zn [D ₁ , 3]	2800,1	35713,0	8	d	>
Zn [D ₂ , 3]	2770,2	36098,5	8	d	>
Zn [D ₃ , 3] ¹	2755,5 ¹	36291,1	7	d	>

¹ Longueur d'onde corrigée par les auteurs. Le mémoire a 2754,5 qui a été reproduit sans correction par M. WATTS (Index of Spectra, 2nd ed.).

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Zn [S_1, 4]$	2712,4 ¹	36867,8	2	s	$HA, LD (5)$
$Zn [S_2, 4]$	2683,9 ¹	37259,2	2	s	»
$Zn [S_3, 4]$	2670,5	37446,2	—	s	$LD (5)$
$Zn [D_1, 4]$	2607,6	38349,4	4	d	HA
$Zn [D_2, 4]$	2581,4	38738,7	4	d	»
$Zn [D_3, 4]$	2569,4*	38919,6	4	d	»
$Zn [A_1, 2]$	2557,3	39103,7	10	d	»
$Zn [D_1, 5]$	2514,7*	39766,2	8	s	»
$Zn [A_2, 2]$	2501,5	39976,0	10	d	»
$Zn [D_2, 5]$	2490,4*	40154,2	8	d	»
$Zn [D_3, 5]$	2479,2*	40335,6	4	s	»
$Zn [D_1, 6]$	2461,3*	40628,9	4	d	»
$Zn [D_2, 6]$	2437,7*	41022,3	4	d	»
$Zn [D_3, 6]$	2427,0*	41203,1	8	d	»
$Zn [A_1, 3]$	2138,5	46761,7	4	d	»
$Zn [A_2, 3]$	2099,0	47641,7	2	d	»
$Zn [A_1, 4]$	2060,8	48524,9	2	d	»
$Zn [A_2, 4]$	2024,2	49402,2	2	d	»

Séries de Zn.

Groupe nébuleux. $Zn [D]$.

Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6
$Zn [D_1]$	3344,4	2800,1	2607,6	2514,7	(2461,3)
v_1	386,7	385,5	389,3	388,0	393,4
$Zn [D_2]$	3301,7	2770,2	2581,4	2490,4	(2437,7)
v_2	184,6	192,6	180,9	181,4	180,8
$Zn [D_3]$	3281,7	2755,5	2569,4	2479,2	(2427,0)

Formules.

$$\begin{aligned}
 Zn [D_1] \quad n &= 42912,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,9037)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5990)^2} - \frac{1}{(m + 0,9037)^2}, \\
 Zn [D_2] \quad n &= 43300,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9037)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5918)^2} - \frac{1}{(m + 0,9037)^2}, \\
 Zn [D_3] \quad n &= 43488,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,9037)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5884)^2} - \frac{1}{(m + 0,9037)^2}.
 \end{aligned}$$

¹ Ces nombres sont des moyennes des déterminations de MM. HARTLEY et ADENEY et MM. LIVEING et DEWAR.

$$\begin{aligned} \text{Moyennes générales } \nu_1 &= 388,4 \\ \nu_2 &= 187,4 \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} \nu_1 + \nu_2 &= 575,8 \end{aligned} \right\}$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6
$Zn [D_1]$	3344,6	2800,2	2607,6	2514,8	(2462,4)
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,2	+ 0,1	± 0,0	+ 0,1	+ 1,1
$Zn [D_2]$	3301,7	2770,0	2581,5	2490,5	(2439,1)
$\lambda_c - \lambda$	± 0,0	- 0,2	+ 0,1	+ 0,1	+ 1,4
$Zn [D_3]$	3281,4	2755,7	2569,0	2478,9	(2428,0)
$\lambda_c - \lambda$	- 0,3	+ 0,2	- 0,4	- 0,3	+ 1,0

Groupe étroit. $Zn [S]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4
$Zn [S_1]$	4809,7	3071,7	2712,4
ν_1	388,9	389,3	391,4
$Zn [S_2]$	4721,4	3035,4	2683,9
ν_2	189,6	195,4	187,0
$Zn [S_3]$	4679,5	3017,5	2670,5

Formules.

$$\begin{aligned} Zn [S_1] \quad n &= 43072,0 - \frac{109721,6}{(m + 0,2199)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5961)^2} - \frac{1}{(m + 0,2199)^2}, \\ Zn [S_2] \quad n &= 43460,4 - \frac{109721,6}{(m + 0,2199)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5889)^2} - \frac{1}{(m + 0,2199)^2}, \\ Zn [S_3] \quad n &= 43647,8 - \frac{109721,6}{(m + 0,2199)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5855)^2} - \frac{1}{(m + 0,2199)^2}. \end{aligned}$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4
$Zn [S_1]$	4806,1	3078,0	2709,3
$\lambda_c - \lambda$	- 3,6	+ 6,3	- 3,1
$Zn [S_2]$	4718,0	3041,6	2681,0
$\lambda_c - \lambda$	- 3,4	+ 6,2	- 2,9
$Zn [S_3]$	4676,7	3024,4	2667,6
$\lambda_c - \lambda$	- 2,8	+ 6,9	- 2,9

Autres raies. Les doublets forts, A , sont

m	2	3	4
$Zn [A_1]$	2557,3	2138,5	2060,8
ν_0	872,3	880,0	877,3
$Zn [A_2]$	2501,5	2099,0	2024,2

Moyenne des différences $\nu_0 = 876,5$.

On n'a pas observé chez Zn des raies nébuleuses secondaires. Sans doute les raies primaires et secondaires sont trop rapprochées pour être vues séparées dans les spectroscopes par lesquels on les a examinées jusqu'ici. D'un autre côté, on trouve chez cet élément, et probablement chez tous les éléments diatomiques, immédiatement du côté le moins réfrangible du triplet $S, 3$ une raie forte 3075,6 laquelle correspond parfaitement à la raie 3260,12 de Cd . Cfr chez Ca la raie 6168,3 près du triplet $S, 2$. J'ai désigné ces raies par la lettre s .

Chez Be et Mg j'ai déjà désigné par B_{12} des raies simples fortes parce qu'elles correspondent probablement aux doublets B_1, B_2 qu'on trouve chez Zn et Cd . Chez Zn la différence des nombres d'ondes de ce doublet est $\nu = 52,1$.

Il est à croire qu'il y a des correspondances entre les raies fortes rouges qui appartiennent aux spectres des trois éléments de la famille, mais je n'ai que des conjectures sur la nature de cette correspondance.

A l'exception de 11, toutes les raies indiquées comme longues ou discontinues font partie des espèces que nous venons de traiter. De plus on a déterminé 104 raies courtes dont 7 entrent dans nos séries.

59. Cadmium.

$$Cd = 111,7.$$

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Cd [B_1]$	5379,22	18590,1	10	d	Bl
$Cd [B_2]$	5338,50	18731,9	10	d	»
$Cd [S_1, 2]$	5086,09	19661,5	10	s	»
$Cd [S_2, 2]$	4800,15	20832,7	10	s	»
$Cd [S_3, 2]$	4678,39	21374,9	10	s	»
$Cd [D'_1, 2]$	3611,75	27687,4	9	d	»
$Cd [D''_1, 2]$	3609,39	27705,5	10	d	»
$Cd [A_1, 1]$	3534,69	28291,0	4	s	»
$Cd [D'_2, 2]$	3466,70	28845,9	8	d	»
$Cd [D''_2, 2]$	3465,22	28858,2	10	d	»
$Cd [D_3, 2]$	3402,68	29388,6	10	d	»

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Cd [s, 3]$	3260,12	30673,7	7	s	Bl
$Cd [S_1, 3]$	3251,8	30752,2	5	s	HA
$Cd [A_2, 1]$	3249,40	30774,9	7	s	Bl
$Cd [S_2, 3]$	3132,5	31923,4	5	s	HA
$Cd [S_3, 3]$	3080,2	32465,4	4	s	>
$Cd [D_1, 3]$	2979,87	33558,5	7	s	Bl
$Cd [D_2, 3]$	2880,25	34719,2	7	s	>
$Cd [S_1, 4]$	2868,0	34867,5	4	s	HA
$Cd [D_3, 3]$	2836,45	35255,3	6	s	Bl
$Cd [S_2, 4]$	2774,5	36042,5	2	s	HA
$Cd [D_1, 4]$	2763,1	36191,2	4	s	>
$Cd [A_1, 2]$	2748,45	36384,1	9	d	Bl
$Cd [D_2, 4]$	2677,2	37352,5	4	s	HA
$Cd [D_3, 4]$	2639,3 ¹	37888,9	4	s	>
$Cd [A_2, 2]$	2572,95	38865,9	9	d	Bl
$Cd [A_1, 3]$	2321,14	43082,3	9	d	>
$Cd [A_1, 4]$	2264,88	44152,4	9	d	>
$Cd [A_2, 3]$	2193,98	45579,3	8	d	>
$Cd [A_2, 4]$	2143,75	46647,2	8	d	>

Séries de Cd.

Groupe nébuleux. $Cd [D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4
$Cd [D_1]$	3611,75	2979,87	2763,1
ν_1	1158,5	1160,7	1161,3
$Cd [D_2]$	3466,70	2880,25	2677,2
ν_2	542,7	536,1	536,4
$Cd [D_3]$	3402,68	2836,45	2639,3

Formules.

$$Cd [D_1] \quad n = 40775,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,8958)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6404)^2} - \frac{1}{(m + 0,8958)^2},$$

$$Cd [D_2] \quad n = 41936,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,8958)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6175)^2} - \frac{1}{(m + 0,8958)^2},$$

$$Cd [D_3] \quad n = 42474,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,8958)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6072)^2} - \frac{1}{(m + 0,8958)^2}.$$

Moyennes du groupe nébuleux $\nu_1 = 1160,2$, $\nu_2 = 538,4$; $\nu_1 + \nu_2 = 1698,6$.

¹ Cette longueur d'onde est interpolée à l'aide des raies voisines. Le nombre du mémoire cité est 2639,7 qui ne s'accorde pas avec la mesure donnée.

Valeurs calculées de λ .

	m	2	3	4
$Cd [D_1]$		3611,22	2980,93	2762,6
$\lambda_c - \lambda$		— 0,53	+ 1,06	— 0,5
$Cd [D_2]$		3466,00	2881,28	2676,8
$\lambda_c - \lambda$		— 0,70	+ 1,03	— 0,4
$Cd [D_3]$		3402,51	2837,27	2638,7
$\lambda_c - \lambda$		— 0,17	+ 0,82	— 0,6

Groupe étroit. $Cd [S]$.Valeurs données de λ et ν .

	m	2	3	4
$Cd [S_1]$		5086,09	3251,8	2868,0
	ν_1	1171,2	1171,2	1175,0
$Cd [S_2]$		4800,15	3132,5	2774,5
	ν_2	542,2	542,0	—
$Cd [S_3]$		4678,39	3080,2	—

Formules.

$$Cd [S_1] \quad n = 40923,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,2725)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6374)^2} - \frac{1}{(m + 0,2725)^2},$$

$$Cd [S_2] \quad n = 42095,8 - \frac{109721,6}{(m + 0,2725)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6145)^2} - \frac{1}{(m + 0,2725)^2},$$

$$Cd [S_3] \quad n = 42637,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,2725)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6042)^2} - \frac{1}{(m + 0,2725)^2}.$$

Moyennes du groupe étroit $\nu_1 = 1172,5 \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = 1172,5 \\ \nu_2 = 542,1 \end{array} \right\} \nu_1 + \nu_2 = 1714,6.$

Valeurs calculées de λ .

	m	2	3	4
$Cd [S_1]$		5082,10	3259,7	2864,3
$\lambda_c - \lambda$		— 3,99	+ 7,9	— 3,7
$Cd [S_2]$		4796,30	3139,7	2771,2
$\lambda_c - \lambda$		— 3,85	+ 7,2	— 3,3
$Cd [S_3]$		4674,75	3087,1	—
$\lambda_c - \lambda$		— 3,64	+ 6,9	

Autres raies. On trouve chez *Cd* les doublets forts, *A*,

	1	2	3	4
<i>Cd</i> [<i>A</i> ₁]	3534,69	2748,45	2321,14	2264,88
ν_0	2483,9	2481,8	2497,0	2494,8
<i>Cd</i> [<i>A</i> ₂]	3249,40	2572,95	2193,98	2143,75

Moyenne de $\nu_0 = 2489,4$.

Parmi ces doublets, *Cd* [*A*, 2] correspond avec certitude à *Zn* [*A*, 2] et aux doublets désignés par le même numéro chez les autres éléments diatomiques. Quant aux autres doublets je n'ose rien affirmer.

Les raies secondaires ne sont observées que dans le triplet *Cd* [*D*, 2]. De même que chez *Ca* et *Hg* elles accompagnent les composants des deux premières séries; chez la troisième série il n'y en a pas de trace. Sur le raie 3260,12 voir *Zn*.

La différence des nombres d'ondes du doublet *B* est $\nu = 141,8$.

Il nous reste encore 16 raies longues ou discontinues qui n'entrent pas dans les séries ou parmi les autres espèces de raies que nous avons mentionnées. Des raies courtes ont été trouvées au nombre de 109; aucune de ces raies ne fait partie des groupes ordinaires.

60. Mercure.

$$Hg = 199,8.$$

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₁ , 2]	5460,5	18313,3	10	<i>d</i>	<i>Th</i>
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₂ , 2]	4358,0	22946,3	10	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₃ , 2]	4046,5	24712,7	10	<i>s</i>	<i>HA</i>
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₁ , 2]	3662,9	27300,8	6 ¹	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₁ , 2]	3654,4	27364,3	6 ¹	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₁ , 3]	3341,2	29929,4	8	<i>s</i>	»
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₂ , 2]	3130,4	31944,8	10	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₂ , 2]	3124,5	32005,1	10	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₁ , 3]	3021,0	33101,6	8	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₃ , 2]	2966,4	33710,9	10	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₁ , 4]	2925,2	34185,7	4	<i>s</i>	»
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₂ , 3]	2892,9	34567,4	8	<i>s</i>	»
<i>Hg</i> [<i>A</i> ₁ , 2]	2846,8	35127,2	10	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₁ , 4]	2798,5	35733,4	4	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₃ , 3]	2751,5	36343,8	6	<i>s</i>	»
<i>Hg</i> [<i>D</i> ₂ , 3]	2652,2	37704,5	8	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>S</i> ₂ , 4]	2575,3	38830,4	2	<i>d</i>	»
<i>Hg</i> [<i>A</i> ₁ , 3]	2535,8	39435,3	10	<i>s</i>	»

¹ Ces intensités, données par MM. HARTLEY et ADENEY sont sans doute trop faibles, car les deux raies sont d'après la photographie de M. HARTLEY les plus intenses de tout le spectre de *Hg*.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Hg [D_3, 3]$	2533,8	39466,4	8	d	HA
$Hg [D_2, 4]$	2477,7	40360,0	1	d	»
$Hg [S_3, 4]$	2463,7	40589,4	2	d	»
$Hg [A_2, 2]$	2225,7	44929,7	8	d	»

Séries de Hg.

Groupe nébuleux. $Hg [D]$.Valeurs données de λ et ν .

	m	2	3	4
$Hg [D_1]$		3662,9	3021,0	2798,5
ν_1		4644,0	(4602,9)	4626,6
$Hg [D_2]$		3130,4	2652,2	2477,7
ν_2		1766,1	1761,9	—
$Hg [D_3]$		2966,4	2533,8	—

Formules.

$$Hg [D_1] \quad n = 40275,4 - \frac{109721,6}{(m + 0,9080)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6505)^2} - \frac{1}{(m + 0,9080)^2}$$

$$Hg [D_2] \quad n = 44912,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9080)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5630)^2} - \frac{1}{(m + 0,9080)^2}$$

$$Hg [D_3] \quad n = 46678,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9080)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5332)^2} - \frac{1}{(m + 0,9080)^2}$$

$$\text{Moyennes générales } \begin{cases} \nu_1 = 4637,3 \\ \nu_2 = 1766,0 \end{cases} \quad \nu_1 + \nu_2 = 6403,3.$$

Valeurs calculées de λ .

	m	2	3	4
$Hg [D_1]$		3662,9	3022,0	2799,5
$\lambda_c - \lambda$		$\pm 0,0$	$+ 1,0$	$+ 1,0$
$Hg [D_2]$		3131,1	2650,5	2477,8
$\lambda_c - \lambda$		$+ 0,7$	$- 1,7$	$+ 0,1$
$Hg [D_3]$		2967,0	2532,0	—
$\lambda_c - \lambda$		$+ 0,6$	$- 1,8$	

Groupe étroit. $Hg [S]$.Valeurs données de λ et ν .

	m	2	3	4
$Hg [S_1]$	5460,5	3341,2	2925,2	
	4633,0	4638,0	4644,7	
$Hg [S_2]$	4358,0	2892,9	2575,3	
	1766,4	1776,4	1759,0	
$Hg [S_3]$	4046,5	2751,5	2463,7	

Formules.

$$\begin{aligned} Hg [S_1] \quad n &= 40362,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,2314)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6488)^2} - \frac{1}{(m + 0,2314)^2}, \\ Hg [S_2] \quad n &= 45000,2 - \frac{109721,6}{(m + 0,2314)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5615)^2} - \frac{1}{(m + 0,2314)^2}, \\ Hg [S_3] \quad n &= 46766,2 - \frac{109721,6}{(m + 0,2314)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5317)^2} - \frac{1}{(m + 0,2314)^2}. \end{aligned}$$

Valeurs calculées de λ .

	m	2	3	4
$Hg [S_1]$	5456,6	3349,5	2921,0	
	$\lambda_c - \lambda$	- 3,9	+ 8,3	- 4,2
$Hg [S_2]$	4354,7	2899,2	2572,5	
	$\lambda_c - \lambda$	- 3,3	+ 6,3	- 2,8
$Hg [S_3]$	4043,7	2758,0	2460,7	
$\lambda_c - \lambda$	- 2,8	+ 6,5	- 3,0	

Autres raies. On ne peut chez Hg démontrer avec certitude l'existence de doublets de l'espèce que nous avons désignée par A . D'après l'analogie des éléments précédents où l'on trouve de ces doublets, leur valeur de ν_0 est si considérable que leurs composants plus réfrangibles, excepté celui du premier doublet, doivent être situés en dehors des parties du spectre ultra-violet que nous connaissons jusqu'ici. Probablement les raies suivantes appartiennent aux doublets A

	m	2	3
$Hg [A_1]$	2846,8	2535,8	
	9802,5	—	
$Hg [A_2]$	2225,7	—	

Les raies nébuleuses secondaires ne se rencontrent dans le spectre de Hg qu'auprès des deux composants les moins réfrangibles du doublet $Hg [D, 2]$.

Il y a ici un nombre beaucoup plus grand de raies longues qu'on ne le trouve chez les éléments voisins. Je suis convaincu que cela tient à la faible cohésion de *Hg*, par laquelle les molécules de cet élément déjà à des températures relativement basses prennent des états de vibration qu'on ne trouve chez les éléments à grande cohésion qu'à des températures beaucoup plus élevées. Sous cette supposition, la plupart des raies longues de *Hg* correspondraient aux raies courtes dont il y a un grand nombre chez les autres éléments de la famille.

CHAPITRE X.

Éléments triatomiques.

(*B*, *Al*, *Ga*, *In*, *Tl*).

61. Remarques générales. Parmi les éléments triatomiques, je n'ai pas examiné de plus près les spectres de *Sc*, *Y*, *La*, les parties ultra-violettes desquels sont encore inconnues. Quant à *Ga*, deux raies seulement ont été déterminées; cependant j'ai fait un essai d'interpoler pour cet élément, d'après les spectres des éléments voisins, les constantes des groupes étroits et nébuleux. Ce que nous avons dit sur *Be* (chap. VIII, n:o 51) s'applique également à *B*, nos connaissances du spectre de cet élément ne suffisant point pour en ordonner les raies sans faire usage de l'analogie des autres éléments de la famille. Chez *Al* les différences entre les valeurs calculées et observées deviennent si considérables que j'ai hésité si je devais publier les calculs. Je l'ai fait pour faire voir de quelle manière la formule dont je me suis servi diffère de la véritable fonction des séries. Cependant je suis porté à croire qu'il ne faut pas attribuer toute la différence à la fonction, car la plupart des longueurs d'onde qui ont servi au calcul sont assez incertaines; elles sont tirées de la gravure qui accompagne un mémoire de M. CORNU (C. R., 100, pag. 1181—1188, 1885) où elles servent d'exemple des séries harmoniques.

Les éléments triatomiques de même que les éléments monoatomiques ont des doublets et point de triplets. Mais il y a ici, comme chez les éléments diatomiques, des raies très fortes qui semblent former des doublets ayant d'autres valeurs de ν que les doublets ordinaires. Pour reconnaître avec certitude le rapport entre ces raies et les autres, je crois cependant qu'on aura besoin de recherches étendues dans les parties extrêmes du spectre tant ultra-rouges qu'ultra-violettes.

62. Bore.

$$B = 10,9.$$

Raies examinées.

Désignation	λ	n	Obs.
$B [D_1, 1]$	4966	20136,9	Cn
$B [D_2, 1]$	4964	20145,0	>
$B [S_{12}, 2]$	3450,1	28984,7	$Hl (2)$
$B [D_1, 2]$	2497,0	40048,1	>
$B [D_2, 2]$	2496,2	40060,9	>

Les mesures de M. CIAMICIAN ont été réduites en longueurs d'onde par M. KAYSER (Lehrbuch d. Spektralanalyse, pag. 239) qui a cependant aussi attribué ces raies au spectre de Be .

Séries de B.

Groupe nébuleux. $B [D]$.

Valeurs données de λ et ν .

m	1	2
$B [D_1]$	4966	2497,0
ν	8,1	12,8
$B [D_2]$	4964	2496,2

Formules.

$$B [D_1] \quad n = 54060,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,7984)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,42465)^2} - \frac{1}{(m + 0,7984)^2},$$

$$B [D_2] \quad n = 54070,8 - \frac{109721,6}{(m + 0,7984)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,42451)^2} - \frac{1}{(m + 0,7984)^2}.$$

Moyenne de $\nu = 10,5$.

Valeurs calculées de λ .

m	1	2
$B [D_1]$	4966,4	2496,9
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,4	- 0,1
$B [D_2]$	4963,8	2496,3
$\lambda_c - \lambda$	- 0,2	+ 0,1

Groupe étroit. $B [S]$.Valeurs données de λ .

$$\begin{array}{ccc} m & & 2 \\ B [S_{12}] & & 3450,1 \end{array}$$

En me servant (voir n:o 23) des valeurs de n_0 et ν du groupe nébuleux, j'ai obtenu pour le groupe étroit:

Formules.

$$\begin{aligned} B [S_1] \quad n &= 54060,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,0918)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,42465)^2} - \frac{1}{(m + 0,0918)^2}, \\ B [S_2] \quad n &= 54070,8 - \frac{109721,6}{(m + 0,0918)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,42451)^2} - \frac{1}{(m + 0,0918)^2}. \end{aligned}$$

En rangeant les raies en séries j'ai pris pour guide l'analogie des spectres des éléments voisins.

Autres raies. On a déterminé encore trois raies comme appartenant au spectre de B , mais je ne connais rien sur leurs correspondances chez les autres éléments de la famille.

63. Aluminium.

$Al = 27,04$

Raies examinées.

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Al [D_1, 1]$	11280	8865,2	10	<i>d</i>	<i>B</i>
$Al [E_1, 1]$	5722,5	17474,9	10	<i>s</i>	<i>Th</i>
$Al [E_2, 1]$	5695,5	17557,7	10	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [E_1, 2]$	4529,5	22077,5	6	<i>d</i>	<i>></i>
$Al [E_2, 2]$	4511,0	22168,0	6	<i>d</i>	<i>></i>
$Al [S_1, 2]$	3960,9	25246,8	9	<i>s</i>	<i>HA</i>
$Al [S_2, 2]$	3943,4	25358,3	9	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [E_1, 3]$	3713,4*	26929,5	6	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [E_1, 3]$	3701,5*	27016,1	5	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [E_1, 4]$	3612,4*	27682,4	9	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [E_2, 4]$	3601,1*	27769,3	9	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [a, 1]$	3584,4*	27898,7	10	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [D_1, 2]$	3091,9	32342,6	9	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [D_2, 2]$	3081,2	32454,9	9	<i>s</i>	<i>></i>
$Al [E_1, 5]$	3065,0*	32626,4	5	<i>s</i>	<i>></i>

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Al [E_1, 6]$	3062,8*	32649,9	5	s	HA
$Al [E_1, 7]$	3058,5*	32695,8	5	s	»
$Al [E_2, 5]$	3056,4*	32718,2	6	s	»
$Al [E_2, 6]$	3053,6*	32748,2	5	s	»
$Al [E_2, 7]$	3049,1*	32796,6	5	s	»
$Al [a, 2]$	2815,3	35520,2	9	d	»
$Al [S_1, 3]$	2659,3	37603,9	5	s	»
$Al [S_2, 3]$	2651,2	37718,8	5	s	»
$Al [a, 3]$	2630,6*	38014,1	9	d	»
$Al [D_1, 3]$	2574,1	38848,5	7	s	»
$Al [D_2, 3]$	2566,9	38957,5	7	s	»
$Al [S_1, 4]$	2373,2	42137,2	—	—	LD (5)
$Al [S_2, 4]$	2366,9	42249,4	—	—	»
$Al [S_1, 5]$	2268,7	44078,1	—	—	»
$Al [S_2, 5]$	2263,1	44187,2	—	—	»
$Al [S_1, 6]$	2210,0	45248,9	—	—	C (3)
$Al [S_2, 6]$	2204,3	45365,9	—	—	»
$Al [S_1, 7]$	2174,0	45998,2	—	—	»
$Al [S_2, 7]$	2168,2	46121,2	—	—	»
$Al [S_1, 8]$	2150,2	46507,3	—	—	»
$Al [S_2, 8]$	2145,7	46604,8	—	—	»
$Al [S_1, 9]$	2133,0	46882,3	—	—	»
$Al [S_2, 9]$	2128,5	46981,4	—	—	»
$Al [S_1, 10]$	2122,0	47125,4	—	—	»
$Al [S_2, 10]$	2117,5	47225,5	—	—	»

Séries de Al.

Groupe nébuleux. $Al [D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	1	2	3
$Al [D_1]$	11280	3091,9	2574,1
ν	—	112,3	109,0
$Al [D_2]$	—	3081,2	2566,9

Formules.

$$Al [D_1] \quad n = 47106,8 - \frac{109721,6}{(m + 0,6942)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5262)^2} - \frac{1}{(m + 0,6942)^2},$$

$$Al [D_2] \quad n = 47216,4 - \frac{109721,6}{(m + 0,6942)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5244)^2} - \frac{1}{(m + 0,6942)^2}.$$

Moyenne générale de $\nu = 109,6$.

Valeurs calculées de λ .

m	1	2	3
$Al [D_1]$	11260,6	3125,9	2559,7
$\lambda_c - \lambda$	— 19,4	+ 34,0	— 14,4
$Al [D_2]$	11123,3	3115,2	2552,6
$\lambda_c - \lambda$	—	+ 34,0	— 14,3

Groupe étroit. $Al [S]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Al [S_1]$	3960,9	2659,3	2373,2	2268,7	2210,0	2174,0	2150,2	2133,0	2122,0
ν	112,0	114,9	112,2	109,1	117,0	123,0	97,5	99,1	100,1
$Al [S_2]$	3943,4	2651,2	2366,9	2263,1	2204,3	2168,2	2145,7	2128,5	2117,5

Formules.

$$Al [S_1] \quad n = 48242,6 - \frac{109721,6}{(m + 0,1835)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5081)^2} - \frac{1}{(m + 0,1835)^2},$$

$$Al [S_2] \quad n = 48352,2 - \frac{109721,6}{(m + 0,1835)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5064)^2} - \frac{1}{(m + 0,1835)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Al [S_1]$	3963,8	2672,6	2382,5	2264,5	2204,0	2168,4	2145,7	2130,3	2119,3
$\lambda_c - \lambda$	+ 2,9	+ 13,3	+ 9,3	— 4,2	— 6,0	— 5,6	— 4,5	— 2,7	— 2,7
$Al [S_2]$	3946,6	2664,8	2376,3	2258,9	2198,6	2163,3	2140,7	2125,3	2114,4
$\lambda_c - \lambda$	+ 3,2	+ 13,6	+ 9,4	— 4,2	— 5,7	— 4,9	— 5,0	— 3,2	— 3,1

Autres raies. Le spectre de Al possède un grand nombre de doublets à d'autres valeurs de ν que ceux des groupes étroits et nébuleux. Je n'en donnerai que l'espèce qui paraît la moins douteuse, sans cependant répondre de ce qu'ils appartiennent tous au même groupe de raies. Je les désigne provisoirement par E .

m	1	2	3	4	5	6	7
$Al [E_1]$	5722,5	4529,5	3713,4	3612,4	3065,0	3062,8	3058,5
ν	82,8	90,5	86,6	86,9	91,8	98,3	100,8
$Al [E_2]$	5695,5	4511,0	3701,5	3601,1	3056,4	3053,6	3049,1

En outre nous avons plusieurs raies fortes auxquelles on trouve des correspondances chez *In* et *Tl*. Comme il est probable qu'elles sont analogues aux doublets *A* des éléments diatomiques, je les ai désignées par *a*.

Il reste 26 raies qui n'entrent dans aucun des groupes dont nous avons parlé.

64. Gallium.

$$Ga = 69,9.$$

On n'a observé jusqu'ici dans le spectre de *Ga* que deux raies qui forment un doublet. Les longueurs d'onde en sont

Désignation D'après M. LECOQ DE BOISBAUDRAN. D'après MM. DELACHANAL et MERMET.

<i>Ga</i> [<i>S₁</i> , 2]	4170	4171
"	826,9	820,3
<i>Ga</i> [<i>S₂</i> , 2]	4031	4033

Le spectre de *Ga* m'a paru donner une occasion d'éprouver la généralité des relations périodiques que j'ai cru trouver entre les spectres des éléments et que je vais exposer dans le chap. XII. C'est pourquoi j'ai calculé par interpolation les constantes des séries étroites et nébuleuses de *Ga*. Je donnerai les détails quand nous aurons reconnu de plus près la périodicité sur laquelle le calcul s'est basé. Voici les formules et les longueurs d'onde que j'ai trouvées sans faire usage des deux raies mesurées ni même les avoir présentes au calcul.

Groupe nébuleux. *Ga* [*D*].

Formules.

$$Ga[D_1] \quad n = 47390,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,8327)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5216)^2} - \frac{1}{(m + 0,8327)^2},$$

$$Ga[D_2] \quad n = 48222,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,8327)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5084)^2} - \frac{1}{(m + 0,8327)^2}.$$

Valeur calculée de $\nu = 831,6$.

Valeurs calculées de λ .

<i>m</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Ga</i> [<i>D₁</i>]	6791,9	2965,9	2504,9
<i>Ga</i> [<i>D₂</i>]	6428,8	2894,5	2453,8

Groupe étroit. *Ga [S]*.

Formules.

$$\begin{aligned} Ga[S_1] \quad n &= 47390,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,1598)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5216)^2} - \frac{1}{(m + 0,1598)^2}, \\ Ga[S_2] \quad n &= 48222,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,1598)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5084)^2} - \frac{1}{(m + 0,1598)^2}. \end{aligned}$$

Valeurs calculées de λ .

	<i>m</i>	2	3	4
<i>Ga</i> [<i>S</i> ₁]		4189,5	2747,2	2436,1
<i>Ga</i> [<i>S</i> ₂]		4048,5	2685,8	2387,7

Les constantes et les longueurs d'onde calculées diffèrent un peu des nombres que j'ai donnés dans ma notice préliminaire¹. Cela dépend de ce que j'ai découvert une erreur dans le calcul de δ chez *Al*, constante dont j'ai eu besoin pour l'interpolation des constantes de *Ga*. L'accord entre les longueurs d'onde calculées et observées du doublet connu a été diminué par les corrections des constantes. Les valeurs obtenues nous permettent cependant de déterminer sans ambiguïté la place des deux raies dans le système de vibrations.

65. Indium.

In = 113,4.

Raies examinées.

Désignation	λ	<i>n</i>	ν	<i>i</i>	Obs.
<i>In</i> [<i>S</i> ₁ , 2]	4509,5	22175,4	10	<i>s</i>	<i>Th</i>
<i>In</i> [<i>S</i> ₂ , 2]	4101,0	24384,3	9	<i>s</i>	»
<i>In</i> [<i>F</i> ₁ , 1]	4071,6*	24560,4	9	<i>d</i>	<i>HA</i>
<i>In</i> [<i>F</i> ₂ , 1]	4025,6*	24841,0	5	<i>d</i>	»
<i>In</i> [<i>a</i> ₁ , 1]	3834,7*	26077,7	9	<i>d</i>	»
<i>In</i> [<i>D</i> ₁ , 2]	3257,8	30695,6	9	<i>s</i>	»
<i>In</i> [<i>D</i> _{1'} , 2]	3255,5	30717,2	10	<i>d</i>	»
<i>In</i> [<i>D</i> ₂ , 2]	3088,7	32908,8	10	<i>d</i>	»
<i>In</i> [<i>F</i> ₁ , 2]	3008,0*	33244,7	9	<i>d</i>	»

¹ C.R., 110, pag. 394—397 (1890).

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$In [F_2, 2]$	2982,3 *	33531,2	9	<i>d</i>	<i>HA</i>
$In [a_2, 1]$	2940,8	34004,4	9	<i>d</i>	»
$In [S_1, 3]$	2932,3	34102,9	7	<i>s</i>	»
$In [a_1, 2]$	2889,8	34604,5	9	<i>s</i>	»
$In [S_2, 3]$	2752,8	36326,6	5	<i>s</i>	»
$In [D'_1, 3]$	2712,9	36860,9	3	<i>s</i>	»
$In [D'_1, 3]$	2709,3	36909,9	7	<i>s</i>	»
$In [S_1, 4]$	2602,5	38425,6	3	<i>s</i>	»
$In [D_2, 3]$	2559,5	39070,1	7	<i>s</i>	»
$In [D_1, 4]$	2520,9	39668,4	3	<i>s</i>	»
$In [S_1, 5]$	2468,4	40512,1	3	<i>s</i>	»
$In [S_2, 4]$	2460,8	40637,2	5	<i>s</i>	»
$In [D_1, 5]$	2429,0	41169,2	1	<i>s</i>	»
$In [D_2, 4]$	2388,0 *	41876,0	2	<i>s</i>	»
$In [a_2, 2]$	2351,3	42529,7	7	<i>s</i>	»
$In [a]$	2306,9	43348,2	9	<i>s</i>	»

Séries de In .Groupe nébuleux. $In [D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5
$In [D'_1]$	3257,8	2712,9	2520,9	2429,0
ν	2213,2	2209,2	2207,6	—
$In [D_2]$	3038,7	2559,5	2388,0	—

Formules.

$$In [D'_1] \quad n = 44371,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,8310)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5725)^2} - \frac{1}{(m + 0,8310)^2},$$

$$In [D_2] \quad n = 46584,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,8310)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5347)^2} - \frac{1}{(m + 0,8310)^2}.$$

Moyenne générale de $\nu = 2212,4$.

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5
$In [D_1]$	3259,3	2710,3	2520,8	2430,4
$\lambda_c - \lambda$	+ 1,5	- 2,6	- 0,1	+ 1,4
$In [D_2]$	3040,1	2557,0	2387,6	-
$\lambda_c - \lambda$	+ 1,4	- 2,5	- 0,4	-

Groupe étroit. $In [S]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5
$In [S_1]$	4509,5	2932,3	2602,5	2468,4
ν	2208,9	2223,7	2211,6	-
$In [S_2]$	4101,0	2752,8	2460,8	-

Formules.

$$In [S_1] \quad n = 44623,3 - \frac{109721,6}{(m + 0,2120)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5681)^2} - \frac{1}{(m + 0,2120)^2},$$

$$In [S_2] \quad n = 46835,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,2120)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5306)^2} - \frac{1}{(m + 0,2120)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5
$In [S_1]$	4504,8	2942,2	2601,6	2464,0
$\lambda_c - \lambda$	- 4,7	+ 9,9	- 0,9	- 4,4
$In [S_2]$	4096,5	2762,4	2460,0	-
$\lambda_c - \lambda$	- 4,5	+ 9,6	- 0,8	-

Autres raies. Il y a des raies secondaires qui accompagnent les doublets $In [D, 2]$ et $In [D, 3]$, mais les distances qu'on a mesurées entre ces raies et les raies primaires correspondantes ne semblent pas régulières.

Les raies fortes (*a*) de Al trouvent leur analogie, à ce qu'il paraît, dans des raies doubles. Voici ces doublets:

m	1	2
$In [a_1]$	3834,7	2889,8
ν_0	7926,7	7925,2
$In [a_2]$	2940,8	2351,3

Il semble que ces raies aient des relations assez intimes avec les séries que nous avons étudiées. Probablement elles forment des séries qui sont parallèles à celles-ci.

On trouve encore deux doublets très forts d'une autre espèce. Ils sont formés par des raies courtes, très nébuleuses. Les longueurs d'onde sont

<i>m</i>	<i>l</i>	<i>2</i>
<i>In</i> [F_1]	4071,6	3008,0
<i>v</i>	280,6	286,5
<i>In</i> [F_2]	4025,6	2982,3

Il suffira de jeter un coup d'œil sur les photographies qu'a publiées M. HARTLEY (Journ. Chem. Soc., 41, pag. 84—90, 1882) pour être convaincu de la relation intime de ces raies. Il y a des doublets analogues dans les spectres de *Sn* et *Pb*.

Enfin on a mesuré un nombre de 92 raies, non comprises dans les groupes précédents. La plupart sont des raies courtes; il y en a aussi qui appartiennent au spectre de *Cu* (voir le n:o 11).

66. Thallium.

$$Tl = 203,7.$$

Raies examinées.

Désignation	λ	<i>n</i>	<i>i</i>	<i>l</i>	Obs.
<i>Tl</i> [S_1 , 2]	5349,5	18693,3	10	<i>s</i>	<i>Tl</i>
<i>Tl</i> [S_2 , 2]	3775,6	26485,9	10	<i>s</i>	<i>HA</i>
<i>Tl</i> [D'_1 , 2]	3528,3	28342,3	10	<i>s</i>	<i>LD</i> (5)
<i>Tl</i> [D'_1 , 2]	3517,8	28426,9	10	<i>d</i>	»
<i>Tl</i> [S_1 , 3]	3229,0	30969,3	8	<i>s</i>	<i>HA</i>
<i>Tl</i> [<i>a</i>]	3091,0	32352,0	10	<i>s</i>	»
<i>Tl</i> [D'_1 , 3]	2921,3	34231,3	8	<i>s</i>	<i>LD</i> (5)
<i>Tl</i> [D'_1 , 3]	2917,8	34272,4	10	<i>d</i>	»
<i>Tl</i> [S_1 , 4]	2825,4	35393,2	4	<i>s</i>	<i>HA</i>
<i>Tl</i> [D_2 , 2]	2767,1	36138,9	10	<i>d</i>	»
<i>Tl</i> [D'_1 , 4]	2710,4	36894,9	2	<i>s</i>	<i>LD</i> (5)
<i>Tl</i> [D'_1 , 4]	2708,8	36916,7	8	<i>s</i>	»
<i>Tl</i> [S_1 , 5]	2669,1*	37465,8	2	—	<i>HA</i>
<i>Tl</i> [D'_1 , 5]	2609,4	38323,0	—	—	<i>LD</i> (5)
<i>Tl</i> [D'_1 , 5]	2608,6	38334,7	4	<i>d</i>	»
<i>Tl</i> [S_2 , 3]	2579,7	38764,2	8	<i>s</i>	<i>HA</i>
<i>Tl</i> [D_1 , 6]	2552,0	39185,0	2	<i>s</i>	<i>LD</i> (5)
<i>Tl</i> [<i>a</i>]	2530,0	39525,7	8	<i>d</i>	<i>HA</i>
<i>Tl</i> [D_1 , 7]	2517,0	39729,8	—	<i>d</i>	<i>LD</i> (5)

Désignation	λ	n	i	l	Obs.
$Tl[D_1, 9]$	2477,7	40360,0	4	s	HA
$Tl[a]$	2451,9*	40784,7	8	—	>
$Tl[D_2, 3]$	2380,0	42016,8	8	d	>
$Tl[S_2, 4]$	2317,0 ¹	43159,3	4	s	>
$Tl[a]$	2299,3	43491,5	8	s	>
$Tl[D_2, 4]$	2238,7	44668,8	2	—	C(3)
$Tl[S_2, 5]$	2210,0*	45248,9	2	—	HA
$Tl[D_2, 5]$	2169,0	46104,2	—	—	C(3)
$Tl[S_2, 6]$	2152,3	46461,9	—	—	>
$Tl[D_2, 6]$	2128,6	46979,2	—	—	>
$Tl[S_2, 7]$	2118,9	47194,3	—	—	>
$Tl[D_2, 7]$	2104,8	47510,5	—	—	>
$Tl[S_2, 8]$	2098,2	47659,9	—	—	>
$Tl[D_2, 8]$	2088,5	47881,3	—	—	>
$Tl[S_2, 9]$	2082,9	48010,0	—	—	>
$Tl[D_2, 9]$	2077,0	48146,4	—	—	>
$Tl[S_2, 10]$	2072,1	48260,2	—	—	>
$Tl[D_2, 10]$	2068,9	48334,9	—	—	>
$Tl[D_2, 11]$	2062,0	48496,6	—	—	>
$Tl[D_2, 12]$	2057,0	48614,5	—	—	>
$Tl[D_2, 13]$	2053,6	48695,0	—	—	>
$Tl[D_2, 14]$	2050,6	48766,2	—	—	>
$Tl[D_2, 15]$	2048,4	48818,6	—	—	>

Séries de Tl.

Groupe nébuleux. $Tl[D]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7	8
$Tl[D_1]$	3528,3	2921,3	2710,4	2609,4	(2552,0)	(2517,0)	—
ν	7796,6	7785,5	7773,9	7781,2	(7794,2)	(7780,7)	—

m	9	10	11	12	13	14	15
$Tl[D_1]$	(2477,7)	—	—	—	—	—	—
ν	(7786,4)	—	—	—	—	—	—

¹Voir le n:o 7, Tl , pag. 16.

Formules.

$$Tl[D_1] \quad n = 41485,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,8892)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6263)^2} - \frac{1}{(m + 0,8892)^2},$$

$$Tl[D_2] \quad n = 49270,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,8892)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,4923)^2} - \frac{1}{(m + 0,8892)^2}.$$

Moyenne générale de $\nu = 7784,2$.

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6	7	8
$Tl[D_1]$	3528,4	2921,2	2710,3	2609,4	(2552,7)	(2517,4)	—
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,1	— 0,1	— 0,1	± 0,0	+ 0,7	+ 0,4	—
$Tl[D_2]$	(2768,1)	(2380,0)	(2238,1)	(2168,9)	(2129,5)	(2104,9)	(2088,5)
$\lambda_c - \lambda$	+ 1,0	± 0,0	— 0,6	— 0,1	+ 0,9	+ 0,1	± 0,0
m	9	10	11	12	13	14	15
$Tl[D_1]$	(2477,5)	—	—	—	—	—	—
$\lambda_c - \lambda$	— 0,2						
$Tl[D_2]$	(2076,9)	(2068,5)	(2062,1)	(2057,2)	(2053,3)	(2050,2)	(2047,7)
$\lambda_c - \lambda$	— 0,1	— 0,4	+ 0,1	+ 0,2	— 0,3	— 0,4	— 0,7

Groupe étroit. $Tl[S]$.Valeurs données de λ et ν .

m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Tl[S_1]$	5349,6	3229,0	2825,4	2669,1	—	—	—	—	—
ν	7792,6	7794,9	7766,1	7783,1	—	—	—	—	—
$Tl[S_2]$	3775,6	2579,7	2317,0	2210,0	2152,3	2118,9	2098,2	2082,9	2072,1

Formules.

$$Tl[S_1] \quad n = 41586,9 - \frac{109721,6}{(m + 0,1892)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6243)^2} - \frac{1}{(m + 0,1892)^2},$$

$$Tl[S_2] \quad n = 49371,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,1892)^2}, \quad \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,4908)^2} - \frac{1}{(m + 0,1892)^2}.$$

Valeurs calculées de λ .

m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Tl [S_1]$	5348,4	3246,8	2830,1	2665,8	—	—	—	—	—
$\lambda_c - \lambda$	— 1,1	+ 17,8	+ 4,7	— 3,3					
$Tl [S_2]$	3776,2	2591,8	2319,2	2207,7	2150,2	2116,5	2094,9	2080,2	2069,8
$\lambda_c - \lambda$	+ 0,6	+ 12,1	+ 2,2	— 2,3	— 2,1	— 2,4	— 3,3	— 2,7	— 2,3

Autres raies. D'après ce que j'ai déjà eu l'occasion de dire, Tl est le seul élément chez lequel on connaisse une série secondaire complète. Je puis en omettre les longueurs d'onde et la formule, la série ayant servi d'exemple du calcul des séries dans le n:o 21. Elle a été comparée aussi (n:o 26) avec la série primaire correspondante.

Les raies qu'on peut considérer comme correspondant probablement aux doublets α de In se trouvent dans la liste de raies donnée plus haut.

Le nombre des raies qui n'ont pas été mentionnées s'élève à 68. Je n'en connais pas la place dans le système de vibrations.

67. Remarques sur les spectres des autres familles naturelles. Par le calcul des séries des éléments triatomiques je termine pour le moment les recherches spéciales des spectres des familles différentes. Il est vrai que j'ai examiné divers éléments qui appartiennent aux groupes qui restent et que j'y ai trouvé, comme je le crois, dans plusieurs cas les vraies raies composées, mais le nombre immense de raies lequel semble accroître en même temps que le numéro d'ordre de la famille dans le système naturel, rend les concordances accidentnelles incomparablement plus nombreuses que les analogies réelles et multiplie le travail. Par l'incertitude qui en résulte et par l'impossibilité de trouver par des méthodes rationnelles la forme réelle de la fonction des séries, à l'aide des mesures qui existent, je me suis décidé à remettre à une autre fois la continuation de ces recherches spéciales et à essayer de procurer par des mesures nouvelles des matériaux plus propres au but que je me suis proposé. Par la détermination exacte et uniforme non seulement des longueurs d'onde des raies, mais aussi de l'intensité, de la largeur, etc. le travail d'ordonner les raies sera rendu incomparablement plus facile et plus sûr qu'à présent. Quand on aura des photographies uniformes de tous les spectres, la comparaison des raies sera encore plus facilitée. Un coup d'œil suffira en général pour décider si deux raies sont liées ensemble ou appartiennent à des groupes différents.

CHAPITRE XI.

Formules pour le calcul des séries. Hypothèses sur le système de vibrations des spectres linéaires.

68. Critique des calculs précédents. Une comparaison entre les valeurs observées et calculées des diverses séries nous montre que les différences suivent une loi donnée. Dans le premier terme d'une série $\lambda_c - \lambda$, à peu d'exceptions près, a le signe —, qui caractérise aussi les derniers termes. Les différences des termes moyens, dont la deuxième est toujours la plus grande, ont toujours le signe +. S'il n'y avait de plus grandes différences que celles qui se rencontrent dans les séries nébuleuses en général, on pourrait croire qu'elles provenaient de ce qu'on n'avait pas réduit au vide les nombres d'ondes qui ont servi aux calculs. Car cette correction diminuerait les différences de quantités de l'ordre de grandeur dont il s'agit. Mais si l'on considère les séries étroites et les séries principales on voit tout de suite que notre formule diffère sensiblement de la véritable fonction. Les valeurs de $\lambda_c - \lambda$ surpassent ici la somme des erreurs d'observation et de la correction susdite, ce qui n'empêche cependant pas que les calculs, par la régularité des différences, ne nous permettent de juger avec certitude de la place des raies et de leurs rapports. C'est à cause de ces différences considérables que je n'ai pas cru nécessaire d'appliquer la correction de la dispersion de l'air aux calculs présents, surtout comme elle tombe ordinairement dans les limites des erreurs d'observation. La grandeur différente des écarts dans les séries de différentes espèces semble tenir exclusivement aux valeurs de $m + \mu$. Plus la valeur de $N_0(m + \mu)^{-2}$ du premier terme connu d'une série est grande, plus la forme de la série s'éloigne de celle de notre formule.

69. Comparaison entre la formule de MM. KAYSER et RUNGE et la nôtre. Maintenant nous répondrons aux remarques qu'ont faites MM. KAYSER et RUNGE¹ sur la formule dont nous avons fait usage pour les calculs. D'abord je renvoie aux développements dans les n:os 13—17, lesquels devraient suffire à expliquer et à défendre ma méthode. Mais, comme la question est d'importance pour des recherches futures, je tâcherai d'exposer la différence entre la formule de MM. KAYSER et RUNGE (formule KR) et la mienne (formule R).

¹ Über die Spectren der Elemente. 3er Abschnitt. Anhang zu d. Abh. d. Preuss. Akad. d. Wissensch. Berlin 1890. Les remarques en question se rapportent à mes notes préliminaires (C. R., 110, pag. 394—397, et Zeitschr. phys. Chem., 5, pag. 227—232, 1890). Le chap. VI de ce mémoire, où j'ai traité les spectres des métaux alcalins, étant déjà imprimé, quand j'ai reçu la publication de MM. KAYSER et RUNGE, je n'ai pas eu l'occasion de me servir de leurs mesures des spectres de ces métaux.

L'équ. (KR)

$$n = a - bm^{-2} - cm^{-4}$$

est une formule d'interpolation qui n'a d'autre but que de représenter avec la plus grande exactitude possible les observations données. Au contraire ma formule (R)

$$n = n_0 - N_0 (m + \mu)^{-2}$$

tend en premier lieu à satisfaire aux conditions que nous avons trouvées par l'examen des séries qui sont formées par les différences des nombres d'ondes des séries ordinaires (voir le n:o 15), c'est-à-dire que le deuxième terme du membre droit soit toujours la même fonction de $m + \mu$, toutes les constantes, excepté μ , étant communes à toutes les séries.

L'accord plus parfait de l'équ. (KR) ne tient qu'à l'introduction de trois constantes indépendantes au lieu des deux qui entrent dans l'équ. (R), car N_0 , ayant toujours la même valeur, n'a point d'influence sur la forme de la fonction. Il serait facile de former des équations qui rendent les séries avec une précision beaucoup plus grande que celle qu'ont atteinte MM. KAYSER et RUNGE, si l'on ne craignait pas d'augmenter le nombre des constantes. Mais il serait de peu d'importance pour la connaissance de la constitution des spectres de calculer les séries à l'aide de formules d'interpolation ordinaires. J'ai maintenu l'équation (R), parce quelle a été, parmi celles qui remplissent les conditions du n:o 15, la plus simple que j'ai été à même de trouver jusqu'ici. Bien que je n'ai pas réussi encore à trouver la forme exacte de la fonction de $m + \mu$, il s'est montré d'une grande importance pour mes recherches d'avoir une équation aussi simple que l'équ. (R). Car c'est surtout par cette simplicité de la formule qu'il m'a été possible de reconnaître les relations des séries et de concevoir les idées sur la constitution générale des spectres linéaires que je vais exposer dans les n:os suivants.

Du reste, en déterminant les constantes de la formule (R) de la manière que je l'ai fait, les différences deviennent beaucoup plus petites (voir chap. VI, n:o 43) que ne les ont trouvées MM. KAYSER et RUNGE dans l'exemple qu'ils ont choisi. Cette série, $K[P_1]$, est d'ailleurs parmi celles qui montrent les plus grandes différences de toutes. Quand il s'agit de recherches sur les rapports des séries différentes, on voit tout de suite que la formule (KR) n'est pas supérieure à la nôtre, d'après ce qu'on peut conclure des exemples suivants. L'égalité entre les valeurs des constantes n_0 dans les séries correspondantes des groupes nébuleux et étroits est suffisamment démontrée dans le n:o 23. Je considère donc comme une preuve de l'infériorité de la formule (KR) que les valeurs de n_0 qui s'en déduisent (l. c., pag. 58) diffèrent bien plus entre elles que ne le font celles que j'ai obtenues à l'aide de la formule (R). Une autre épreuve de plus d'intérêt, c'est de calculer dans les formules (KR) des séries étroites les longueurs d'onde des termes 2 qui correspondent aux termes 1 de nos formules. On trouve l'accord entre les valeurs calculées et les longueurs d'onde des termes 1 des séries principales plus imparfait que nous ne l'avons trouvé (voir n:o 25), mais les nombres qu'on obtient et les nôtres tombent chez *Li* et *Na* des deux côtés opposés de ceux avec lesquels ils devraient coïncider, si les raisonnements du n:o 25 sont exacts. Il faut ajouter que c'est une imperfection décidée de la formule (KR)

et de toute formule d'interpolation ordinaire de ne pas permettre de déterminer le vrai numéro d'ordre des termes.

70. **Nature des raies doubles et des raies secondaires.** A propos des recherches (chap. IV, n:o 25) des relations entre les séries étroites et les séries principales, j'ai déjà donné une formule assez générale qui comprend ces deux genres de séries. En regardant de plus près les raies doubles et les raies secondaires je suis parvenu à voir, à ce que je crois, plus exactement qu'auparavant la constitution des spectres linéaires.

En premier lieu, les raies doubles et triples se sont attiré mon attention. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, il n'y a pas de doute que les valeurs de ν_1 des triplets des éléments diatomiques ne correspondent aux valeurs de ν des éléments monoatomiques et triatomiques. De même, l'analogie des séries désignées par le même nom est évidente chez tous les éléments examinés. Avec ces ressemblances on est porté à croire que la différence entre les doublets et les triplets n'est que relative. Cette opinion est confirmée par le fait que les triplets apparaissent souvent sous la forme de doublets, le composant le plus réfrangible (voir le n:o 30, chap. V) n'ayant pas assez d'intensité pour être visible. De plus l'intensité relative des composants des doublets semble égale à celle des deux composants moins réfrangibles des triplets. Par ces raisons j'ose proposer l'hypothèse que les deux sortes de raies composées sont de la même espèce ou que les doublets ne sont que des triplets dont le composant le plus réfrangible est trop faible pour être vu ou a, peut-être, la valeur absolue de zéro.

La question se réduit donc à la recherche de la nature des triplets. Chez les éléments où les composants sont situés à une grande distance l'un de l'autre, je fus surpris, dès mes premières recherches, de l'analogie évidente entre les composants d'un triplet et les termes successifs d'une série simple. Dans les deux cas l'intensité des raies et la distance mutuelle diminue en même temps que la longueur d'onde. Un triplet fait l'effet d'une série dont on ne peut voir que les trois premiers termes. Sous cette supposition, il devient possible de concevoir l'idée d'une explication du nombre limité de deux ou trois termes dans les raies composées. Car les composants en question correspondant à des harmoniques d'un son, leur intensité relative doit varier avec la forme du corps vibrant.

Maintenant nous passerons à la question des raies secondaires. Ces raies, que je n'ai encore observées que dans les groupes nébuleux, sont plus fortes que les raies voisines moins réfrangibles dont les nombres d'ondes donnent des valeurs de ν qui s'accordent avec celles des doublets étroits et que j'ai appelées raies primaires. Cependant je crois que ces noms ne sont pas heureusement trouvés, car la première place appartient ici comme ailleurs à la raie plus intense, si l'hypothèse que je vais proposer est exacte. D'après cette hypothèse, les composants des doublets et des triplets, du moins dans les groupes nébuleux, sont composés eux-mêmes et forment des séries harmoniques, quoique on n'en ait jusqu'ici observé que les deux premiers termes. Si l'on regarde un doublet comme la première partie d'une série harmonique, l'analogie exige la même superposition pour les composants (voir le n:o suivant). Dans ces séries l'intensité des termes diminuerait, quand la longueur d'onde augmente, contrairement à ce que nous avons trouvé chez les triplets.

Pour une vue schématique d'une raie composée voir les planches.

71. Formule générale du groupe nébuleux. Les hypothèses sur la constitution des raies composées de différentes espèces nous permettent de rendre compte par une seule formule de toutes les raies dont le groupe nébuleux d'un élément est formé. Dans l'équation la plus générale que j'ai donnée dans ce qui précède, savoir l'équ. (11) du n:o 25

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(m_1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(m_2 + \mu_2)^2},$$

le premier terme du membre droit, multiplié par N_0 , représente la limite dont approchent les termes, quand le numéro d'ordre m_2 croît indéfiniment. Cette limite est une autre pour chacune des séries d'un même groupe, c'est-à-dire qu'il faut donner deux valeurs différentes à μ_1 dans les groupes à doublets et trois dans les groupes à triplets. Ces valeurs de μ_1 sont calculées dans les chapitres précédents pour tous les éléments examinés. Comme elles ne sont, chez aucun des éléments examinés, qu'au nombre de trois, il est toujours possible de les rendre exactement par une formule à trois constantes. J'ai choisi, d'après l'analogie de la formule des séries, l'équation

$$\mu = a + \frac{b}{(p + c)^2},$$

où p est un nombre entier qui coïncide avec le numéro d'ordre de la série correspondante dans le groupe. En introduisant cette valeur au lieu de μ_1 , on obtient une équation, qui représente les trois séries primaires d'un groupe nébuleux et une infinité d'autres dont les termes se suivent après le troisième composant de chaque triplet. Nous pouvons supposer que l'intensité de ces dernières séries est zéro ou qu'elles sont trop faibles pour être visibles dans les conditions ordinaires.

Suivant l'analogie, il est naturel de faire la même opération dans le second terme du membre droit de l'équation (11), laquelle se présente après les deux substitutions sous la forme

$$\pm \frac{n}{N_0} = \frac{1}{\left\{m_1 + a_1 + \frac{b_1}{(p_1 + c_1)^2}\right\}^2} - \frac{1}{\left\{m_2 + a_2 + \frac{b_2}{(p_2 + c_2)^2}\right\}^2}, \dots \quad (12)$$

où le signe du membre gauche doit être choisi de manière à rendre n positif. Au lieu de μ_2 nous obtenons alors une infinité de valeurs, en substituant à p_2 un nombre entier quelconque. Nous examinerons de plus près les propriétés des raies et des séries qui correspondent à ces constantes nouvelles.

Soit $m_1 = p_1 = 1$; le premier terme du membre droit, multiplié par N_0 , donne l'asymptote de la première série du groupe. En faisant varier m_2 , nous aurons tous les termes de cette série, p_2 étant constant. A une autre valeur entière de p_2 correspond une autre série qui a la même asymptote que la précédente. Nous avons déjà trouvé (voir chap. IV, n:o 26) que les séries primaires et secondaires sont liées les unes aux autres par cette propriété. Posons ensuite $p_1 = 2$. Nous passerons à la deuxième série

du groupe, mais rien ne sera changé au second terme du membre droit de l'équation. Les séries qui correspondent aux différentes valeurs de p_2 se suivent de la même manière que dans le cas précédent; les différences des nombres d'ondes dans chaque terme sont les mêmes qu'auparavant. Voyons si cette qualité appartient aussi aux séries primaires et secondaires. Les matériaux dont nous pouvons faire usage pour trancher cette question sont très limités. Il n'y a que trois triplets, les deux premiers composants desquels possèdent des raies secondaires, savoir $Ca[D, 2]$, $Cd[D, 2]$ et $Hg[D, 2]$. Voici les nombres d'ondes et les différences en question de ces raies:

	Ca	Cd	Hg
D_1''	22451,7	27705,5	27364,3
ν	6,0	18,1	63,5
D_1'	22445,7	27687,4	27300,8
D_2''	22550,5	28858,2	32005,1
ν	4,1	12,3	60,3
D_2'	22546,4	28845,9	31944,8

On voit que les valeurs de ν du premier terme sont dans les trois cas un peu plus grandes que celles du second. Mais les nombres de Ca et de Cd sont trop petits pour être décisifs. Chez Hg les différences sont d'une grandeur suffisante pour permettre de faire abstraction des erreurs d'observation, et il faut les considérer comme égales. Rien ne nous empêche de supposer que les différences des valeurs de ν chez Ca et Cd tiennent à l'incertitude des mesures, d'où il résulte que nous pouvons, en faisant varier p_2 , représenter par notre équation (12) les séries secondaires aussi bien que les séries primaires. S'il se montrait par des mesures plus précises que notre supposition ne fût pas exacte, il faudrait conclure que la forme de l'équation n'est pas bien choisie, mais il sera dans tous les cas très probable que le rapport des deux espèces de séries peut être rendu par une formule analogue à l'équ. (12).

72. Application de l'équation générale au groupe nébuleux de Hg . Pour illustrer notre équation, j'ai calculé les valeurs des constantes a , b , c du groupe nébuleux de Hg , en me servant des nombres déjà obtenus dans le n:o 60, chap. IX. On y trouve

$$\begin{array}{ccc} \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 \\ 0,6505 & 0,5630 & 0,5332 \end{array}$$

J'ai donné à la constante c_1 la valeur 1 et j'ai calculé les constantes a_1 et b_1 d'après la méthode des moindres carrés. La formule de μ devient donc

$$\mu = 0,4938 + \frac{0,6266}{(p_1 + 1)^2}$$

qui donne les valeurs

p_1	1	2	3
μ	0,6505	0,5634	0,5330

Pour notre but l'approximation est parfaitement suffisante.

De plus, on a (voir le n:o 60) $\delta' = 0,9080$. J'ai supposé que les séries secondaires aient des asymptotes qui leur sont communes avec les séries primaires et que la vraie valeur de la différence ν des deux séries dans le terme $[D, 2]$ soit la moyenne 61,9 des nombres (63,5 et 60,3) cités dans le numéro précédent. De cette manière on trouve la valeur

$$\delta'' = 0,9170.$$

Ensuite j'ai donné à la constante c_2 , de même qu'à c_1 , la valeur 1, et j'ai obtenu la formule

$$\delta = 0,9008 + \frac{0,0648}{(p_2 + 1)^2},$$

où $p_2 = 1$ correspond à la série secondaire, $p_2 = 2$ à la série primaire.

Par la substitution des valeurs numériques que nous avons trouvées, l'équ. (12) devient

$$\pm \frac{n}{109721,6} = \frac{1}{\left\{m_1 + 0,4938 + \frac{0,6266}{(p_1 + 1)^2}\right\}^2} - \frac{1}{\left\{m_2 + 0,9008 + \frac{0,0648}{(p_2 + 1)^2}\right\}^2}. \quad \dots \quad (13)$$

La constante m_1 a la valeur 1 dans tout le groupe nébuleux que nous connaissons, mais j'ai déjà remarqué (n:o 25) qu'on peut supposer l'existence de plusieurs groupes de chaque espèce, lesquels correspondent à des valeurs plus grandes de m_1 . En donnant à p_1 les valeurs 1, 2, 3 on obtient successivement la première, la deuxième et la troisième série nébuleuse. Pour $p_2 = 1$ l'équation représente les séries secondaires (les plus fortes), pour $p_2 = 2$ les séries primaires; les valeurs 2, 3, 4 de m_2 correspondent aux trois termes qui sont seuls connus dans les séries différentes. L'équation rend donc le groupe nébuleux d'une manière complète avec le même degré d'approximation que les équations du chap. IX. Il paraît digne d'attention que la somme des constantes a et b dans chaque terme ne diffère guère de la valeur 1. En supposant qu'on ait, dans la formule vraie, $a_1 + b_1 = a_2 + b_2 = 1$, l'équation serait satisfaite par le système de valeurs

$$n = m_1 = m_2 = p_1 = p_2 = 0.$$

Pour $m_1 = 1$, $p_1 = p_2 = 0$ tous les spectres se transformeraient dans le spectre de l'hydrogène. Bien que notre formule ne soit pas exacte, ces qualités lui sont, peut-être, communes avec la fonction véritable.

73. Système de vibrations d'un spectre linéaire. Maintenant il est facile de proposer une équation encore plus générale qui renferme aussi les séries étroites et, par conséquent, les séries principales. Il suffit pour cela de varier la constante α_2 de l'équation (12) d'après la même méthode que nous avons déjà appliquée à la constante μ_2 de l'équ. (11). Car le groupe étroit ne se distingue du groupe nébuleux que par les valeurs différentes des constantes δ et σ (valeurs de μ du deuxième terme), les asymptotes des séries correspondantes coïncidant entre elles (voir le n:o 23, chap. IV). En comparant les termes du même numéro d'ordre dans les séries nébuleuses et les séries étroites correspondantes, nous avons vu que l'intensité des raies nébuleuses est toujours plus grande que celle des raies étroites. Nous trouvons de plus que les valeurs de δ sont plus grandes que les valeurs de σ chez tous les éléments examinés, à l'exception de *Rb* et *Cs*, dont cependant les séries étroites ne sont qu'hypothétiques (voir chap. VI, n:os 44 et 45). La supposition qu'une raie nébuleuse et la raie étroite correspondante (par exemple *Hg* [D_1 , 3] et *Hg* [S_1 , 3]) forment les deux premiers termes d'une nouvelle espèce de séries ou de raies composées, ne rencontre donc point de contradictions par des données expérimentales sûres. Je pourrais aussi alléguer des raisons assez fortes pour l'opinion que les raies intenses qu'on trouve chez les éléments diatomiques et triatomiques peuvent être comprises dans la même formule en variant les valeurs de m_2 et de α_1 , d'après les principes que nous avons suivis plus haut. Cependant je me contente d'avoir indiqué les rapports qui unissent entre elles toutes les raies d'un spectre linéaire. Il reste en premier lieu de trouver la forme exacte de la fonction des séries et je ne doute point d'y parvenir, dès que j'aurai des mesures suffisamment exactes. A présent, s'il n'est pas impossible de trouver cette fonction, je crois du moins que l'on serait hors d'état, après l'avoir trouvée, d'en prouver l'exactitude.

Ce que nous avons atteint par les réflexions des derniers n:os, c'est une vue générale du système des vibrations qui forme un spectre linéaire. Les formules, bien qu'elles ne soient qu'approximatives, donnent une idée complète des raies qui existent, et l'uniformité dans l'arrangement des groupes, des séries, des raies doubles et triples et des raies secondaires et primaires offre un appui puissant aux hypothèses que nous avons proposées. Je suis convaincu que l'on parviendra à exprimer par une même formule non seulement toutes les raies d'un spectre spécial, mais aussi les spectres complets de tous les éléments, sans avoir recours à d'autres moyens que l'introduction de nombres entiers différents.

74. La place de l'hydrogène dans le système des spectres. Ce n'est qu'en passant et pour obtenir la valeur de la constante N_0 que j'ai appelé l'attention sur le spectre de l'hydrogène. Mais la position unique qu'occupe cet élément m'oblige à m'y arrêter un moment.

Le spectre linéaire élémentaire de l'hydrogène se distingue des spectres de tous les autres éléments connus par sa simplicité exceptionnelle. Il n'y a dans ce spectre ni groupes différents, ni raies doubles ou triples, ni raies secondaires et primaires. On n'y a trouvé qu'une seule série simple, et cette série peut être rendue par la formule de M. BALMER, laquelle est aussi plus simple que les équations de toutes les autres séries connues. En l'exprimant de la manière que nous avons choisie, elle obtient la forme

$$\frac{n}{109721,6} = \frac{1}{(l+1)^2} - \frac{1}{(m+1)^2},$$

c'est-à-dire qu'il n'y a d'autres constantes que N_0 et l'unité. D'après ce que j'ai fait remarquer dans le n:o 72, c'est la forme que prendraient tous les spectres pour $m_1 = 1$, $p_1 = p_2 = 0$, si notre hypothèse, $a_1 + b_1 = a_2 + b_2 = 0$, était exacte. Cette propriété confirmerait sans doute l'hypothèse que les éléments soient composés et que l'hydrogène forme la matière dont ils sont bâtis en premier lieu. L'observation que l'atomicité est paire ou impaire, en même temps que la partie entière des poids atomiques¹, s'accorde aussi très bien avec le rôle que semble jouer l'atomicité pour les raies doubles et triples.

CHAPITRE XII.

Propriétés périodiques des spectres.

75. Remarques préliminaires sur les constantes des spectres. Depuis que M. MENDELEEFF par le système périodique attira le premier l'attention sur la régularité remarquable par laquelle les éléments divers sont liés entre eux, il a été démontré successivement que la plupart des propriétés physiques et chimiques des éléments sont des fonctions périodiques du poids atomique. Si cela n'a pu se faire quant aux spectres des éléments, ce n'est que parce qu'il nous a manqué jusqu'ici de correspondances sûres dans ce domaine, car on ne peut douter, d'après l'analogie des autres propriétés, que les spectres ne varient périodiquement avec le poids atomique. Il est vrai que M. DITTE et MM. TROOST et HAUTEFEUILLE² ont cherché à prouver qu'il y a dans le spectre visible de chaque élément des groupes de raies dont les places changent périodiquement, mais cet essai a été trop vague pour servir de preuve d'une périodicité régulière. Les matériaux que nous avons obtenus par nos recherches ne s'étendent encore qu'aux trois premiers groupes des éléments dans le système naturel. Mais comme les constantes dont nous ferons usage sont calculées pour des éléments dans toutes les périodes connues, il nous sera toujours possible de démontrer la périodicité en question quant aux trois groupes que nous avons examinés. On pourrait faire la remarque que nos constantes ont été trouvées par le calcul des séries d'après une formule qui n'est qu'approximative, mais cette objection, qui du reste n'a pas de conséquence, ne s'applique nullement, comme on le voit, aux constantes ν et n_0 , les valeurs desquelles sont parfaitement indépendantes de la forme de l'équation des séries. En effet, la première constante ν n'est que la différence constante entre les nombres d'ondes des composants des doubles, la dernière n_0 est la limite à laquelle tend le nombre d'ondes des raies d'une série, quand le numéro d'ordre des termes croît indéfiniment, et elle con-

¹ RYDBERG, Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl., Band 11. N:o 13. 1886.

² C. R., 73, pag. 622—624, 738—742 et 620—622. 1871.

serve cette signification de quelque façon que varie la forme de la fonction. Les valeurs de ces constantes aussi n'auront à subir que des corrections assez faibles, de sorte qu'on pourra les considérer comme connues avec un degré d'exactitude qui suffit pour les recherches présentes. Il ne semble pas non plus qu'il puisse régner d'incertitude sur la correspondance réelle des constantes en question chez les éléments différents, parce que les deux groupes de raies (nébuleuses et étroites) auxquels elles appartiennent du moins jusqu'ici sont les seuls de leur genre qu'on connaisse dans les parties examinées du spectre.

Tout en attachant, par les raisons déjà données, le plus d'importance à ces deux constantes, je ne puis m'empêcher de faire la remarque que les autres constantes (μ) donnent également un moyen parfaitement applicable de démontrer la périodicité des spectres. Car quelle que soit la forme de la véritable fonction (F) des séries, il est nécessaire que notre constante μ soit fonction des constantes qui entrent dans la fonction F . Si ces constantes sont des fonctions périodiques du poids atomique, il résulte que la constante μ le devient aussi et vice versa. Il faut ajouter que non seulement les constantes trouvées, mais chaque raie spéciale dont on connaît la place dans le système de vibrations peut être employée pour prouver la périodicité des spectres. Nous avons donc des matériaux incomparablement plus riches pour étudier les fonctions périodiques dans ce domaine que nous n'en possédons dans aucun autre.

76. **La constante ν .** En étudiant la périodicité de la constante ν , il s'agit en premier lieu de déterminer laquelle des constantes ν_1 et ν_2 chez les éléments diatomiques correspond à la constante ν chez les éléments monoatomiques et triatomiques. J'ai déjà dans le chapitre précédent (n:o 70) répondu à cette question, quand j'ai établi l'hypothèse que les doublets et les triplets ne sont que les premières parties de séries dans lesquelles l'intensité des termes diminue à mesure que le numéro d'ordre augmente. Ce sont donc les séries que j'ai désignées par le même numéro d'ordre qui se correspondent dans les familles différentes; la troisième série des éléments diatomiques n'a pas de correspondance chez les autres, de manière que nous n'avons à considérer dans cette famille que la constante ν_1 qui occupe la même position que ν chez les deux autres familles. Sous cette supposition on trouve que les constantes des éléments diatomiques sont toujours intermédiaires entre celles des éléments monoatomiques et triatomiques correspondants. Nous verrons que cette règle s'applique également à toutes les constantes connues et qu'on trouve toujours la même forme des courbes périodiques. C'est cette simplicité de tout le système qui me paraît donner le plus puissant appui à notre hypothèse sur la correspondance des composants spéciaux.

Nous avons donné dans les chapitres VI—X les moyennes de ν des éléments différents avec les valeurs spéciales dont elles sont déduites. Je les résume ci-dessous avec le poids atomique P et les valeurs de $\frac{10^3 \cdot \nu}{P^2}$. Ces derniers nombres sont plus propres à être rendus graphiquement parce qu'ils se tiennent entre des limites assez étroites dans les familles différentes. Ils sont représentés en fonction du poids atomique sur la planche IV, fig. 6. Chez les familles diatomiques j'ai placé les valeurs de ν_0 des doublets forts (voir chap. VIII et IX) à la gauche des valeurs de ν_1 et les valeurs de ν_2 à la droite pour

avoir toutes ces constantes réunies à une même place. Au lieu de la moyenne 14,6 de Na j'ai introduit le nombre 17,2 qu'ont trouvé MM. KAYSER et RUNGE et qui s'accorde très bien avec le nombre 17,46 que nous avons donné (pag. 15) comme moyenne des déterminations les plus exactes. Les valeurs de ν chez Be et B sont très incertaines (voir les n:os 51, 52 et 61, 62), de même que la valeur de ν_0 chez Hg . Quant à Li on n'a pas vu de raies doubles, mais d'après l'analogie des autres spectres j'ai interpolé la valeur $\nu = 0,7$ qui se trouve dans la table.

Table des valeurs de ν et de $\frac{10^3 \cdot \nu}{P^2}$.

Atomicité	I	II	III
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$Li = 7,01$ $(0,7)$ $(13,7)$	$Be = 9,08$ $3,1$ $37,6$	$B = 10,9$ $10,5$ $88,4$
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$Na = 22,995$ $17,2$ $32,5$	$Mg = 24,3$ $92,9$ $41,4$ $20,6$ $70,1$	$Al = 27,04$ $109,6$ $149,9$
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$K = 39,03$ $56,3$ $37,0$	$Ca = 39,91$ $222,2$ $103,2$ $51,4$ $64,8$	—
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$Cu = 63,18$ $243,0$ $60,9$	$Zn = 65,2$ $876,5$ $388,4$ $187,4$ $91,4$	$Ga = 69,9$ $823,6$ $168,6$
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$Rb = 85,2$ $236,0$ $32,5$	$Sr = 87,3$ $805,1$ — — —	—
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$Ag = 107,66$ $917,2$ $79,1$	$Cd = 111,7$ $2489,4$ $1172,5$ $542,1$ $94,0$	$In = 113,4$ $2212,4$ $172,0$
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$Cs = 132,7$ $565,6$ $32,1$	$Ba = 136,86$ $1691,7$ — — —	—
$\frac{\nu}{10^3 \nu}$	$Au = 196,8$ $3814,9$ $98,5$	$Hg = 199,8$ $9802,5$ $4637,3$ $1766,0$ $116,2$	$Tl = 203,7$ $7784,2$ $187,6$

En regardant la table et la planche nous voyons d'abord que

les valeurs de ν augmentent dans les familles spéciales avec l'accroissement du poids atomique.

Comme nous avons examiné dans les premières familles tous les éléments connus, nous pouvons considérer cette règle comme suffisamment fondée. En comparant dans la famille de *Ca* les valeurs de ν_0 nous trouvons aussi la même loi.

Les valeurs de $\frac{10^3\nu}{P^2}$ des familles spéciales sont à peu près du même ordre de grandeur. Dans la famille des métaux monoatomiques légers la fonction en question semble atteindre un maximum chez *K*. De même, à en juger par les valeurs de $\frac{10^3\nu_0}{P^2}$, dans la famille des métaux diatomiques légers le maximum est atteint chez *Mg*. Dans les familles des métaux pesants on trouve au contraire un accroissement considérable des valeurs de $\frac{10^3\nu}{P^2}$. Comme cette fonction dans les familles examinées augmente dans 10 cas et ne diminue que dans 5 cas (*K* — *Rb*, *Rb* — *Cs*; *Mg* — *Ca*, *Ca* — *Sr*, *Sr* — *Ba*; les deux derniers sont hypothétiques), quand on avance d'un élément à l'élément suivant, j'ai enoncé (Zeitschr. phys. Chemie, 5, pag. 227—232) la règle que les valeurs de ν augmentent un peu plus vite¹ que les carrés des poids atomiques. Mais il semble plus convenable de se contenter des faits établis plus haut qui ressortent de la table, car il ne paraît pas y avoir de règles de ce genre qui lient entre elles les propriétés des éléments de la même famille. Du reste les réflexions du n:o 70 rendent très probable que les valeurs de ν sont des fonctions assez compliquées du poids atomique. Mais, faute de connaissance de valeurs sûres d'autres constantes plus rationnelles, il a fallu nous en servir pour montrer la périodicité.

Dans les premières familles du système naturel les valeurs de ν et de $\frac{10^3\nu}{P^2}$ augmentent avec l'accroissement de l'atomicité.

Nous voyons que cette règle n'a pas d'exception pour les éléments examinés. Il résulte de là que les valeurs des deux constantes se suivent dans chaque période de la même manière ou qu'elles sont des fonctions périodiques du poids atomique. Dans les parties que nous connaissons la courbe de la planche va en s'élevant deux fois dans chacune des grandes périodes du système. Comme il n'y a pas de raison de douter que la fonction ne soit toujours finie, elle doit aussi descendre deux fois dans chaque période. Donc il faut qu'il y ait deux maxima et deux minima. Probablement la courbe de $\frac{10^3\nu}{P^2}$ a des minima dans les familles VII et VIII ou peut-être dans la famille I. Les recherches présentes ne permettent pas de décider où sont situés les deux maxima dont nous venons de parler, mais elles suffisent à montrer qu'il y a ici comme dans toutes les courbes périodiques² des périodes plus petites dont la longueur n'est que la moitié des autres. Il

¹ MM. KAYSER et RUNGE, sans avoir étudié que la seule famille des métaux alcalins, ont prétendu que cette règle était fausse (l. c., pag. 57, note).

² RYDBERG, Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl., Band 10. N:o 2. 1885.

paraît certain que la courbe diffère considérablement des formes que nous connaissons jusqu'ici comme appartenant aux propriétés physiques des éléments. Elle ne ressemble qu'à la courbe de n_0 que nous traiterons dans le n:o suivant.

A l'aide des valeurs de $\frac{10^3\nu}{P^2}$ des éléments voisins, j'ai déduit par interpolation la constante ν des groupes étroits et nébuleux de *Ga*, d'après la formule

$$\frac{Ga - Al}{In - Al} = \frac{Zn - Mg}{Cd - Mg},$$

où les signes chimiques des éléments désignent les valeurs de $\frac{10^3\nu}{P^2}$ correspondantes. J'ai trouvé de cette manière $\nu = 831,6$, qui s'accorde très bien avec la moyenne des valeurs observées $\nu = 823,6$.

Nous avons déjà montré (n:o 10, pag. 23) que les valeurs de ν_1 des éléments diatomiques sont environ deux fois plus grandes que celles de ν_2 . Un coup d'œil sur les nombres de la table nous montre que la même relation existe entre les valeurs de ν_0 et de ν_1 . Voici les rapports des deux constantes:

	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Hg</i>
$\frac{\nu_0}{\nu_1}$	2,24	2,16	2,23	2,12	2,11

En admettant la même relation chez *Sr* et *Ba*, on obtient comme valeurs probables de ν_1 resp. 380 et 800 env., mais, d'après ce que j'ai déjà dit, je n'ai pas réussi à ordonner les spectres de ces éléments. Je ne connais donc pas si les valeurs sont exactes.

Il y a encore une espèce de valeurs de ν lesquelles semblent varier périodiquement de même que les autres. Ce sont les différences des nombres d'ondes des raies primaires et secondaires. Des nombres connus je donnerai ici seulement ceux qui se correspondent, ils appartiennent tous aux raies doubles [D_1 , 2] des éléments à poids atomique élevé. On retrouve les nombres d'ondes des composants dans les chapitres précédents.

	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>
ν	20,1	18,1	21,6
	<i>Au</i>	<i>Hg</i>	<i>Tl</i>
ν	76,0 ¹	63,5	84,6

En outre on a chez *Ca* la valeur correspondante $\nu = 6,0$. Il paraît y avoir un rapport intime entre ces nombres et les valeurs correspondantes de ν et ν_1 des doubles et des triplets. En divisant dans les trois familles ces derniers nombres par 2 . 23,83, 3 . 23,83 et 4 . 23,83 resp., on retrouve à peu près les différences données ci-dessus.

¹ Pag. 99, la différence 24,0 a été donnée par erreur au lieu de ce nombre.

77. **La constante n_0 .** De même qu'à l'examen de la constante ν nous avons d'abord à considérer lesquelles des valeurs de n_0 se correspondent chez les éléments différents. Il résulte de ce que nous avons dit dans le n:o précédent que les séries du même numéro d'ordre sont analogues, de manière que les valeurs de n_1 , par exemple, se correspondent entre elles dans les trois familles examinées. Pour rendre graphiquement la périodicité de n_0 , j'ai choisi l'asymptote n_1 des séries les plus fortes de chaque groupe. C'est un choix peu rationnel, mais dicté par les circonstances. La remarque que la constante ν est sans doute une fonction très compliquée du poids atomique, s'applique également à la constante n_1 .

Quant aux valeurs numériques, je les ai tirées en général des groupes nébuleux, parce qu'on trouve ici l'accord le plus parfait entre le calcul et les observations. Je me contente de les rendre par trois chiffres déterminés, sous la forme $10^{-3} \cdot n_1$. Avec l'échelle de notre planche les positions des points ne seront pas altérées d'une manière sensible par les corrections que devront subir peut-être les valeurs de n_1 , quand on les aura calculées d'après une formule exacte.

Voici les valeurs dont nous ferons usage:

Table des valeurs de $10^{-3} \cdot n_1$.

I	II	III
H = 1 27,4		
Li = 7,01 28,6	Be = 9,08 44,9	B = 10,9 54,1
Na = 22,995 24,5	Mg = 24,3 39,8	Al = 27,04 48,2
K = 39,03 22,0	Ca = 39,91 34,0	—
—	Zn = 65,2 42,9	Ga = 69,9 (47,4)
Rb = 85,2 20,9	—	—
Ag = 107,66 30,7	Cd = 111,7 40,8	In = 113,4 44,4
Cs = 132,7 19,7	—	—
—	Hg = 199,8 40,3	Tl = 203,7 41,5

Autant que nous pouvons juger par les parties connues, la courbe ressemble beaucoup à celle de $\frac{10^3 \nu}{P^2}$. Seulement

dans chaque famille la valeur de n_1 diminue avec l'accroissement du poids atomique.

La variation avec l'atomicité est la même que chez ν dans les familles que nous avons étudiées. La périodicité doit donc être du même genre dans les deux fonctions, et je renvoie pour les détails au n:o précédent.

J'ai construit aussi les courbes des constantes δ et σ qui suivent à peu près la même marche que celles de ν et n_0 . Mais pour des raisons déjà mentionnées, je ne crois pas nécessaire de m'y arrêter.

78. **Relations des constantes μ .** La formule dont nous avons fait usage ne rendant pas la relation exacte entre les raies d'une série, on comprend que la constante μ , qui appartient expressément à notre équation, doit être une fonction assez compliquée des constantes qui entrent dans la véritable formule. Cela donné, ce n'est pas la peine de chercher des relations simples exactes p. ex. entre les valeurs de μ , δ et σ , des séries nébuleuses et des séries étroites. Cependant comme la fonction des séries doit toujours avoir la forme $F(m + \mu)$, il est possible que nous puissions trouver des rapports approximatifs entre nos valeurs de μ , lesquels sont analogues à ceux qui existent entre les valeurs exactes. Outre cela il y a une autre raison plus pratique qui appelle l'attention sur des relations de ce genre, car elles nous donnent jusqu'ici le seul moyen d'obtenir une idée approximée des spectres qui n'ont pas été déterminés expérimentalement.

Dans le chap. X j'ai déjà donné les constantes des groupes nébuleux et étroits de Ga , lesquelles j'ai interpolées à l'aide de relations du genre en question, et nous avons vu que les formules calculées rendent le doublet connu de Ga avec une approximation assez considérable. C'est pourquoi j'ai jugé convenable de rendre compte de la méthode que j'ai suivie. Je commencerai par donner les sommes et les différences des constantes μ qui ont servi au calcul. Elles ont été quatre, savoir $\delta + \sigma$, $\delta - \sigma$, $\mu_1 - \sigma$ et $\delta - \mu_1$. Des éléments traités dans ce qui précède j'ai supprimé les deux Ag et Ca qui sont seuls examinés chacun dans son groupe. Chaque colonne de la table contient une famille spéciale d'éléments, mais les trois derniers éléments de la première colonne ne correspondent pas à ceux des colonnes II et III. Sur les nombres marqués par un * voir les chapitres précédents.

Sommes et différences des constantes μ .

Désignations	I	II	III
	Li	Be	B
$\delta + \sigma$	1,5925	1,1101*	0,8902*
$\delta - \sigma$	0,4023	0,7071*	0,7066*
$\mu_1 - \sigma$	0,3636	0,3624*	0,3338*
$\delta - \mu_1$	0,0387	0,3447	0,3738

Désignations	I	II	III
	Na	Mg	Al
$\delta + \sigma$	1,6332	1,1378	0,8777
$\delta - \sigma$	0,3442	0,5180	0,5107
$\mu_1 - \sigma$	0,4725	0,3509	0,3246
$\delta - \mu_1$	-0,1283	0,1671	0,1861
	K	Zn	Ga
$\delta + \sigma$	1,5825	1,1236	(0,9925)
$\delta - \sigma$	0,0305	0,6838	(0,6729)
$\mu_1 - \sigma$	0,4581	0,3791	(0,3618)
$\delta - \mu_1$	-0,4276	0,3047	(0,3111)
	Rb	Cd	In
$\delta + \sigma$	1,5575*	1,1683	1,0430
$\delta - \sigma$	-0,1773*	0,6233	0,6190
$\mu_1 - \sigma$	0,4256*	0,3679	0,3605
$\delta - \mu_1$	-0,6029	0,2554	0,2585
	Cs	Hg	Tl
$\delta + \sigma$	1,4497*	1,1394	1,0784
$\delta - \sigma$	-0,4005*	0,6766	0,7000
$\mu_1 - \sigma$	0,4364*	0,4191	0,4371
$\delta - \mu_1$	-0,8369	0,2575	0,2629

En regardant les nombres de la table on trouve les relations suivantes:

I. *La somme $\delta + \sigma$ a approximativement la même valeur chez les éléments différents de la même famille naturelle.*

Dans la famille des métaux alcalins il y a un maximum (1,63) pour *Na*; ensuite la valeur diminue jusqu'à 1,45 chez *Cs*. Chez les éléments diatomiques la somme $\delta + \sigma$ peut être considérée comme constante, environ 1,14; chez les éléments triatomiques la marche des valeurs est opposée à celle que suivent les éléments monoatomiques, car la somme a chez *Al* un minimum (0,88) et monte ensuite jusqu'à 1,08 chez *Tl*.

II. *La différence $\delta - \sigma$ possède approximativement la même valeur chez les éléments correspondants des familles II et III.*

Voici les différences entre les deux valeurs de $\delta - \sigma$ des éléments en question:

<i>Be — B</i>	+ 0,0005
<i>Mg — Al</i>	+ 0,0073
<i>Cd — In</i>	+ 0,0043
<i>Hg — Tl</i>	- 0,0234.

III. *Les valeurs de la différence $\mu_1 - \sigma$ de tous les éléments examinés tombent entre les limites 0,32 et 0,48.*

Surtout les différences des valeurs de $\mu_1 - \sigma$ des éléments correspondants sont faibles dans les familles II et III. Voici les nombres:

<i>Be — B</i>	+ 0,0296
<i>Mg — Al</i>	+ 0,0263
<i>Cd — In</i>	+ 0,0074
<i>Hg — Tl</i>	- 0,0180.

IV. *La différence $\delta - \mu_1$ a des valeurs très rapprochées chez les éléments correspondants des familles II et III.*

On trouve les différences suivantes entre les valeurs de $\delta - \mu_1$ en question:

<i>Be — B</i>	- 0,0291
<i>Mg — Al</i>	- 0,0190
<i>Cd — In</i>	- 0,0031
<i>Hg — Tl</i>	- 0,0054.

Cette relation est la conséquence de II et III, car on a $\delta - \sigma - (\mu_1 - \sigma) = \delta - \mu_1$. A l'interpolation ces trois rapports peuvent servir à se contrôler mutuellement.

Les sommes et les différences qui restent sont moins applicables à notre but que celles que nous avons examinées ci-dessus.

79. **Interpolation des constantes des séries de Ga.** D'après le n:o précédent nous avons, entre les trois valeurs de μ qui sont indispensables au calcul des séries de *Ga*, quatre relations approximatives, dont cependant trois seulement sont indépendantes. Des valeurs connues des sommes et des différences en question qui appartiennent aux éléments triatomiques examinés, j'ai déduit par une interpolation graphique les nombres correspondants de *Ga*. Les poids atomiques déjà cités des éléments ont servi d'abscisses et les valeurs des quatre sommes et différences ont donné les ordonnées.

De cette manière j'ai trouvé, à l'aide des valeurs correspondantes de *Al*, *In* et *Tl*, pour *Ga*

$$\delta + \sigma = 0,9925. \quad (1)$$

Ensuite j'ai pris pour ordonnées les différences des valeurs correspondantes de $\delta - \sigma$ des familles II et III (n:o 78, II). De ces valeurs j'ai obtenu pour *Zn — Ga* le nombre + 0,0106, d'où

$$\delta - \sigma = 0,6732. \quad (2)$$

Les différences des valeurs de $\mu_1 - \sigma$ de *Al*, *In* et *Tl* (n:o 78, III) donnent

$$Zn - Ga = 0,0175$$

et

$$\mu_1 - \sigma = 0,3616. \quad (3)$$

Également les quatre différences connues (n:o 78, IV) entre les valeurs correspondantes de $\delta - \mu_1$ des familles II et III conduisent au nombre $Ga - Zn = + 0,0062$, qui donne pour *Ga*

$$\delta - \mu_1 = 0,3109. \quad (4)$$

De ces quatre équations (1 — 4) on obtient les valeurs les plus probables

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 0,5216, \\ \delta &= 0,8327, \\ \sigma &= 0,1598. \end{aligned}$$

Donc

$$n_1 = \frac{109721,6}{(1 + \mu_1)^2} = 47390,5$$

et, en ajoutant la valeur de $\nu = 831,6$ que nous avons calculée dans le n:o 76,

$$n_2 = 48222,1.$$

De ce nombre on déduit enfin

$$\mu_2 = 0,5084.$$

Ces constantes suffisent pour le calcul des séries nébuleuses et étroites de *Ga*.

Table de littérature des déterminations de longueurs d'onde.

	Désignation
ABNEY, Proc. Roy. Soc., 32, pag. 443. 1881	<i>A</i>
BECQUEREL, E., C. R., 99, pag. 374—376. 1884	<i>B</i>
BELL, Sill. Journ., 31, pag. 426—431. 1886	<i>Bl</i>
CIAMICIAN, Wien. Ber., 82, 2, pag. 425—427. 1880. (Déterminations réduites en longueurs d'onde par M. KAYSER, Lehrbuch der Spectralanalyse. Berlin 1883).	<i>Cn</i>
CORNU, Arch. de Genève, (3) 2, pag. 119—126. 1879	<i>C (1)</i>
» Spectre Normal du Soleil. Paris. 1881. (Les longueurs d'onde sont tirées de WATTS, Index of spectra. Manchester. 1889).	<i>C (2)</i>
» C. R., 100, pag. 1181—1188. 1885. (J'ai tiré les longueurs d'onde d'une gravure qui accompagne cette note).	<i>C (3)</i>
DESLANDRES, C. R., 106, pag. 739. 1888	<i>D</i>
DIETRICH, Wied. Ann., 12, pag. 519—526. 1881. <i>Voir</i> ce mémoire pag. 70, où cette citation doit être introduite au lieu de SCHÖNN, Wied. Ann., 10, pag. 143—148. 1880.	<i>Hl (1)</i>
HARTLEY, Journ. Chem. Soc., 43, pag. 316—319. 1883	<i>Hl (2)</i>
» Proc. Roy. Soc., 35, pag. 301. 1883.	<i>HA</i>
HARTLEY et ADENEY, Phil. Trans. Lond., 175, pag. 63—137. 1884	<i>H</i>
HUGGINS, Phil. Trans. Lond., 154, pag. 139—160. 1864. (Déterminations réduites en longueurs d'onde par M. WATTS)	<i>K</i>
KIRCHHOFF, Untersuchungen über das Sonnenspektrum etc. Berlin 1861. (Réduites en longueurs d'onde par M. WATTS)	<i>Lq</i>
LECOQ DE BOISBAUDRAN, Spectres lumineux. Paris. 1874	<i>LD (1)</i>
LIVEING et DEWAR, Proc. Roy. Soc., 29, pag. 402—406. 1879	<i>LD (2)</i>
» » » 29, » 398—402. 1879	<i>LD (3)</i>
» » » 30, » 93—99. 1880	<i>LD (4)</i>
» » » 32, » 189—203. 1881	<i>LD (5)</i>
LOCKYER, Proc. Roy. Soc., 27, pag. 279—284. 1878	<i>Lr</i>
MASCART, Ann. de l'École Norm., (3) 4, pag. 7—31. 1866. (Les nombres que j'ai cités sont tirés de WATTS, 1. c.)	<i>M</i>
MÜLLER et KEMPF, Publ. des Astrophys. Obs. zu Potsdam, 5. 1886	<i>MK</i>
ROWLAND, Johns Hopkins Univ. Circ., 8, No. 73, pag. 78. 1889	<i>R</i>
THALEN, Acta Soc. Scient. Upsal., (3) 6. 1868	<i>Th</i>
VOGEL, Publ. des Astrophys. Obs. zu Potsdam, 5. 1886	<i>V</i>
ÅNGSTRÖM, Recherches sur le spectre solaire. Upsal. 1868	<i>Å</i>

Description des planches.

Fig. 1, qui a été placée sur la planche II, se réfère au n:o 15, pag. 38.

Les figures 2, 3, 4 des planches I, II et III représentent les séries des trois familles les plus complètement connues. Pour abscisses j'ai pris les numéros d'ordre (m) des termes, pour ordonnées les nombres d'ondes (n) des raies.

Les courbes qui correspondent aux séries principales sont tracées en lignes continues; celles des séries nébuleuses sont pointées à traits pleins, celles des séries étroites à traits déliés.

La première série d'un groupe est représentée par des traits longs, la deuxième par des traits plus petits de moitié et la troisième (pl. II) par des traits encore plus courts. Lorsque deux séries sont trop rapprochées pour être tracées séparées, je les ai rendues par la même désignation que la première série du groupe.

L'échelle est la même sur les trois planches. Toutes les courbes ont été tirées à l'aide du même calibre. Les différences dans la forme, s'il y en a, ne se font pas sentir avec l'échelle que nous avons employée. Par une seule translation, sans rotation, on peut faire coïncider chaque courbe avec une autre quelconque. Si les courbes appartiennent au même groupe du même spectre, la translation doit être parallèle à l'axe des n ; si elles entrent dans des groupes différents et qu'elles aient le même numéro d'ordre dans le groupe, la translation se fait parallèlement à l'axe des m .

En traçant les parties hypothétiques des courbes, je ne m'en suis pas tenu strictement aux formules calculées. A l'aide des lois trouvées dans le chap. IV et en ayant égard à la marche régulière des différences entre le calcul et les observations, j'ai appliqué des faibles corrections aux parties extrêmes surtout des séries étroites. Les séries plus ou moins hypothétiques ne se trouvent point représentées.

Sur la planche I, qui rend les séries des métaux alcalins, l'échelle n'a pas permis de séparer les deux séries du groupe principal ou les séries de Na et K dans les groupes nébuleux et étroits. Pour les groupes principaux de Rb et Cs , j'ai fait usage des déterminations nouvelles de MM. KAYSER et RUNGE. Ces courbes n'ont pas été calculées, mais elles suivent la même forme que les autres. Les séries étroites de Rb et Cs n'ont pas été insérées dans les planches. D'après le n:o 25 les ordonnées de toutes les séries étroites seraient pour $m = 1$ égales à celles des séries principales correspondantes comptées négatives.

Planche II contient les séries de Zn , Cd et Hg . Les parties entre $m = 1$ et $m = 2$ des séries de Zn qui appartiennent à un même groupe sont rendues par une seule ligne.

Planche III représente les séries des éléments triatomiques. Je n'ai pas donné les séries de B et les séries nébuleuses de Al , lesquelles ne sont pas certaines.

Planche IV, fig. 5, rend une raie composée complète d'après les n:os 70 et 72. C'est le triplet non encore observé $Hg [D, 1]$ qui a servi d'exemple. Toutes les raies qui se trouvent dans la figure s'obtiennent en faisant $m_1 = m_2 = 1$ dans l'équation (13), pag. 138, et en introduisant au lieu de p_1 et p_2 tous les nombres entiers de 1 jusqu'à ∞ . Les valeurs de ces nombres qui correspondent aux raies spéciales sont données dans la figure au-dessous de celles-ci.

Fig. 6 dans la même planche représente les valeurs de $\frac{10^3 \cdot \nu}{P^2}$, comme ordonnées, en fonction du poids atomique comme abscisse, et fig. 7 les valeurs de la constante n_1 de la même manière. Je n'ai pas essayé de remplir les lacunes des courbes.

Table des Matières.

CHAPITRE I.

Introduction.

N:o		Pages
1.	Historique	3
2.	Origine et but de l'ouvrage	8
3.	Plan et disposition de l'ouvrage	10

CHAPITRE II.

Raies doubles.

4.	Définition. Relation des composants	11
5.	Fondements additionnels de la loi des raies doubles	13
6.	Exemples de raies doubles	>
7.	Remarques sur les différences des raies doubles	15
8.	Raies triples	17
9.	Remarques sur les différences des raies triples	20
10.	Conclusions	23
11.	Méthodes de trouver les raies doubles	24

CHAPITRE III.

Séries de raies.

12.	Essais de ranger les raies en séries	27
13.	Étude préliminaire de la forme de fonction des séries	29
14.	Suite des recherches sur la forme de la fonction	34
15.	Les séries des différences des nombres d'ondes	35
16.	Les séries des nombres d'ondes	38
17.	Calcul de la constante N_0	41
18.	Méthode de calculer les séries	42
19.	Construction d'une table d'interpolation	47
20.	Exemple du calcul de l'équation d'une série	51

CHAPITRE IV.

Relations des séries d'un élément.

N. ^o	Pages
21. Séries d'espèces différentes	54
22. Séries doubles et triples	55
23. Rapport des séries étroites avec les séries nébuleuses	56
24. Relation des composants des séries doubles principales	58
25. Relation entre les séries principales et les séries étroites	59
26. Relation entre les séries secondaires et les séries nébuleuses	64
27. Résumé du système des séries	65

CHAPITRE V.

Qualités spécifiques des raies. Désignation des raies et des séries.

28. Intensité	67
29. Intensité relative des raies d'une même série	68
30. Intensité relative des termes correspondants des séries qui appartiennent au même groupe, nébuleux ou étroit	»
31. Intensité relative des raies correspondantes des séries nébuleuses et des séries étroites	69
32. Intensité relative des raies correspondantes des séries principales	»
33. Raies d'intensité maximum	70
34. Largeur et définition des raies	71
35. Longueur des raies	72
36. Renversibilité	»
37. But d'une désignation. Ses conditions	73
38. Numéros d'ordre des raies dans les séries	74
39. Le système de désignation adopté	76

CHAPITRE VI.

Métaux monoatomiques légers.

40. Remarques générales	77
41. Lithium	78
42. Sodium	81
43. Potassium	84
44. Rubidium	88
45. Caesium	90
46. Tables des longueurs d'onde et des constantes	93

CHAPITRE VII.

Métaux monoatomiques pesants.

47. Remarques générales	96
48. Cuivre	»
49. Argent	97
50. Or	99

CHAPITRE VIII.

Métaux diatomiques légers.

N:o		Pages
51.	Remarques générales	100
52.	Beryllium	101
53.	Magnésium	103
54.	Calcium	106
55.	Strontium	110
56.	Barium	»

CHAPITRE IX.

Métaux diatomiques pesants.

57.	Remarques générales	111
58.	Zinc	»
59.	Cadmium	114
60.	Mercure	117

CHAPITRE X.

Éléments triatomiques.

61.	Remarques générales	120
62.	Bore	121
63.	Aluminium	122
64.	Gallium	125
65.	Indium	126
66.	Thallium	129
67.	Remarques sur les spectres des autres familles naturelles	132

CHAPITRE XI.

Formules pour le calcul des séries. Hypothèses sur le système de vibrations des spectres linéaires.

68.	Critique des calculs précédents	133
69.	Comparaison entre la formule de MM. KAYSER et RUNGE et la nôtre	»
70.	Nature des raies doubles et des raies secondaires	135
71.	Formule générale du groupe nébuleux	136
72.	Application de l'équation générale au groupe nébuleux de <i>Hg</i>	137
73.	Système de vibrations d'un spectre linéaire	139
74.	La place de l'hydrogène dans le système des spectres	»

CHAPITRE XII.

Propriétés périodiques des spectres.

75.	Remarques préliminaires sur les constantes des spectres	140
76.	La constante ν	141
77.	La constante n_0	145
78.	Relations des constantes μ	147
79.	Interpolation des constantes des séries de <i>Ga</i>	149
Table de littérature des déterminations de longueurs d'onde		151
Description des planches		152







