

Blaue, grüne und rote Upconversion-Emission von Lanthanoid-dotierten LuPO_4 - und YbPO_4 -Nanokristallen in transparenter kolloidaler Lösung**

Stephan Heer, Olaf Lehmann, Markus Haase und Hans-Ulrich Gudel*

Wir berichten hier über die erste Beobachtung von Photonen-Upconversion in klarer Lösung, d.h. über die Emission von sichtbarem Licht bei Bestrahlung einer Lösung mit infrarotem Licht. Die Lösungen, die diesen Mehrphotonenprozess zeigen, bestehen aus transparenten Kolloiden Lanthanoid-dotierter Nanopartikel. Lanthanoid-dotierte kristalline und amorphe Substanzen spielen als makrokristalline Materialien eine entscheidende Rolle in der Beleuchtungs-, Display- und Festkörperlaser-Technik.^[1,2] Viele dieser Materialien zeigen nicht nur eine hohe Lumineszenzquantenausbeute, sondern auch Mehrfachemissionen, da normalerweise mehrere angeregte metastabile Zustände vorhanden sind.

In den letzten Jahren berichteten verschiedene Forschungsgruppen über die Dotierung von nanokristallinen Wirtsgittern mit Ionen der f-Elemente.^[3–15] Dabei sind Liganden-stabilisierte Nanopartikel von speziellem Interesse, da sie die Vorzüge einer starren Kristallumgebung für das Dotierungssion mit dem Vorteil einer hohen (kolloidalen) Löslichkeit in Flüssigkeiten verbinden. In vorangehenden Arbeiten wurde gezeigt, dass Liganden-stabilisierte Nanokristalle der Lanthanoidphosphate mit engen Teilchengrößenverteilungen hergestellt werden können.^[3–5,15] Da kolloidale Lösungen dieser Materialien häufig hohe Lumineszenzquantenausbeuten der Dotierungssionen^[3–4,15] zeigen, könnten solche nanokristallinen Systeme als aktive Komponenten in zukünftigen Elektrolumineszenz-Anwendungen, für die Markierung von Biomolekülen oder zur Signalverstärkung in Faseroptikkabeln Verwendung finden.^[4,15,16]

Für das Phänomen der Photonen-Upconversion, bei der das emittierte Licht eine kürzere Wellenlänge hat als das anregende, sind weitere mögliche Anwendungen zu erwarten. Upconversion-Emissionen wurden in zahlreichen makrokristallinen dotierten Materialien beobachtet und untersucht,

meist in Oxiden oder Halogeniden. Die effizientesten derzeit bekannten Upconversion-Leuchtstoffe beruhen auf den Upconversion-Ionen Er^{3+} (von nahem Infrarot (NIR) nach grün) und Tm^{3+} (von NIR nach blau), oft in Kombination mit Yb^{3+} -Ionen als sensibilisierender Komponente.^[17] Die Anwendungen reichen vom Nachweis des nahen Infrarots^[18] bis zur Bilderzeugung und zu Lasermaterialien.^[19] Ein rot, grün und blau emittierendes dreidimensionales Farbdisplay, basierend auf Upconversion-Prozessen in einem Glas, wurde ebenfalls beschrieben.^[20]

In der Literatur gibt es bereits eine Reihe von Berichten über Upconversion-Lumineszenz in Nanomaterialien.^[21–24] Allerdings wurden alle diese Untersuchungen an Pulvern ausgeführt. Der entscheidende Test ist, die Partikel in einer völlig transparenten kolloidalen Lösung zu dispergieren, um dann die Upconversion im flüssigen Zustand anzuregen. Damit wird nicht nur die Partikelqualität getestet, sondern darüber hinaus die Voraussetzung geschaffen, um das Upconversion-Prinzip für Bilderzeugungs- und Markierungs-Anwendungen in Lösung einsetzen zu können. Neben guter Kristallinität der Partikel erfordert dieser Ansatz eine akzeptable Teilchengrößenverteilung und eine geeignete Modifizierung der Teilchenoberflächen, um die kolloidale Löslichkeit der Partikel zu gewährleisten. In der vorliegenden Studie verwenden wir die hinreichend beschriebenen Upconversion-Paare $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ und $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, um die prinzipielle Möglichkeit einer Anregung und Anwendung der Upconversion in Lösungen zu demonstrieren.^[17]

Nanopartikel aus Liganden-stabilisierten Lanthanoidphosphaten, die nach der im experimentellen Teil angegebenen Methode hergestellt wurden, sind in organischen Lösungsmitteln leicht dispergierbar und bilden kolloidale Lösungen aus gut separierten Partikeln.^[3–5,15] Abbildung 1a zeigt Aufnahmen der $\text{LuPO}_4:49\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Tm}^{3+}$ -Nanopartikel im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM). Die Probe weist die für diese Herstellungsmethode typische enge Teilchengrößenverteilung sowie einen mittleren Teilchendurchmesser zwischen 6 und 8 nm auf. Analog den $\text{YbPO}_4:5\% \text{Er}^{3+}$ -Nanopartikeln^[5] zeigen auch die $\text{LuPO}_4:49\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Tm}^{3+}$ -Nanopartikel in den Pulver-Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 1b) stark verbreiterte Reflexe bei denjenigen Positionen, die der tetragonalen Xenotim-Phase von makrokristallinem YbPO_4 und LuPO_4 entsprechen. Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe wird mit der Debye-Scherrer-Gleichung eine Teilchengröße von etwa 7 nm berechnet (Formfaktor $K = 1.0$). Dieser Wert entspricht recht gut der mittleren Größe, die aus den TEM-Aufnahmen bestimmt wurde.

Abbildung 2a zeigt ein Übersichts-Absorptionsspektrum einer transparenten kolloidalen Lösung mit 6.7 Gew.-% $\text{YbPO}_4:5\% \text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen in Chloroform. Es wird durch die starke NIR-Absorptionsbande des $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ -Übergangs von Yb^{3+} bei etwa 10500 cm^{-1} dominiert. Die schwachen Absorptionsbanden im Vis-Bereich können, wie in der Abbildung angegeben, f-f-Übergängen von Er^{3+} zugeordnet werden. Abbildung 2b zeigt das Upconversion-Lumineszenzspektrum derselben Lösung unter Anregung mit einer Laserleistung von 300 mW beim besonders intensiven Absorptionspeak bei 10230 cm^{-1} (Pfeil in Abbildung 2a).

[*] Prof. Dr. H.-U. Gudel, S. Heer
Departement für Chemie und Biochemie
Universität Bern
3000 Bern 9 (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-4399
E-mail: hans-ulrich.guedel@iac.unibe.ch

O. Lehmann, Dr. M. Haase
Institut für Physikalische Chemie
Universität Hamburg
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)

[**] Wir danken A. Kornowski und S. Bartholdi-Nawrath für die TEM-Untersuchungen und Dr. K. Kömpe für die Messung der Pulver-Röntgendiffraktogramme. Teile dieser Arbeit wurden durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

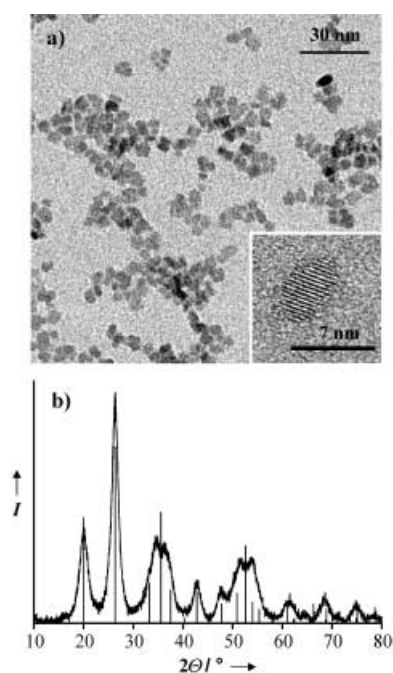


Abbildung 1. a) TEM-Aufnahme der $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ -Nanokristalle; Einschub: hochaufgelöstes Bild eines Nanokristalls. b) Pulver-Röntgendiffraktogramm der $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ -Nanokristalle. Das Liniendiagramm entspricht den Literaturangaben für makrokristallines LuPO_4 (Referenzdaten: PDF-Nr. 84–377, tetragonal raumzentriertes Gitter, Raumgruppe I_{41}/amd).

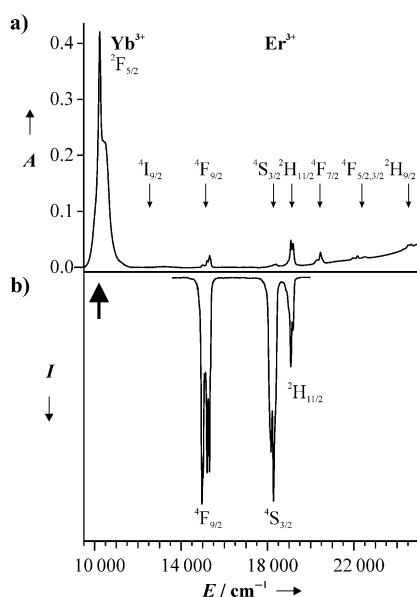


Abbildung 2. a) Absorptionsspektrum des $\text{YbPO}_4\text{:}5\%\text{Er}^{3+}$ -Kolloids mit Bezeichnung der optischen Übergänge. b) Upconversion-Lumineszenzspektrum mit Bezeichnung der Übergänge. Anregung bei $10\,230\text{ cm}^{-1}$ (siehe Pfeil) mit einer Laserleistung von 300 mW.

Diese Lumineszenz ist mit dem bloßen Auge sichtbar und erscheint grün. Abbildung 3a schließlich zeigt das Upconversion-Lumineszenzspektrum einer transparenten kolloidalen Lösung mit 6.7 Gew.-% $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ -Nanokris-

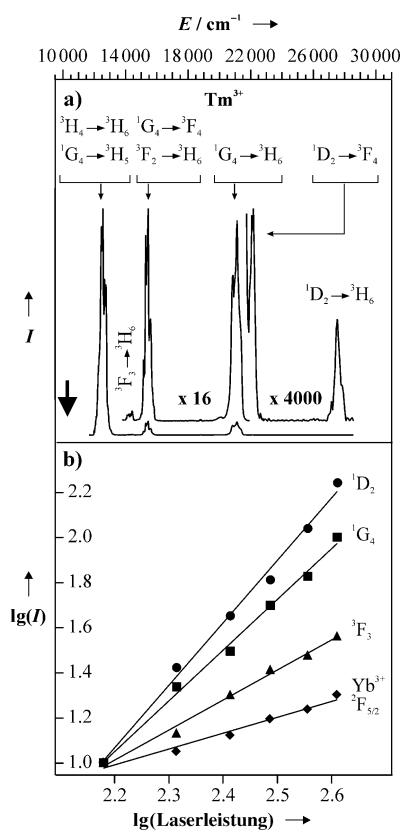


Abbildung 3. a) Wie in Abbildung 2b, aber für $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$. b) Leistungsabhängigkeit der $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ -Upconversion-Intensität der Banden bei $22\,000\text{ cm}^{-1}$ (\bullet , $1\text{D}_2 \rightarrow 3\text{F}_4$), $21\,000\text{ cm}^{-1}$ (\blacksquare , $1\text{G}_4 \rightarrow 3\text{H}_6$), $14\,000\text{ cm}^{-1}$ (\blacktriangle , $3\text{F}_3 \rightarrow 3\text{F}_4$) und $10\,000\text{ cm}^{-1}$ (\blacklozenge , $2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}$ von Yb^{3+}).

tallen in Chloroform unter 300-mW-Anregung des $2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$ -Übergangs von Yb^{3+} bei $10\,230\text{ cm}^{-1}$ (Pfeil in Abbildung 3a). Diese Upconversion-Lumineszenz erscheint blau und rot. Für beide Proben fanden wir Upconversion-Anregungsspektren entsprechend der $2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$ -Absorptionsbande von Yb^{3+} in Abbildung 2a.

Der Nachweis von Upconversion-Lumineszenz in Lösung – durch Augenschein und mithilfe der Spektroskopie – ist bemerkenswert und konnte unseres Wissens bislang nicht erbracht werden. Frühere Versuche, Upconversion-Lumineszenz in molekularen Komplexen von Er^{3+} und Tm^{3+} anzuregen, waren fehlgeschlagen.^[25] Wir führen die Beobachtung der Upconversion in unseren Lösungen auf eine hohe Kristallqualität der Nanopartikel zurück. Aufgrund der räumlichen Nähe zu hochenergetischen N-H- und C-H-Schwingungszuständen der Dodecylamin-Liganden und des Lösungsmittels ist es unwahrscheinlich, dass Lanthanoidionen auf der Kristalloberfläche Upconversion zeigen. In molekularen Komplexen der Lanthanoide führen diese Schwingungszustände nämlich zu einer effizienten Löschung der angeregten metastabilen Zustände. Wir schreiben die beobachtete Upconversion folglich den Er^{3+} - und Tm^{3+} -Ionen zu, die die entsprechenden Yb^{3+} - und Lu^{3+} -Ionen im Inneren des Nanokristalls ersetzen.

Die beobachteten Upconversion-Spektren in Abbildung 2a und Abbildung 3a gleichen den entsprechenden

Spektren der festen Oxide mit Er^{3+} und Tm^{3+} , sodass wir analoge Upconversion-Mechanismen erwarten können. In unserer $\text{YbPO}_4\text{:}5\%\text{Er}^{3+}$ -Probe fungiert das Wirtsgitter als Sensibilisator, und die Yb^{3+} -Anregungen können als excitonisch angesehen werden. In einem ersten strahlungslosen Energietransferschritt wird die Energie des durch ein NIR-Photon angeregten $^2\text{F}_{5/2}$ -Zustandes eines Yb^{3+} -Ions (etwa 10230 cm^{-1}) auf ein Er^{3+} -Ion übertragen und regt dieses in den $^4\text{I}_{11/2}$ -Zustand an. Ein zweites NIR-Photon regt das Er^{3+} -Ion anschließend in einen hochenergetischen Zustand an, dessen Energie im sichtbaren Spektralbereich liegt. Emission von $^2\text{H}_{11/2}$ und $^4\text{S}_{3/2}$ führen zur dominanten grünen Lumineszenz zwischen 19300 cm^{-1} und 18000 cm^{-1} . Die rote Emission mit dem Zentrum bei 15200 cm^{-1} stammt vom $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang von Er^{3+} . In makrokristallinen Upconversion-Materialien aus $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ kann das Intensitätsverhältnis von grünen und roten Emissionen durch Veränderung der Yb^{3+} - und Er^{3+} -Konzentrationen abgestimmt werden. Wir erwarten das gleiche Verhalten in Nanomaterialien.

Das $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ -System zeigt ein noch wesentlich vielfältiger ausgeprägtes Upconversion-Schema (Abbildung 4). Die Energie von bis zu vier angeregten $^2\text{F}_{5/2}$ -

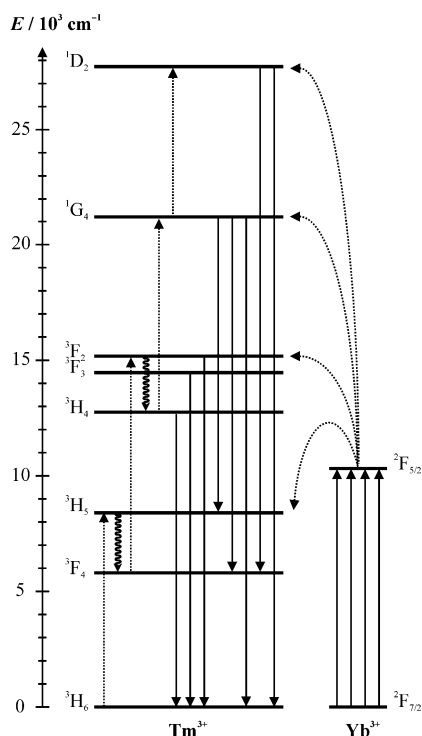


Abbildung 4. Energieniveau- und Upconversion-Schema für $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$. Volle, gepunktete und gewellte Pfeile markieren strahlende Übergänge, strahlungslose Energietransfers bzw. Mehrfach-Phononenrelaxationsprozesse.

Zuständen (bei etwa 10230 cm^{-1}) von Yb^{3+} kann sequenziell durch strahlungslosen Energietransfer auf ein Tm^{3+} -Ion übertragen werden, das damit bis zum $^1\text{D}_2$ -Niveau im nahen UV angeregt wird. Dies ist in Einklang mit unseren experimentellen Ergebnissen. Wir beobachten Upconversion-Emissionen von vier unterschiedlichen Niveaus mit einer domi-

nanten blauen Bande um 21000 cm^{-1} , die dem $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ -Übergang von Tm^{3+} zuzuordnen ist. Die Zuordnungen in Abbildung 3a, die direkt aus den bekannten Energiedifferenzen zwischen den spektroskopischen Zuständen abgeleitet werden können, werden durch die experimentelle Leistungsabhängigkeit der zugehörigen Upconversion-Emissionsintensitäten bestätigt. In Abbildung 3b ist die Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserleistung für die vier unterschiedlichen Emissionen dargestellt. Die experimentellen Daten zeigen in der doppelt-logarithmischen Darstellung Steigungen von 2,9, 2,2, 1,3 und 0,7, die gemäß Lit. [26] gut mit den in Abbildung 4 schematisch dargestellten Vier-, Drei-, Zwei- bzw. Ein-Photonen-Anregungsprozessen übereinstimmen.

Wir haben die Möglichkeit demonstriert, die Emission von blauem, grünem und rotem Licht in transparenten kolloidalen Lösungen durch Upconversions-Anregung im nahen IR zu erzeugen. Wir betrachten diese Arbeit als einen ersten und wichtigen Schritt zur Entwicklung von Materialien mit Anwendungspotenzial für Displays und Lumineszenz-Marker in flüssigen Medien. Extrem intensive und kostengünstige Halbleiterlichtquellen sind für den Spektralbereich um 980 nm erhältlich, und die Upconversions-Anregung von sichtbarer Lumineszenz wäre eine elegante Alternative für solche Anwendungen. Die Gesamteffizienz des Upconversion-Prozesses in unseren Proben ist verglichen mit der in Pulvern der besten makrokristallinen Upconversion-Leuchtstoffe noch sehr gering. Allerdings gibt es eine ganze Reihe möglicher Verbesserungen, die wir momentan untersuchen. Eine naheliegende Möglichkeit ist die Verwendung von Wirtsgittern mit niedrigeren Phononenenergien, um Mehrfach-Phononenrelaxationsprozesse abzuschwächen und dadurch die Lebensdauer der metastabilen Zustände zu vergrößern, die an den Upconversion-Prozessen beteiligt sind. Eine andere Richtung ist die Abkapselung der Nanokristalle von hochenergetischen Schwingungszuständen durch Aufbringen einer kristallinen Schicht einer inerten Umman-

Experimentelles

Er^{3+} -dotierte LuPO_4 - und YbPO_4 -Nanopartikel wurden nach der bereits beschriebenen Methode hergestellt.^[5] Die Synthese von Liganden-stabilisierten $\text{LuPO}_4\text{:Yb,Tm}$ -Nanopartikeln erfolgte analog durch Umsetzung von 5 mmol hydratisiertem Luthetiumchlorid, 4,9 mmol hydratisiertem Ytterbiumchlorid und 0,1 mmol hydratisiertem Thuliumchlorid mit Phosphorsäure in einer hochsiedenden Mischung der komplexierenden Lösungsmittel Tributylphosphat, Trihexylamin und Diphenylether. Die Oberfläche der Partikel wurde anschließend modifiziert, um ihre Löslichkeit in Chloroform zu erhöhen. Dazu wurden unter Stickstoff bei 100°C 500 mg $\text{LuPO}_4\text{:}49\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ oder $\text{YbPO}_4\text{:}5\%\text{Er}^{3+}$ in 5 g Dodecylamin gelöst.^[5] Nach einer Stunde bei 100°C ließen wir die Lösung auf etwa 50°C abkühlen; danach wurde mit 5–10 mL Toluol gemischt. Die Nanopartikel wurden aus dieser Lösung durch Zugabe von 20–30 mL Methanol gefällt, der Niederschlag durch Zentrifugation abgetrennt, dreimal mit Methanol gewaschen und zum Schluss bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Proben für diese Arbeit wurden durch Lösen von 300 mg des Nanopartikel-Pulvers in 3,00 mL CHCl_3 (Fluka, $\geq 99,5\%$) hergestellt, wobei eine nahezu transparente Dispersion mit einer Konzentration von 6,7 Gew.-% erhalten wurde. Eine optisch vollkommen

transparente Dispersion wurde durch Filtrieren der Lösung über einen 0.2- μm -Filter erhalten. Absorptionsspektren der Kolloide wurden auf einem Varian-Cary-5E-Spektralphotometer in Küvetten mit 1 cm Schichtdicke (Hellma, QX) gemessen. Die Lumineszenzspektren wurden an denselben Proben in denselben Küvetten gemessen. Für die Messungen der Upconversion-Lumineszenz wurden die Proben im NIR mit einem durchstimmbaren Ti-Saphir-Laser (Spectra Physics 3900S) angeregt, der durch einen frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Laser (Spectra Physics Millennia SX-FRU) gepumpt wurde. Die Lumineszenz wurde mit einem 0.85-m-Doppelmonochromator (Spex 1402) analysiert, wobei ein Gitter mit 1200 Linien pro mm verwendet wurde (Blaze-Winkel optimal für 500 nm). Nachgewiesen wurde die Strahlung mit einem gekühlten Photomultiplier (Hamamatsu 3310-01) unter Verwendung eines Photonen-zähl-systems (Stanford Research SR 400). Alle Spektren wurden bezüglich der Empfindlichkeit des Monochromators und des Nachweissystems sowie bezüglich des Brechungsindex der Luft (Vakuumkorrektur) korrigiert und als Photonenflussdichte gegen Wellenzahlen aufgetragen. In allen Versuchen wurde der Anregungslaser mit einer Linse mit $f = 53$ mm fokussiert. Die Röntgendiffraktogramme der Pulverproben wurden mit einem Philips-X'pert-System aufgenommen. Hochaufgelöste Elektronenmikroskopie-Aufnahmen der Partikel wurden mit einem Philips-CM-300-UT-Transmissions-Elektronenmikroskop, ausgerüstet mit einer CCD-Kamera (Gatan), erhalten.

Eingegangen am 3. Februar 2003 [Z51091]

Stichwörter: Kolloide · Lanthanoide · Lumineszenz · Nanokristalle · Upconversion

- [1] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer, Berlin, **1994**.
- [2] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [3] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824.
- [4] K. Riwotzki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 573.
- [5] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase, *J. Phys. Chem. B*, zur Veröffentlichung angenommen.
- [6] M. Yin, W. Zhang, S. Xia, J.-C. Krupa, *J. Lumin.* **1996**, *68*, 335.
- [7] G. E. S. Brito, S. J. L. Rebeiro, V. Briois, J. Dexpert-Ghys, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 261.
- [8] B. Tissue, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2837.
- [9] K. Riwotzki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10129.
- [10] Y. L. Soo, S. W. Huang, Z. H. Ming, Y. H. Kao, G. C. Smith, E. Goldburt, R. Hodel, B. Kulkarni, J. V. D. Veladiadis, R. N. Bhargava, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 5404.
- [11] T. Schmidt, G. Müller, L. Spanhel, K. Kerkel, A. Forchel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 5404.
- [12] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 840.
- [13] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090.
- [14] Z. Wie, L. Sun, C. Liao, C. Yan, S. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1447.
- [15] G. A. Hebbink, J. W. Stouwdam, D. N. Reinhoudt, F. J. M. van Veggel, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1147.
- [16] P. Schuetz, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4509.
- [17] „Upconversion Phosphors“: M. P. Hehlen, M. L. F. Phillips, N. J. Cockroft, H. U. Güdel, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol. 10, Pergamon/Elsevier, Oxford, **2001**, S. 9456.
- [18] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 84.
- [19] W. Lenth, R. M. Mcfarlane, *J. Lumin.* **1990**, *45*, 346–350.
- [20] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, *Science* **1996**, *273*, 1185.
- [21] D. Matsuura, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4526.
- [22] G. Yi, B. Sun, F. Yang, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2910.
- [23] J. A. Cabobianco, J. C. Boyer, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2915.
- [24] A. Amitava, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1909.
- [25] C. Reinhard, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1048.
- [26] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, M. P. Hehlen, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3337.