

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 8 (1955)
Heft: 3

Artikel: Structure du spectre d'absorption des sels de vanadium trivalent en solution
Autor: Lacroix, Roger
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739858>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 25.06.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Roger Lacroix. — *Structure du spectre d'absorption des sels de vanadium trivalent en solution.*

Le problème que pose l'interprétation du spectre d'absorption des sels de Vanadium V^{+++} en solution est très voisin de celui que nous venons de traiter dans la note précédente.

La configuration de plus basse énergie est $3d^2$, alors que la suivante, $3d 4s$, distante de 100.000 cm^{-1} , n'intervient pas dans le problème. Les niveaux de $3d^2$ sont $^1S ^1D ^1G ^3P ^3F$, le niveau fondamental étant 3F .

La seule différence avec le cas de l'ion Ni^{++} est qu'il ne faut pas inverser le signe de V , puisqu'on a effectivement deux électrons d . Les éléments de la matrice de V changent donc de signe par rapport au cas précédent.

D'autre part, dans ce cas, l'écart entre les niveaux 3P et 3F peut être obtenu à partir de données spectroscopiques [1]. On trouve la valeur $12.920 \text{ cm}^{-1} = C\Delta$.

Les solutions de l'équation séculaire sont:

$$x = 2 (\Gamma_5), \quad 12 (\Gamma_2), \quad \frac{\Delta}{6} - 3 \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2} + 3\right)^2 + 16 (\Gamma_4)}.$$

La position relative des niveaux dans le cas de l'ion $[V(H_2O)_6]^{+++}$ nous est donnée par la figure ci-dessous où

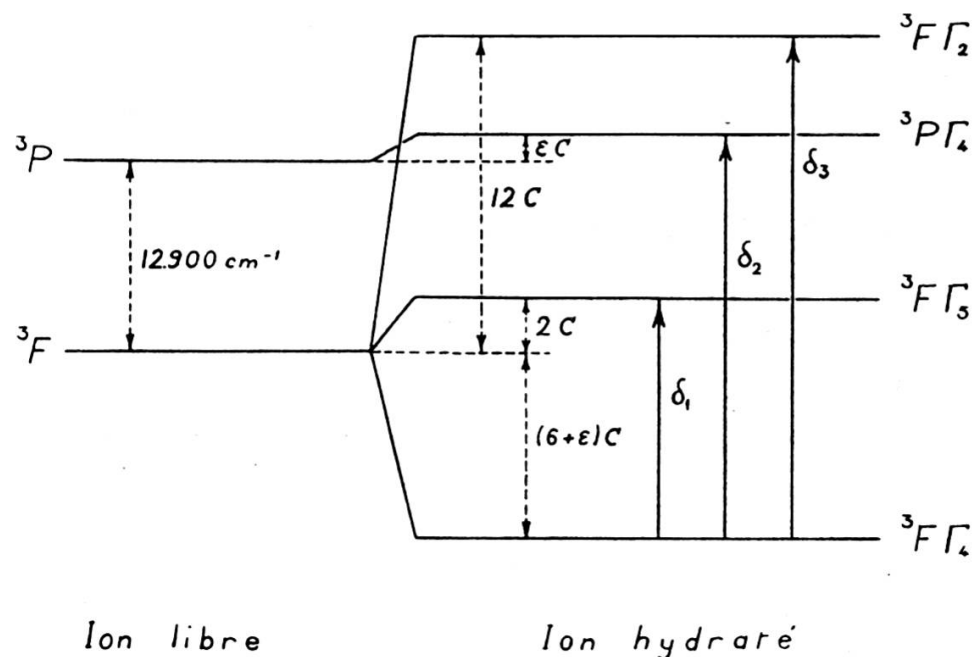


Fig. 2.

$$\epsilon = \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2} + 3\right)^2 + 16} - \left(\frac{\Delta}{2} + 3\right).$$

Le spectre d'absorption de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ a été mesuré par Furman et Garner [2]. Nous allons le comparer avec le résultat de la théorie en posant $C = 1.800$.

	Observé	Calculé
δ_1	17.200	16.400
δ_2	25.000	27.700
δ_3	—	34.400

La troisième raie tombe dans une région d'intense absorption qui la rend inobservable.

Le problème de l'absorption des sels de V^{+++} a déjà été traité par Ilse et Hartmann [3] selon la même méthode, mais sans effectuer le calcul numérique. De plus, ces auteurs, négligeant le niveau ^3P , ont identifié les deux raies observées avec les transitions δ_1 et δ_3 . Une telle interprétation est en complet désaccord avec les valeurs numériques du calcul de perturbation.

La structure que nous proposons est, par contre, en assez bon accord avec l'expérience. La divergence subsistant est peut-être due à un écart éventuel de l'ion considéré par rapport à la symétrie cubique, les sous-niveaux résultants étant confondus dans l'extrême largeur de la bande.

Dans une prochaine note, nous comparerons avec l'expérience les résultats théoriques pour Cr^{+++} et $\text{V}^{++}(3d^3)$ et $\text{Co}^{++}(3d^7)$ qui, bien que nécessitant des fonctions de Slater un peu plus compliquées, conduisent respectivement aux mêmes équations séculaires que Ni^{++} et V^{+++} .

Note ajoutée à la correction :

Nous avons pris connaissance entre temps de l'article de M. L. E. OOGEL, paru dans le numéro de juin du *Journal of chemical Physics*, où le même problème est traité par une méthode quelque peu différente, conduisant du reste au même résultat.

*Université de Genève.
Institut de Physique.*

1. BACHER et GOUDSMIT, *Atomic Energy States*, Mc Graw Hill, 1932.
2. FURMAN, S. C. et C. S. GARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1785, 1950.
3. ILSE, F. E. et H. HARTMANN, *Z. Naturforschung*, 6a, 751, 1951.