

晶体场效应、理论及其应用

张 思 远

(中国科学院长春应用化学研究所)

晶体场理论是1929年由Bethe提出的,到现在已有近六十年历史.这个理论一直在不断地发展,形成了一个较为活跃的领域.它开始于对d族元素的研究,基本思想是开壳层离子能级在晶体中受到周围环境的作用,使自由离子状态的能级产生Stark劈裂,劈裂后能级可与离子所处的局部对称性的点群的不可约表示相联系. Van Vleck在三十年代用这种方法处理磁学问题获得了较为满意的结果. f族元素的晶体场理论发展较晚,由于当时获得纯度较高的稀土材料和实验技术都存在着困难.1952年Elliot和Stevens首先用电子顺磁共振和磁化率的数据进行了稀土材料的晶场计算.1955年Judd开始用光谱数据进行晶场理论计算.以后,随着光谱实验技术的提高,人们对各种晶体材料及化合物的光谱数据进行了详细的研究,因而由光谱数据确定晶场参数的工作也陆续在各地的实验室开展起来.目前,已经系统地计算了各种晶体中稀土离子的晶场参数^[1].同时,也提出了各种计算方法、物理模型和晶场效应.本文概括介绍这一领域的研究情况.

一、晶体场理论

从量子力学可以知道,体系的状态可由哈密顿量来确定,晶体中的顺磁性离子的哈密顿量可表示为 $H = H_0 + H_c + H_{so} + H_{cr}$, (1) 其中 H_0 , H_c , H_{so} 和 H_{cr} 分别为中心场作用,电子间库仑作用,自旋-轨道作用和晶体场作用的哈密顿量.在点电荷模型中,若令第 j 个配位体的电荷为 $q_j e$,则晶体场的哈密顿量可表示为

$$H_{cr} = \sum_{i,j} \frac{-q_j e^2}{|r_i - R_j|}, \quad (2)$$

式中 r_i , R_j 分别为第 i 个电子和第 j 个配位体的坐标矢量.它可以用球谐函数展开为多极矩形式

物理

$$H_{cr} = \sum_{K,q} A_{Kq} \langle r^K \rangle C_q^K = \sum_{K,q} B_{Kq} C_q^K, \quad (3)$$

$$B_{Kq} = A_{Kq} \langle r^K \rangle, \quad (4)$$

$$C_q^K = \sum_i C_q^K(\theta_i, \phi_i), \quad (5)$$

$$C_q^K(\theta_i, \phi_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} Y_{Kq}(\theta_i, \phi_i), \quad (6)$$

这里, $Y_{Kq}(\theta_i, \phi_i)$ 为球谐函数, θ_i, ϕ_i 为第 i 个电子的角坐标, $\langle r^K \rangle$ 为径向积分.晶场参数 A_{Kq} 的具体表达式为

$$A_{Kq} = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} \sum_i \frac{-q_j e^2}{R_j^{K+1}} Y_{Kq}^*(\theta_j, \phi_j), \quad (7)$$

其中 θ_j, ϕ_j 为第 j 个配位体的角坐标, R_j 为第 j 个配位体到中心离子的距离,很显然,晶场参数只与配位体有关.晶体场的存在破坏了自由离子的球对称性,因此, L^2, L_z 不再与 H 对易,但是 S^2, S_z 与 H 对易,因为晶场和自旋坐标无关.根据各哈密顿量之间的关系,有三种处理方案^[2]:

(1) 弱场方案 若各哈密顿量之间的关系为 $H_c > H_{so} > H_{cr}$, 则可把晶场作用看作是自由离子状态的一种微扰,这种计算方案适用于镧系和铀系元素,就是未满壳层的 f 电子.

(2) 中间场方案

若各哈密顿量之间的关系为 $H_c > H_{cr} > H_{so}$, 则晶场先使 $2s+1L$ 谱项能级劈裂,然后发生自旋-轨道作用,它适用于 3d 壳层元素.

(3) 强场方案 若哈密顿各量之间的关系为 $H_{cr} > H_c > H_{so}$, 则中心场能级首先被晶场劈裂,然后再发生电子间的库仑作用和自旋-轨道作用,这种方案适用于 4d 和 5d 元素.

这三种方案是指一般情况,具体使用时可根据研究对象进行合理选定.

晶场参数的计算方法一般有两种途径:一种是根据物理模型进行从头计算,要从解薛定

表 1 32 点群中偶次晶体场参数 $B_{\kappa q}$ 的可能值*

| 晶系 | 点群 | B_{20} | B_{21} | B_{22} | B_{40} | B_{41} | B_{42} | B_{43} | B_{44} | B_{60} | B_{61} | B_{62} | B_{63} | B_{64} | B_{65} | B_{66} |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I | R I |
| 三斜 | C_1 | + | ++ | ++ | + | ++ | ++ | ++ | ++ | + | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | C_i | + | ++ | ++ | + | ++ | ++ | ++ | ++ | + | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| 单斜 | C_2 | + | | ++ | + | | ++ | | ++ | + | | ++ | | ++ | | ++ |
| | C_2h | + | | ++ | + | | ++ | | ++ | + | | ++ | | ++ | | ++ |
| | C_{2v} | + | | + | + | | + | | + | + | | + | | + | | + |
| 正交 | D_2 | + | | + | + | | + | | + | + | | + | | + | | + |
| | D_{2h} | + | | + | + | | + | | + | + | | + | | + | | + |
| | C_4 | + | | | + | | | | ++ | + | | | | ++ | | |
| 四角 | C_{4v} | + | | | + | | | | + | + | | | | + | | |
| | S_4 | + | | | + | | | | ++ | + | | | | ++ | | |
| | D_{2d} | + | | | + | | | | + | + | | | | + | | |
| | D_4 | + | | | + | | | | + | + | | | | + | | |
| | C_{4h} | + | | | + | | | | ++ | + | | | | ++ | | |
| | D_{4h} | + | | | + | | | | + | + | | | | + | | |
| 三角 | C_3 | + | | | + | | | ++ | | + | | | ++ | | | ++ |
| | C_{3v} | + | | | + | | | + | | + | | | + | | | + |
| | D_3 | + | | | + | | | + | | + | | | + | | | + |
| | D_{3d} | + | | | + | | | + | | + | | | + | | | + |
| | S_6 | + | | | + | | | ++ | | + | | | ++ | | | ++ |
| 六角 | C_6 | + | | | + | | | | | + | | | | | | ++ |
| | C_{6v} | + | | | + | | | | | + | | | | | | + |
| | D_6 | + | | | + | | | | | + | | | | | | + |
| | C_{3h} | + | | | + | | | | | + | | | | | | ++ |
| | D_{3h} | + | | | + | | | | | + | | | | | | + |
| | C_{6h} | + | | | + | | | | | + | | | | | | ++ |
| | D_{6h} | + | | | + | | | | | + | | | | | | + |
| 立方 | T | | | | + | | | | | + | + | | | | | |
| | T_d | | | | + | | | | | + | + | | | | | + |
| | T_h | | | | + | | | | | + | + | | | | | + |
| | O | | | | + | | | | | + | + | | | | | + |
| | O_h | | | | + | | | | | + | + | | | | | + |

* 表中 R 表示实数参量, I 表示虚数参量. B_{20} 至 B_{44} 为 d 族元素, B_{20} 至 B_{66} 为 f 族元素.

谓方程入手, 求出波函数, 然后计算有关参数; 另一种方法是根据实验数据(如光谱数据), 利用量子力学和群论方法来计算角度部分, 而把径向部分作为拟合参数。“从头算方法”依赖于对物理过程的准确了解和物理模型的合理性, 计算起来相当复杂, 结果也往往偏差较大。拟合方法一般可以得到和实验较为一致的结果,

但是由于使用的模型一般较简单, 往往会掩盖各个物理过程的具体作用的估量, 因此只能给出一个综合结果, 但目前很多实用计算都采用这种方法。

晶场参数的个数依赖于对称性和模型, 模型复杂, 对称性低时, 参数最多达 637 个, 模型简单, 对称性高时, 2 或 3 个参数也就够了。为

表2 Nd³⁺:LaCl₃ 中各种能级参数 (cm⁻¹)

| 相互作用形式 | 参数 | 值 | 相互作用形式 | 参数 | 值 |
|--------|----------|-------|---------|----------|------|
| 电子-电子 | F^2 | 71866 | 相对论 | M^0 | 1.97 |
| | F^4 | 52132 | | M^2 | 1.10 |
| | F^6 | 35473 | | M^4 | 0.75 |
| 组态 | α | 22 | 静电-旋轨关联 | P^2 | 255 |
| | β | -650 | | P^4 | 192 |
| | γ | 1586 | | P^6 | 128 |
| 三体 | T^2 | 377 | 自旋-轨道 | ζ | 880 |
| | T^3 | 40 | 晶体场 | B_{20} | 163 |
| | T^4 | 63 | | B_{40} | -336 |
| | T^6 | -292 | | B_{60} | -713 |
| | T^7 | 358 | | B_{66} | 462 |
| | T^8 | 354 | | | |

表3 PrCl₃ 中各种物理因素对晶体场参数的贡献 (cm⁻¹)

| 物理因素 | B_{20} | B_{40} | B_{60} | B_{66} |
|----------------|----------|----------|----------|----------|
| 1. 配位体点电荷 | 158 | -17 | -2.7 | 33 |
| 2. 其余点电荷 | 639 | 8 | -0.9 | 24 |
| 3. 偶极极化 | 469 | 3 | -0.3 | 5 |
| 4. 四极极化 | -705 | -14 | 1.0 | -5 |
| 5. 电荷穿透 | -39 | 17 | 6.8 | -82 |
| 6. 重叠 | 13 | -27 | -27 | 326 |
| 7. 共价 | 7 | -14 | -13.1 | 160 |
| 8. 配位体和稀土的电荷交换 | -105 | 8 | 0.6 | -7 |
| 9. 配位体间的电荷交换 | -57 | -3 | -0.5 | 6 |
| 10. 三角作用 | 2 | -5 | -5.1 | 76 |
| 总的理论值 | 381 | -44 | -41.2 | 536 |
| 实验值 | 47 | -40.6 | -39.6 | 405 |

了说明晶场参数的数目和对称性的关系, 我们列出点电荷模型在 32 个点群中偶次晶场参数的个数(见表 1)^[3]。另外, 除了晶场部分外, 作为一个完整的体系, 还有自由离子部分, 对这部分还要考虑到电子间的库仑作用, 自旋-轨道相互作用, 组态相互作用, 二体和三体作用, 静电和旋轨的关联作用以及相对论作用, 还需 19 个参数^[4], 所以仔细地处理实际问题是相当复杂的, 即使使用大型计算机也是十分困难的, 因此, 往往根据计算要求选择一些重要的参数来进行计算和拟合, 为了说明各种参数的数量级, 我们选用 Nd³⁺:LaCl₃ 中的结果(见表 2)^[4]。

为了解实际的物理问题, 在理论计算时

首先要将实际物理问题抽象为数学模型, 晶场理论的模型现在已有很多种, 如点电荷模型、重迭模型、络合物模型、独立体系模型、叠加模型等^[5], 每种模型都有各自的优缺点。此外, 为了改进理论计算, 在处理过程中需要考虑的物理因素也越来越多, 如配位体点电荷、其他的电荷、偶极极化、四极极化、电荷穿透、共价等。它们的作用可以 PrCl₃ 为例来说明(见表 3)。从表 3 可见, 单纯考虑一种因素进行计算都会和实验结果相差很大。因此, 在从头算方法中, 尽管考虑了若干过程仍不能得到令人满意的结果是可以理解的, 同时也说明晶场作用的详细过程还需进一步研究。

二、晶体场效应

晶场作用使得晶体中顺磁离子的状态发生改变,也使含有这些离子的晶体的性质发生某些变化,这种现象称为晶场效应。产生这种效应的根本原因是晶体中离子的状态和自由离子状态不同,原自由离子状态的能级会产生 Stark 劈裂,原波函数会产生组态之间的混合,从而会影响到光谱性质和磁学、电学及热学性质,下面我们介绍几种典型的效应。

1. L^N 组态内的跃迁

L^N 组态内各种状态的宇称是相同的,因此,在这种情况下,对于原子或自由离子状态,电偶极跃迁是宇称禁戒的。但是,在晶体场作用下,奇次晶场使相反宇称的组态混入到 L^N 组态之中,才使得 L^N 组态内各状态之间的电偶极跃迁成为可能,从而解释了稀土材料中的发光现象。1962年, Judd 和 Ofelt 提出了 4f 组态跃迁的振子强度计算公式^[6,7]:

$$P_{cd} = \frac{8\pi^2 m c \sigma \chi_{cd}}{3h(2J+1)} \sum_i Q_i \times \langle f^N[\alpha SL]J \| U^{\lambda} \| f^N[\alpha' S' L']J' \rangle^2, \quad (8)$$

式中 m 为电子质量, c 为光速, h 为普朗克常数, σ 为两个跃迁能级的能量差,单位为波数,折射率因子

$$\chi_{cd} = (n^2 + 2)^2 / 9n, \quad n \text{ 为折射率,}$$

$\langle \dots \| U^{\lambda} \| \dots \rangle$ 为约化矩阵元, Q_i 为振子强度参数。

偶次晶场项还可使状态产生 J 混效应,这种效应在能级计算中是要考虑的。另外,稀土离子在晶体中会产生超敏感跃迁,跃迁的选择定则是: $\Delta L, \Delta J \leq 2, \Delta S = 0$ 。这种跃迁依赖于离子的局部对称性和配位体的类型,研究结果表明它与线性晶场项有关,具有这种晶场对称性的点群只有 C_n, C_{nv} 和 C_s 等十个。

2. 比热的 Schottky 效应

由于顺磁离子在晶场中产生 Stark 能级分裂,因此,当物体加热时,一部分热将用于激发离子,使它由基态跃迁到略高于基态的激发态,所以,含顺磁离子的材料的热容量或比热相对

于不含顺磁离子的材料将有所增加,增加的比热用下式计算:

$$c_t = R \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\sum_i g_i E_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_i g_i \exp(-E_i/kT)} \right), \quad (9)$$

式中 g_i 为 E_i 能级的简并度, R 为每摩尔中顺磁离子的数目,利用 (9) 式对 PrP 材料计算了 c_t , 得到和实验一致的结果,见图 1^[8]。

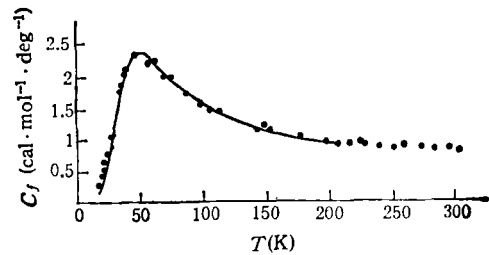


图 1 PrP 的 Schottky 比热和温度的关系
..... 为实验值; —— 为计算值

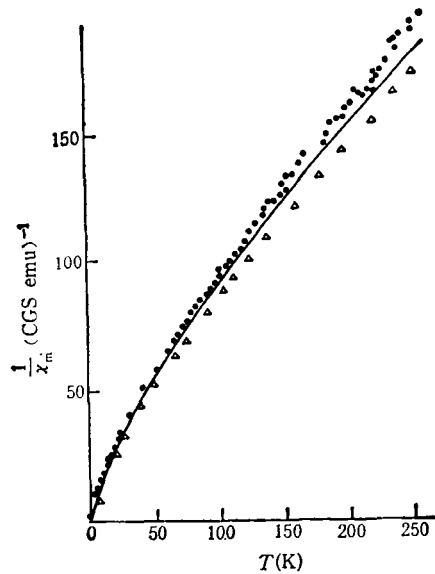


图 2 NdF₃ 的磁化率和温度关系
● 为 Kern 的实验值; △ 为 Caro 等人的实验值;
—— 为计算值

3. 磁化率的温度效应

这个效应与比热一样也是由于能级劈裂引起的。根据 Van Vleck 公式,磁化率为

$$\chi = N \sum_i \{ [(E_i^{(0)})^2 / kT] - 2E_i^{(0)} \}$$

$$\times \exp(-E_i^{(0)}/kT), \quad (10)$$

$$E_i^{(1)} = \beta \langle \phi_i | L + 2S | \phi_i \rangle, \quad (11)$$

$$E_i^{(2)} = \beta \sum_j \frac{|\langle \phi_i | L + 2S | \phi_j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (12)$$

式中 β 为玻尔磁子, N 为每摩尔中的分子数, k 为玻耳兹曼常数, $E_i^{(0)}$ 和 $E_j^{(0)}$ 为未受磁场作用时的晶场能级. 利用这个公式计算, 结果和实验符合也很好, 见图 2^[9].

表 4 32 个点群中 f^6 组态 ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 跃迁

| 晶系 | 点群 | ${}^7F_J (J=0,1,2,4,6)$ 的能级数目 | | | | | ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 的跃迁数目 | | | | |
|----|--------------------------|-------------------------------|---|---|---|----|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0→0 | 0→1 | 0→2 | 0→4 | 0→6 |
| 三斜 | C_1 1 | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 |
| | C_i $\bar{1}$ | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 单斜 | C_2 m | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 |
| | C_2 2 | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 |
| | C_{2h} 2/m | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 正交 | C_{2v} mm ² | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 1 | 3 | 4 | 7 | 10 |
| | D_2 222 | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 0 | 3 | 3 | 6 | 9 |
| | D_{2h} mmm | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 四角 | C_4 4 | 1 | 2 | 4 | 7 | 10 | 1 | 2 | 2 | 5 | 6 |
| | C_{4v} 4mm | 1 | 2 | 4 | 7 | 10 | 1 | 2 | 2 | 4 | 5 |
| | S_4 $\bar{4}$ | 1 | 2 | 4 | 7 | 10 | 0 | 2 | 3 | 4 | 7 |
| | D_{2d} $\bar{4}2m$ | 1 | 2 | 4 | 7 | 10 | 0 | 2 | 2 | 3 | 5 |
| | D_4 422 | 1 | 2 | 4 | 7 | 10 | 0 | 2 | 0 | 3 | 4 |
| | C_{4h} 4/m | 1 | 2 | 4 | 7 | 10 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | D_{4h} 4/mmm | 1 | 2 | 4 | 7 | 10 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 三角 | C_3 3 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 |
| | C_{3v} 3m | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 |
| | D_3 32 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 2 | 4 | 6 |
| | D_{3d} $\bar{3}m$ | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | S_6 $\bar{3}$ | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 六角 | C_6 6 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 1 | 2 | 2 | 2 | 5 |
| | C_{6v} 6mm | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 1 | 2 | 2 | 2 | 4 |
| | D_6 622 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 0 | 0 | 3 |
| | C_{3h} $\bar{6}$ | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 1 | 4 | 4 |
| | D_{3h} $\bar{6}m2$ | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 1 | 3 | 3 |
| | C_{6h} 6/m | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | D_{6h} 6/mmm | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 立方 | T 23 | 1 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| | T_d $\bar{4}3m$ | 1 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| | T_h m3 | 1 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | O 432 | 1 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | O_h m3m | 1 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |

4. 电子云扩大效应

电子云扩大效应是一种形象说法, 它所反映的物理事实是晶体中电子和电子的相互作用比自由离子状态时要减弱, 反映这个作用的 Racah 参数或 Slater 参数要变小, 减小程度和晶体的组成和结构有关。实验上已经研究了离子的第一配位体对这种效应的影响次序^[10]

$$\begin{aligned} & \text{自由离子} < \text{F}^- < \text{O}^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \\ & < \text{I} < \text{S}^{2-} < \text{Se}^{2-} < \text{Te}^{2-}. \end{aligned} \quad (13)$$

它的产生原因也是由于晶场作用引起的^[11]。

除上面几种效应外, 晶体场对电导、热导、自旋-晶格弛豫、Jahn-Teller 效应、中子散射等物理过程都产生一定效应, 这里不一一介绍。

三、晶体场理论的应用

1. 晶场理论是研究固体材料光学、磁学、电学和热学等性质的重要理论基础之一^[12], 特别对于各种谱学(波谱、光谱、能谱)研究是一种必备知识。同时, 也是自然矿物和工业材料分析的重要手段, 晶场理论在矿物学上的应用已有专著^[13], 这里不再详述。

2. 根据晶场理论可用光谱方法探知晶体的结构。离子在晶体中的能级劈裂数目由它所处的局部对称性确定, 能级间的跃迁数目由选择定则确定, 这样, 我们可以利用试探离子的荧光行为来探知离子格位所处的局部对称性, 这种方法就是通常所说的荧光结构探针, f^6 组态的 Eu^{3+} (或 Sm^{2+}) 离子是最为合适的离子, 已经计算了 ${}^7\text{F}_J$ 能级在 32 个点群中的分裂数目和 ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 的跃迁数目, 见表 4^[14]。通常以痕量将这种离子掺杂到化合物中去, 根据它的发光行为, 借助于表 4, 可以探测化合物中被取代离子周围环境的对称性及取代的格位, 把光谱和结构联系起来。对多格位的情况, 还可以了解化学反应的规律和动力学过程。

3. 晶场作用对发光材料的发光行为影响极大, 特别对于 d 族元素和 f 族的 f-d 跃迁, 因 d 电子裸露在外层而直接受到晶场作用。因此,

晶体不同, 一种激活离子可以有完全不同的发光波段, 例如 Ce^{3+} 离子, 在不同基质中荧光发射相差很大, $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的发射波长为 300nm, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的发射波长为 690nm, 这样就可利用这个效应来调整波长使其符合使用要求。在能量转换中这个效应也很重要, 可选择适当的基质, 使敏化离子的发射和激活离子的吸收重叠最大, 达到有效转移的目的。

4. 在晶体化学研究方面也可以利用晶场理论对价态、共价程度、浓度以及配位体的有效电荷等物理或化学量进行分析计算。

晶场理论虽然发展较早, 但是, 它并不是完整无缺的, 也还有很多问题需要深入研究, 例如晶场作用的机制和物理过程还没有完全清楚, 计算方法还显得繁杂, 理论计算还需要改善; L^N 组态内的跃迁几率到底和那些因素有关, 怎样用从头算方法把它计算正确; 晶场强度和那些因素有关, 怎样由微观因素来确定它; 什么样的物理模型既能正确反映实际, 又能减少参数; 奇次项晶场参数怎么求等。因此, 它仍然是一个需要发展的科学领域。

- [1] C. A. Morrison, R. P. Leavitt, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishing Company, 5(1982), 461.
- [2] B. Di Bartolo, Optical Interactions in Solids, John Wiley and Sons Inc, (1968), 193.
- [3] M. Sachs, Solid State Theory, McGraw-Hill Book Company Inc., (1963), 81.
- [4] H. M. Crosswhite et al., J. Chem. Phys., 64(1976), 1981.
- [5] D. J. Newman, Advan Phys., 20(1971), 197.
- [6] B. R. Judd, Phys. Rev., 127(1962), 750.
- [7] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., 37(1962), 511.
- [8] I. E. Paukov et al., Sov. Phys. Solid. State, 18(1976), 662.
- [9] P. Caro et al., J. Chem. Phys., 74(1981), 2698.
- [10] D. J. Newman, Aust. J. Phys., 30(1977), 315.
- [11] 张思远, 发光与显示 No. 3(1982), 12.
- [12] P. Fulde, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishing Company, 2 (1979), 295.
- [13] R. G. Burns, Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge University Press, (1970).
- [14] 张思远, 发光与显示, No. 3(1983), 18.