

Structure du spectre d'absorption des sels de vanadium trivalent en solution

Autor(en): **Lacroix, Roger**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **8 (1955)**

Heft 3

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739858>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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 .

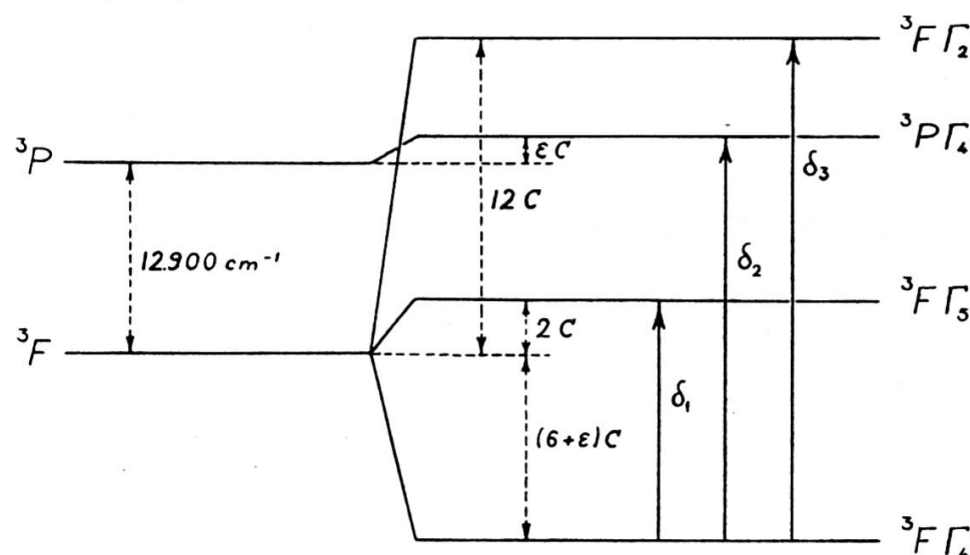
La seule différence avec le cas de l'ion Ni^{++} est qu'il ne faut pas inverser le signe de V , puisqu'on a effectivement deux électrons d . Les éléments de la matrice de V changent donc de signe par rapport au cas précédent.

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



Ion libre

Ion hydraté

Fig. 2.

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

Le spectre d'absorption de $[V(H_2O)_6]^{+++}$ 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 $V^{++}(3d^3)$ et $Co^{++}(3d^7)$ 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.