
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CLAUDIO FURLANI, ELENA CERVONE , PAOLA
CANCELLIERI

Spettri di luminescenza dei complessi tetraedrici e ottaedrici di Mn^{++}

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.6, p. 446–456.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_6_446_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Spettri di luminescenza dei complessi tetraedrici e ottaedrici di Mn^{++}* (*). Nota di CLAUDIO FURLANI, ELENA CERVONE e PAOLA CANCELLIERI, presentata (***) dal Corrisp. G. SARTORI.

È noto da molto tempo che Mn^{++} attiva la emissione luminescente dei fosfori [1, 2, 3, 4] ed è stato riconosciuto empiricamente da diverse parti che tale emissione può aver luogo con colorazione verde, ed allora è da attribuire a Mn^{++} coordinato tetraedricamente, oppure con colorazione rossa, ed allora viene attribuita a Mn^{++} coordinato ottaedricamente [5, 6, 7].

La posizione delle bande di luminescenza dovute a Mn^{++} è stata interpretata in relazione al sistema di livelli energetici della config. $3d^5$ di Mn^{++} nel campo dei leganti [8, 9, 10, 11].

La caratteristica principale dell'emissione dovuta a Mn^{++} è che essa si verifica a frequenze abbastanza minori della più bassa transizione di assorbimento (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(4G)$), e tale spostamento Stokes è stato interpretato da L. E. Orgel come dovuto a minore distanza di equilibrio metallolegante nello stato eccitato, essendo quest'ultimo prevalentemente formato da $(t_{2g})^4 (e_g)^1$ (in simmetria ottaedrica), mentre lo stato fondamentale è esclusivamente $(t_{2g})^3 (e_g)^2$.

La spiegazione data da L. E. Orgel della differenza Stokes tra assorbimento e luminescenza nei complessi di Mn^{++} propone lo stesso meccanismo che è stato in seguito impiegato con successo per interpretare la emissione sia di fluorescenza che di fosforescenza di complessi del Cr^{3+} [13, 14, 15, 16]. Sembra che sia saldamente stabilito il principio che la differenza di frequenza tra massimi di assorbimento e di luminescenza sia tanto più grande quanto più lo stato fondamentale e lo stato eccitato differiscano nella distanza di equilibrio metallo-legante, a seguito della diversa occupazione degli orbitali e_g , rispettivamente t_{2g} . Volendo tuttavia scendere a maggiori dettagli si riconosce che lo stato eccitato ${}^4T_1(4G)$ di Mn^{++} non appartiene alla pura configurazione $(t_{2g})^4 (e_g)^1$ (oppure $(e_g)^1 (t_{2g})^2$ nei complessi tetraedrici), ma contiene anche in parte la configurazione $(t_{2g})^2 (e_g)^3$ e se ne discosta tanto meno quanto più grande è Δ [17]. Fino ad oggi tuttavia si trovavano in letteratura per lo più soltanto dati qualitativi sugli spettri di luminescenza di composti di Mn^{++} , sebbene negli ultimi tempi si sia molto estesa e approfondita la conoscenza sia sperimentale che interpretativa degli spettri di assorbimento dei complessi di Mn^{++} [11, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Abbiamo voluto quindi misurare in dettaglio la distribuzione spettrale della luminescenza di alcuni complessi di Mn^{++} soprattutto tetraedrici

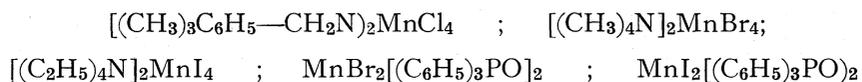
(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Roma e Centro dello studio della Chimica dei composti di coordinazione ed elementoorganici del C.N.R.

(**) Nella seduta del 12 dicembre 1964.

e dai dati sperimentali che verranno esposti più avanti è risultato evidente che gli spostamenti Stokes sono sistematicamente maggiori per Mn^{++} coordinato ottaedricamente il che può venir messo in relazione con il diminuito carattere di $(t_{2g})^3 (e_g)^2$.

MISURE SPERIMENTALI.

Abbiamo misurato gli spettri di luminescenza allo stato solido e a temperatura ambiente dei seguenti complessi tetraedrici:



e di due solidi contenenti Mn^{++} in coordinazione ottaedrica $MnCl_2 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$ e $Mn^{++} - NaPO_3 - Ce^{3+}$.

Poiché per l'interpretazione della posizione della banda di luminescenza era importante un preciso confronto con la posizione della più bassa banda di assorbimento, abbiamo misurato lo spettro di assorbimento dei composti citati, in particolare la sua parte alle più alte lunghezze d'onda, anche nel caso in cui lo spettro di assorbimento fosse già riportato in letteratura. Per maggior precisione abbiamo misurato gli spettri secondo tre tecniche e cioè in assorbimento di soluzioni trasparenti, per riflettanza delle polveri dei solidi, e come attivazione della banda di luminescenza osservata. Abbiamo in genere notato strettissima corrispondenza tra la posizione delle bande degli spettri di attivazione e di riflettanza, mentre differenze un pochino più sensibili si sono rilevate fra gli spettri di riflettanza e di assorbimento di soluzioni. Queste differenze, già segnalate da Autori precedenti [18, 22], sono facilmente giustificabili come effetto di leggere distorsioni della sfera di coordinazione che accompagnano l'impacchettamento degli ioni complessi nel reticolo, e sono esemplificate nella fig. 1. Ovviamente per il calcolo delle differenze Stokes abbiamo ritenuto più significativi i valori dedotti dagli spettri di attivazione e di riflettanza. I risultati sperimentali compendati nella fig. 2 e nelle Tabelle I e II, mostrano che nei complessi tetraedrici la luminescenza compare sempre nella regione $18.000-19.000 \text{ cm}^{-1}$, mentre la zona di assorbimento corrispondente ai livelli eccitati derivati da 4G cade all'incirca tra 21.000 e 24.000 cm^{-1} ; in questa zona di assorbimento si distinguono normalmente 4 tra massimi di assorbimento e spalle. Poiché in una simmetria esattamente cubica ci si aspettano tre soli livelli elettronici eccitati, è ancora in parte incerta l'attribuzione di tutte le bande osservate, tanto più che se la microsimmetria della coordinazione nel cristallo è minore di quella cubica, almeno i livelli 4T_1 e 4T_2 risulteranno certamente scissi. A ciò si sovrappone la possibilità di una struttura vibrazionale che sebbene di solito non sia evidente negli spettri di complessi di Mn^{++} a temperatura ambiente, è stata nondimeno osservata da J. Gielessen [24] a temperature basse, e potrebbe venire favorita dall'effetto Jahn-Teller negli stati eccitati. Senza approfondire perciò la questione

dell'interpretazione dei singoli massimi e spalle di assorbimento nella zona $20.000-24.000\text{ cm}^{-1}$, noi ci limitiamo ad interpretare la più bassa tra le bande osservate come quella responsabile della luminescenza e a calcolare gli spostamenti Stokes rispetto ad essa. In tal modo risulta che lo spostamento Φ di Stokes fra la frequenza della più bassa transizione di assorbimento e l'unica frequenza osservata di luminescenza è compresa, per i complessi tetraedrici, fra circa 1000 e 2000 cm^{-1} , e sembra diminuire col diminuire del valore di Δ : infatti i valori più piccoli si hanno per gli iodo-complessi ed i più alti per i cloro-complessi.

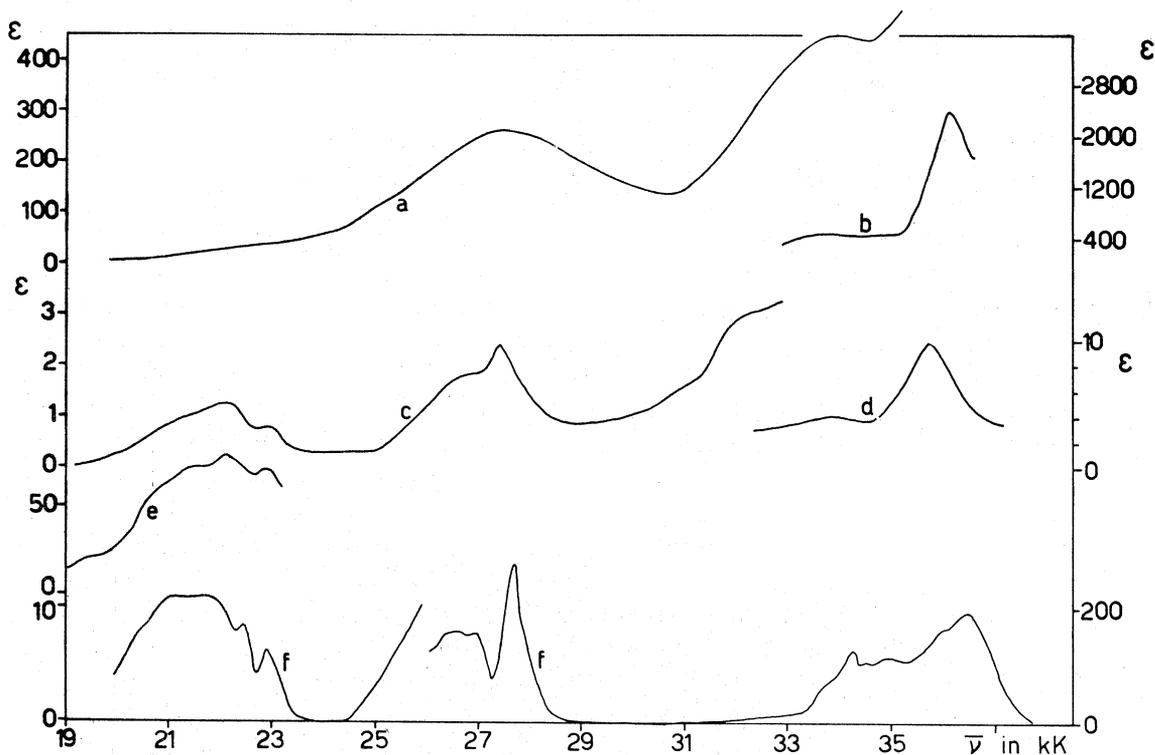


Fig. 1.

- a) Spettro di assorbimento di $\text{MnI}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ in CH_3CN (scala ordinate a sinistra);
 b) Spettro di assorbimento di $\text{MnI}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ in CH_3CN (scala ordinate a destra);
 c) Spettro di assorbimento di $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$ in CH_3CN (scala ordinate a sinistra);
 d) Spettro di assorbimento di $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$ in CH_3CN (scala ordinate a destra);
 e) Spettro di riflettanza di $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$ in CH_3CN (scala ordinate arbitraria);
 f) Spettro di attivazione di $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$ in CH_3CN (scala ordinate arbitraria).

Nei complessi ottaedrici osservati, sia la più bassa frequenza di assorbimento che la più bassa di emissione si trovano a frequenze alquanto minori ed anche la differenza Φ è più grande che nei complessi tetraedrici risultando in genere notevolmente superiore a 2000 cm^{-1} .

Per il composto $(\text{Mn}^{++}-\text{NaPO}_3-\text{Ce}^{3+})$ abbiamo osservato una seconda banda nello spettro di luminescenza a frequenza più bassa (circa 15000 cm^{-1}) ma abbiamo ritenuto dare un valore più significativo alla banda a frequenza meno bassa come responsabile della luminescenza.

STRUMENTI E MATERIALI USATI.

Gli spettri di assorbimento sono stati misurati con uno spettrofotometro Beckman DK2, quelli di riflettanza con un Beckman DU contro MgCO_3 . Sia gli spettri di luminescenza che quelli di attivazione sono stati misurati

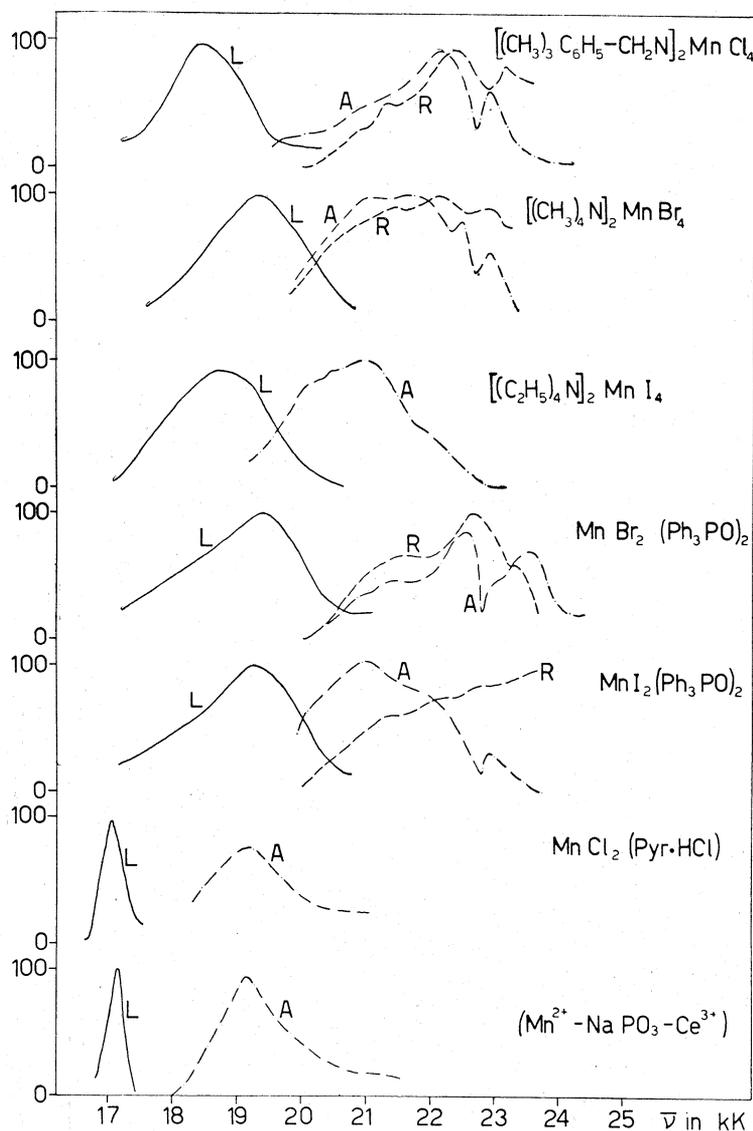


Fig. 2. - Spettri di luminescenza (L) di attivazione (A) e di riflettanza (R) dei complessi del Mn^{++} (scala ordinate arbitraria).

con gli spettrofluorimetri Aminco-Bowman e G.C.A. DC 3000; l'eccitazione monocromatica è stata realizzata con lampade a Xenon 150 W e a vapori di Hg del tipo HBO 200 W, e come rivelatori sono stati usati dei fototubi RCA IP21, IP28 e 7 102.

TABELLA I.

Spettri di luminescenza e principali frequenze di assorbimento osservate per complessi del Mn⁺⁺ (in kK).

SOSTANZA	Simmetria	SPETTRO	TRANSIZIONI DA ⁶ A ₁										Riferimenti	
			⁴ T ₁ (⁴ G)	⁴ T ₂ (⁴ G)	⁴ A ₁ , ⁴ E (⁴ G)	⁴ T ₂ (⁴ D)	⁴ E (⁴ D)	⁴ T ₁ (⁴ P)	⁴ A ₂ (⁴ F)	⁴ T ₁ (⁴ F)	⁴ T ₂ (⁴ F)			
[(CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ · CH ₂ N] ₂ MnCl ₄	T _d	Assorbimento (in CH ₃ CN) (in CH ₃ CN)	22,50	23,15	26,40	28,05							Presente lavoro [18] ¹	
			21,50	23,60	26,40	28,00							Presente lavoro [18] ¹	
			22,40	23,15										Presente lavoro [18] ¹
			22,35	23,36										Presente lavoro [18] ¹
[(CH ₃) ₄ N] ₂ MnBr ₄	T _d	Assorbimento (in CH ₃ CN) (in CH ₃ CN)	22,32	23,12	26,67	27,78							Presente lavoro [18] ¹	
			21,05	23,04									Presente lavoro [18] ¹	
			20,15	22,98	26,46	27,70	27,70	30,85	34,00	35,70			Presente lavoro [18] ²	
			20,98	22,99	27,10	27,70	27,70	30,85	34,72	36,10			Presente lavoro [18] ²	
[(CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ · CH ₂ N] ₂ MnBr ₄	T _d	Assorbimento (in CH ₃ CN) (in CH ₃ CN)	18,40	21,45	25,84	27,40							Presente lavoro [18] ²	
			20,80	22,94	26,74	27,40	26,74	30,85	34,00	35,70			Presente lavoro [18] ²	
			21,30	22,05	25,84	27,70	26,74	30,85	34,72	36,10			Presente lavoro [18] ²	
			20,70	22,99	26,32	27,70	27,70	30,85	34,72	36,10			Presente lavoro [18] ²	
[(CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ · CH ₂ N] ₂ MnBr ₄	T _d	Riflettanza	20,88	22,08	26,60	27,70							Presente lavoro [18] ²	
			20,79	22,83	27,17	27,70	26,60	33,20	34,30	35,84			Presente lavoro [18] ²	
			21,16	22,99	27,17	27,70	27,17	33,67	34,90	36,50			Presente lavoro [18] ²	
			19,25	22,52									Presente lavoro [18] ²	
[(CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ · CH ₂ N] ₂ MnBr ₄	T _d	Attivazione (misurata a 519 mμ)	20,88	22,08	26,60	27,70							Presente lavoro [18] ²	
			20,79	22,83	27,17	27,70	26,60	33,20	34,30	35,84			Presente lavoro [18] ²	
			21,16	22,99	27,17	27,70	27,17	33,67	34,90	36,50			Presente lavoro [18] ²	
			19,25	22,52									Presente lavoro [18] ²	
[(CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ · CH ₂ N] ₂ MnBr ₄	T _d	Luminescenza	20,88	22,08	26,60	27,70							Presente lavoro [18] ²	
			20,79	22,83	27,17	27,70	26,60	33,20	34,30	35,84			Presente lavoro [18] ²	
			21,16	22,99	27,17	27,70	27,17	33,67	34,90	36,50			Presente lavoro [18] ²	
			19,25	22,52									Presente lavoro [18] ²	

Segue: TABELLA I.

SOSTANZA	Simmetria	SPETTRO	TRANSIZIONI DA $6A_1$										Riferimenti
			$4T_1$ ($4G$)	$4T_2$ ($4G$)	$4A_1, 4E$ ($4G$)	$4T_2$ ($4D$)	$4E$ ($4D$)	$4T_1$ ($4P$)	$4A_2$ ($4F$)	$4T_1$ ($4F$)	$4T_2$ ($4F$)		
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ MnI ₄	T _d	Assorbimento (in CH ₃ CN) (in CH ₃ CN)	21,41	21,41	22,65	25,77	26,46	27,40		33,22	35,10	Presente lavoro [18] ³	
		Riflettanza	21,10	21,74	22,22	25,70	26,60	28,20		33,90	34,48	Presente lavoro [18] ³	
		Attivazione (misurata a 534 mμ)	21,01	22,02	24,39 25,91	26,67	26,88					Presente lavoro	
		Luminescenza	18,7 ₂									Presente lavoro	
MnBr ₂ [(C ₆ H ₅) ₃ PO] ₂	T _d	Assorbimento in CH ₃ CN	21,9 ₅	22,7 ₈	23,7 ₆	26,7 ₀	28,5 ₃					[17]	
		Riflettanza	21,5 ₀	22,6 ₀	23,5 ₀	26,6 ₇	28,4 ₀					Presente lavoro [22]	
		Attivazione (misurata a 515 mμ)	21,5 ₀	22,4 ₇	23,2 ₀	26,6 ₀ 27,1 ₇	28,0 ₁					Presente lavoro	
		Luminescenza	19,4 ₀									Presente lavoro	

Segue: TABELLA I.

SOSTANZA	Simmetria	SPETTRO	TRANSIZIONI DA $6A_1$								Riferimenti			
			$4T_1$ ($4G$)	$4T_2$ ($4G$)	$4A_1, 4E$ ($4G$)	$4T_2$ ($4D$)	$4E$ ($4D$)	$4T_1$ ($4P$)	$4A_2$ ($4F$)	$4T_1$ ($4F$)		$4T_2$ ($4F$)		
$Mn^{2+}[(C_6H_5)_3PO]_2$	T_d	Assorbimento (in CH_3CN)		22,50		27,30					34,10	36,10	Presente lavoro	
		Riflettanza	21,40	22,10	22,80	26,60							Presente lavoro [22]	
		Attivazione (misurata a 520 $m\mu$)	20,32 20,98	21,95	22,90	26,45	27,03	27,62				34,90	35,59	Presente lavoro
		Luminescenza	19,20											Presente lavoro
$MnCl_2$ (pyr. HCl)	O_h	Attivazione (misurata a 585 $m\mu$)	19,23	21,10	23,42	28,38	31,95	32,57					Presente lavoro	
		Luminescenza	17,10											Presente lavoro [5] [6]
$Mn^{+++}-NaPO_3-Ce^{+++}$	O_h	Attivazione (misurata a 582 $m\mu$)	19,10	21,50	23,70	28,09							Presente lavoro	
		Luminescenza	17,20											Presente lavoro

(¹) Per $[Me(C_6H_5)_3P]_2MnCl_2$; (²) per $[Et_4N]_2MnBr_2$; (³) per $[n-Bu_4N]_2MnCl_4$.

TABELLA II.

Caratteristiche spettrali di assorbimento (attivazione) e di luminescenza di alcuni complessi del Mn⁺⁺ (in kK).

SOSTANZA	CROMOFORO	Micro-simmetria	$\bar{\nu}$ Assorbimento	$\bar{\nu}$ luminescenza	Φ	Δ	RIFERIMENTI
$[(CH_3)_3C_6H_5CH_2N]_2MnCl_4$	$[MnCl_4] =$	T_d	20,15	18,40	1,75	3,3	Presente lavoro [18] [19]
$[(CH_3)_4N]_2MnBr_4$	$[MnBr_4] =$	T_d	20,79	19,25	1,54	3,1	Presente lavoro [18] [19]
$[(C_2H_5)_4N]_2MnI_4$	$[MnI_4] =$	T_d	20,08	18,72	1,36	$\sim 2,8$	Presente lavoro val. tentativo [18]
$[(C_6H_5)_3PO]_2MnBr_2$	$MnBr_2 [(C_6H_5)_3PO]_2$	T_d	20,88	19,40	1,48	3,7	Presente lavoro [22]
$[(C_6H_5)_3PO]_2MnI_2$	$MnI_2 [(C_6H_5)_3PO]_2$	T_d	20,32	19,20	1,12	$\sim 3,3$	Presente lavoro [22]
$MnCl_2$ (pyr. HCl)	MnA_6 (ott.)	O_h	19,23	17,10	2,13	$\sim 8,0$	Presente lavoro [5] [6]
$Mn^{++} - NaPO_3 - Ce^{+++}$	$Mn^{++} - O_6$	O_h	19,10	17,20	1,90	$\sim 7,8$	Presente lavoro
$MnCl_2$ (amm. HCl)	MnA_6 (ott.)	O_h	~ 19	15,8-16,7	2,2-3,3	$\sim 8,0$	[6]
Mn^{++} in vetri	$Mn^{++} - O_6$	O_h	19,7	16,4	3,3	7,8	[10]

I complessi sia tetraedrici che ottaedrici esaminati sono stati preparati secondo le modalità già descritte in letteratura: $[\text{MnCl}_4]^-$ e $[\text{MnBr}_4]^-$ [18, 19], $[\text{MnI}_4]^-$ [18], $\text{MnI}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ e $\text{MnCl}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ [22], $\text{MnCl}_2 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$ [5, 7] e Mn-fosfato secondo C. Bettinali (comunicazione privata).

I complessi tetraedrici esaminati sono luminescenti per lo più già allo stato puro, e tale luminescenza è più evidente negli iodo-derivati e meno nei cloro-derivati. Abbiamo preparato anche $\text{MnCl}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ secondo D. Goodgame e F. A. Cotton [22], ma il composto non ha manifestato luminescenza misurabile.

Tutti questi composti mentre sono luminescenti allo stato solido perdono tale proprietà se disciolti, almeno a temperatura ambiente. Questa caratteristica, in unione alla proprietà di alcuni di essi di aumentare la luminescenza se attivati per irradiazione ultravioletta, indica che il meccanismo dell'emissione è strettamente legato alla possibilità di contemporanea eccitazione di vibrazioni reticolari. In fig. 1 e Tabella I riportiamo lo spettro di assorbimento di $\text{MnI}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2$ in soluzione che non era stato finora descritto in letteratura.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

L'esame comparativo dei dati raccolti in Tabella II riferentisi in parte alle nostre misure attuali, in parte a dati di letteratura tratta da vari autori mostra una chiara tendenza dello spostamento Φ di Stokes a essere maggiore per i complessi ottaedrici dove si aggira fra i 2000 e i 4000 cm^{-1} , che nei complessi tetraedrici, dove in genere è compreso tra i 1000 e 2000 cm^{-1} .

Mentre la variazione dei valori di Φ ha un andamento regolare, il valore assoluto delle frequenze non varia regolarmente dato che la posizione della frequenza di luminescenza dipende dai valori dei parametri B e C, di Δ e di Φ , le quali grandezze non variano tutte nello stesso senso.

Dove è possibile disporre di una serie di dati misurati nelle stesse condizioni sui complessi di struttura analoga, come nel caso dei cinque complessi tetraedrici da noi qui misurati, è anche evidente la tendenza di Φ a diminuire parallelamente alla diminuzione di Δ . Noi riteniamo che la ragione di tale andamento di Φ sia da ricercarsi nel fatto prima menzionato, che il primo stato eccitato ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ è in realtà una miscela di $(t_{2g})^4(e_g)^1$ e $(t_{2g})^2(e_g)^3$, in rapporti tali che per $\Delta = 0$ lo stato risultante ha una popolazione elettronica corrispondente in media a $(t_{2g})^3(e_g)^2$ per cui ci si aspetterebbe uno spostamento minimo tra la più bassa frequenza di assorbimento e la frequenza di emissione. Solo con l'aumentare di Δ nel più basso livello ${}^4\text{T}_1$ incomincia a prevalere l'occupazione del più basso gruppo di orbitali d (t_{2g} nei complessi ottaedrici oppure e_g nei complessi tetraedrici). Trascurando l'interazione col termine ${}^4\text{T}_1$ derivato da ${}^4\text{F}$, le autofunzioni « buone » di prima approssimazione per i

livelli 4T_1 si ottengono dalla risoluzione del problema secolare:

O—E	— Δ
— Δ	$2C$ —E

Il risultato, per diversi valori di Δ , ed ammettendo $C = 3,8$ $B = 3.000$ cm^{-1} , è espresso in fig. 3.

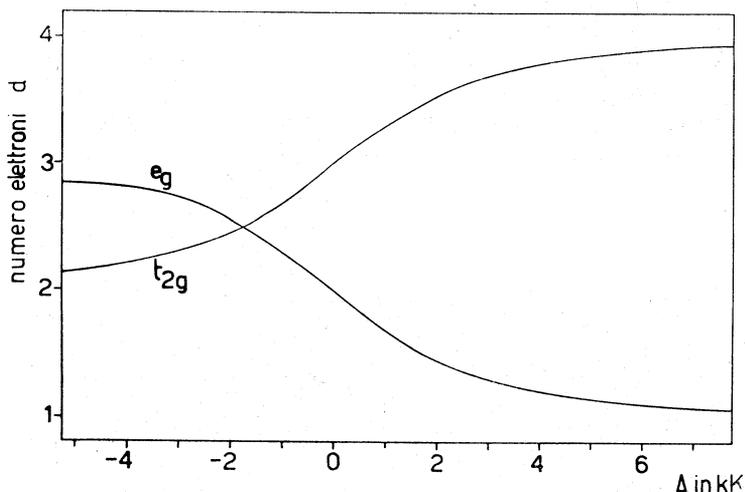


Fig. 3. - Occupazione media degli orbitali d nello stato 4T_1 (4G) di complessi cubici del Mn^{++} .

Un'ulteriore causa della variazione osservata nei valori di Φ per i complessi tetraedrici del Mn^{++} può essere dovuta alla contemporanea eccitazione di transizioni vibrazionali: essendo ad esempio le frequenze di « stretching » Mn—I minori di quelle Mn—Cl è chiaro che il contributo delle eccitazioni vibrazionali al valore di Φ si dovrà prevedere minore nel primo caso.

Nel caso dei complessi con alogeni e ossido di fosfina, che a rigore devono avere una simmetria inferiore a T_d il valore di Φ osservato è anche più piccolo di quanto ci si potrebbe attendere per interpolazione nella serie MnCl_4^- , MnBr_4^- , MnI_4^- . Ciò è probabilmente spiegabile anche qui con la possibilità di transizioni vibroniche implicanti quanti vibrazionali più piccoli, corrispondenti a vibrazioni di bassa frequenza che diventano permesse alle basse simmetrie.

Va comunque notato che i valori di Δ sono deducibili solo con una certa difficoltà dagli spettri della configurazione d^5 [10, 18, 22]; i valori qui riportati nella Tabella II sono stati calcolati da noi secondo i criteri di interpretazione discussi nella Nota di D. Negoiu e C. Furlani [17], ma ciononostante debbono ancora ritenersi alquanto incerti, e significativi soltanto per quanto riguarda qualitativamente l'ordine di successione spettrochimica.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] N. J. KREIDL, « J. Opt. Soc. Am. », 35, 249 (1945)
- [2] W. A. WEYL, « J. Appl. Phys. » 17, 628 (1946).
- [3] S. H. LINWOOD e W. A. WEYL, « J. Opt. Soc. Am. », 32, 443 (1942)
- [4] J. H. SCHULMAN, « J. Appl. Phys. », 17 902 (1946).
- [5] H. PAYEN DE LA GARANDERIE, « Compt. Rend. Hebd. Séances - Acad. Sci. », 254, 2739 (1962).
- [6] S. SCHLIVITCH, « Comp. Rend. Hebd Séances - Acad. Sci. », 245, 2047 (1957).
- [7] K. NIKOLITCH, H. PAYEN DE LA GARANDERIE, S. SCHLIVITCH, « Compt. Rend. Hebd. Séances-Acad. Sci. », 250, 4143 (1960).
- [8] Y. TANABE, S. SUGANO, « J. Phys. Soc. Japan », 9, 753 (1954).
- [9] H. L. SCHLÄFER « Z. Phys. Chem. », N. F. 4, 166 (1955).
- [10] L. E. ORGEL, « J. Chem. Phys. », 23 1004 (1955); 23, 1824 (1955); 23, 1958 (1955).
- [11] C. K. JØRGENSEN, « Acta Chem. Scand. », 11, 53 (1957).
- [12] F. VARSANYI, D. L. WOOD, A. L. SCHAWLOW, « Phys. Rev. Letters », 3, 544 (1959).
- [13] G. B. PORTER, H. L. SCHLÄFER, « Z. Physik, Chem. », N. F. 38, 227 (1963); 37, 109 (1963); 40, 280, (1964); « Ber. Gesell. für Physik. Chemie » 68, 316 (1964).
- [14] L. S. FORSTER, K. DE ARMOND, « J. Chem. Phys. », 34, 2193 (1961); « Spectroch. Acta », 19, 1403 (1963); 19, 1687 (1963).
- [15] M. D. STURGE, « Phys. Rev. », 130, 639 (1963).
- [16] P. X. ARMENDAREZ, L. S. FORSTER, « J. Chem. Phys. », 40, 273 (1964).
- [17] D. NEGOU, C. FURLANI, « Atti Acc. Naz. Lincei », Classe Sci., fis. mat. e nat., ser. VIII, 35, 58 (1963).
- [18] F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME, M. GOODGAME, « J. Am. Chem. Soc. », 20, 167 (1962).
- [19] C. FURLANI, A. FURLANI, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 19, 51 (1961).
- [20] R. W. ASMUSSEN, H. SOLING, « Acta Chem. Scand. », 11, 1331 (1957).
- [21] L. J. HEIDT, G. F. KOSTER, A. M. JOHNSON, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 6471 (1958).
- [22] D. M. L. GOODGAME, F. A. COTTON, « J. Chem. Soc. », 3735 (1961).
- [23] L. NALDINI, G. SACCO, « Gazz. Chim. Ital. », 89, 2258 (1959).
- [24] J. GIELESSEN, « Ann. Phys. », 5, 22, 573 (1935).