

# 三价铕离子配合物的激光光谱研究\*

彭文基 周建英 欧阳忠

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

龚孟濂 孟建新 杨燕生

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘 要** 利用高灵敏度的时间分辨激光光谱技术研究了在配位场作用下  $\text{Eu}^{3+}$  的直接激发与发射特性。 $\text{Eu}^{3+}$  的直接激发光谱(特别是  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  的超灵敏跃迁)及其发射光谱随不同的配合物的变化,同时观测到与配位对称性及配位强度有联系的  ${}^7F_1 - {}^5D_0$  磁偶极跃迁的分裂。在对  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  跃迁共振与非共振的 10 ps 激光脉冲的激励下,都可以立即观察到  ${}^5D_0 - {}^7F_J (J = 2, 3, 4)$  的发射,说明  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0$  能态的布居时间小于 10 ps, 并叠加有一个皮秒到纳秒量级时间衰减过程的带状谱。

**关键词** 铕离子配合物, 激光光谱。

## 1 引 言

稀土元素独特的物理特性和化学特性,为稀土元素的广泛应用提供了基础。目前,稀土金属和化合物已成为发展现代尖端科学技术不可缺少的特殊材料。由于稀土元素含有未充满的 4f 电子,使一些稀土原子(或离子)在可见光区有类线状的吸收光谱及复杂的谱线,因而它们可用于制备发光材料,光电源材料和激光材料。近年来开展了稀土元素生物化学方面的研究,把稀土离子作为生物体中碱土金属结合位置的探针,这是由于稀土离子(如铕(III)离子( $\text{Eu}^{3+}$ ))的发光是 4f 电子跃迁的结果,而 4f 电子受到  $5s^2$ 、 $5p^6$  电子的屏蔽,所以其发光即使在外界物质的作用下依然保持类原子的线状谱线特征,便于较精确地分析外界环境(如与稀土离子配位的生物分子)对其发光的影响。铕离子配合物是一类重要的发光物质,它在化学和医学等领域已得到应用。以往多数通过激发配体,将激发能量传递给铕离子,间接使 4f 电子得到激发,然后发出特征荧光<sup>[1,2]</sup>。本文利用直接激发配合物中的铕离子,来研究铕离子的 4f 电子的特征发光受配体的影响,为进一步开展同类性质的研究工作创造条件。

## 2 实验系统

采用高重复率和低功率的同步泵浦可调谐带腔倒空器的染料激光(美国光谱物理公司,

\* 国家攀登计划“飞秒脉冲及超快过程”项目基金资助的课题。

收稿日期:1993年7月5日;收到修改稿日期:1994年3月28日

3000 系列)脉冲激励  $\text{Eu}^{3+}$  配合物, 重复率为 4 MHz, 平均功率为 20 mW, 脉冲的时间宽度为 5 ps, 染料激光的可调谐范围为 564.0 nm~630.3 nm, 调谐精度达 0.1 nm, 用 5 cm 焦距的透镜会聚激光于样品上, 光斑的直径约为 0.2 mm, 利用同步扫描条纹照相机(日本 HAMAMATSU, 带 M1955 同步扫描单元, 时间分辨率 10 ps, 扫描的时间范围 1890 ps)记录其诱导荧光, 来分析室温 290 K, 在配体影响下的  $\text{Eu}^{3+}$  的直接激发过程及激发光谱。

样品是  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体粉末(含结晶水的三氯化铈晶体, 纯度: 99.99%, Ald-rich Chemical Co., USA)和  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  晶体粉末(TTA: 噻吩甲酰三氟丙酮, phen: 邻菲罗啉, TTA 和 phen 都是螯合配位体, 均为分析纯), 后者按文献[3]的方法合成。由于同步扫描条纹相机是二维列阵的高增益微通道探测系统, 加上 W2 型的摄谱仪(色散率在 580.0 nm 附近约 0.5 nm/channel), 并利用大口径的透镜系统接收, 这样可以同时灵敏地记录样品受激后的发光随波长分布和随时间的演变过程。从 570.0 nm~595.0 nm 对铈离子的  ${}^7F_{0,1} - {}^5D_0$  进行调谐直接激发, 加入了三块滤光片把激光滤掉, 记录 600.0 nm 长波方向的铈离子特征发光受配位场的影响情况。

### 3 实验结果与分析

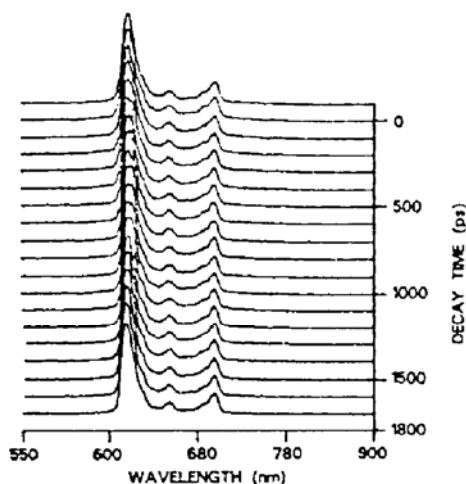


Fig. 1 The wavelength dependent and time-resolved emission spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  under the resonant excitation of  $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0 - {}^5D_0$  transition at 579.3 nm

图 1 和图 2 分别为在共振和非共振激发铈离子的  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  的跃迁下获得的  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的荧光波长分布及其随时间衰减的光谱图, 可见二种激发方式都可以观测到铈离子的  ${}^5D_0 - {}^7F_J (J = 2, 3, 4)$  的特征荧光, 而且这些发光在非共振和共振的调谐激光激励的时刻已经响应, 说明铈离子的  ${}^5D_0$  能态的布居时间小于 10 ps, 与间接激发配体并通过传能来布居  ${}^5D_0$  的微秒级过程大不相同<sup>[1,2]</sup>。在非共振的皮秒脉冲激励下有一

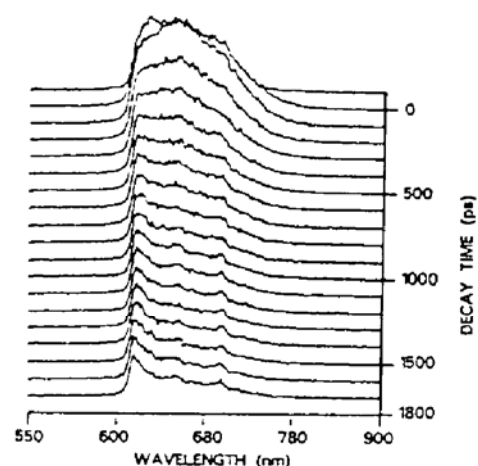


Fig. 2 The wavelength dependent and time-resolved emission spectrum of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  under the nonresonant excitation of  $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0 - {}^5D_0$  transition at 572.8 nm

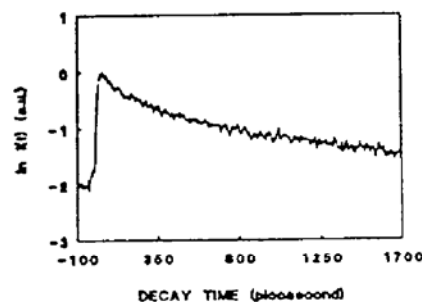


Fig. 3 The non-exponential time decay curve of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  emission at about 625 nm, excited at 572.8 nm and observed at room temperature

个明显的非指数皮秒到纳秒量级非指数衰减的带状谱(见图 3)叠加在上面,这可能是在非共振激发下,激发起配体 TTA<sup>-</sup> 以及 phen 与铕离子之间强耦合的振动态<sup>[3]</sup>(因为 TTA 的三重态的能级与 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>J</sub> 能级相近,形成强耦合振动态是可能的),因此观察到一个如此快速的过程,这种强耦合的振动态对非共振激励产生铕离子的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级布居起作用(已另文讨论<sup>[4]</sup>)。在共振激励下,铕离子较强的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 2, 3, 4) 的特征荧光,其发光在 1600 ps 的时间域中远没有衰减完毕,说明 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 激发态的寿命远长于纳秒;相对而言,此时带状谱较弱,难于分析。本文主要分析在不同配位体作用下铕离子的特征发光情况。

### 3.1 EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 Eu(TTA)<sub>3</sub>phen 晶体中铕离子的发射谱

图 4 和图 5 分别是室温下 EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 Eu(TTA)<sub>3</sub>phen 晶体中铕离子在对 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级共

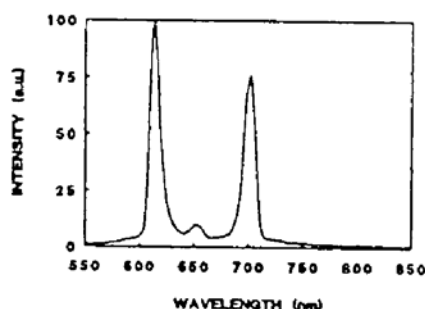


Fig. 4 The time-integrated emission spectrum of EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O within 0 ~ 1.8 nanoseconds of excited at 578.7 nm

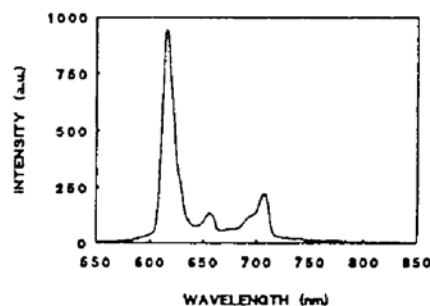


Fig. 5 The time-integrated emission spectrum of Eu(TTA)<sub>3</sub>phen within 0 ~ 1.8 nanoseconds of excited at 579.3 nm

振直接激发的 0~1800 ps 时间范围内的时间积分发射谱,光谱数据如表 1 所列,它们在 579 nm 附近只存在一个激发峰,相应于 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 吸收跃迁(见下面的激发谱分析),而 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2,4</sub> 的跃迁发光是 Eu<sup>3+</sup> 受激后的强迫电偶极子跃迁结果,<sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 的发光则属于弱电偶极子跃迁的结果<sup>[5,6]</sup>。Eu(TTA)<sub>3</sub>phen 的铕离子发光相对于 EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 发生红移,这是由于在 Eu(TTA)<sub>3</sub>phen 晶体中的 TTA 已脱 H<sup>+</sup> 而成为 TTA<sup>-</sup>,这种带负电荷的含氧配体,可形成较稳定的稀土配位物。Eu(TTA)<sub>3</sub>phen 的三个 TTA<sup>-</sup> 中各两个氧原子和 phen 中的两个氮原子对 Eu<sup>3+</sup> 产生螯合配体效应,比 EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 晶体中的 Cl<sup>-</sup> 及 H<sub>2</sub>O 的单齿配位强得多,因此 Eu(TTA)<sub>3</sub>phen 晶体系统的能级相对于 EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 降低了。同一激发功率密度对 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 跃迁进行激发,所得 Eu(TTA)<sub>3</sub>phen 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射的强度约为 EuCl<sub>3</sub>(6H<sub>2</sub>O)的 10 倍;而其他两个发射峰的强度也比 EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 的相应发射峰强几倍,说明 TTA<sup>-</sup> 和 phen 的螯合作用使 Eu<sup>3+</sup> 离子的 4f 的电偶极跃迁有更大程度的解禁。实验结果还表明在本文的激光激发功率密

Table 1. Emission spectrum data of EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O and Eu(TTA)<sub>3</sub>phen crystals under the resonant excitation at the transition <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>0</sub> of Eu<sup>3+</sup>. (I is the relative intensity, assuming the peak intensity of <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub> emission in EuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O is 100)

sample	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> - <sup>5</sup> D <sub>0</sub> resonant excitation	emission					
		<sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>2</sub>		<sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>3</sub>		<sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	
		nm	I	nm	I	nm	I
EuCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	578.7 nm	613	100	653	7	702	75
Eu(TTA) <sub>3</sub> phen	579.3 nm	616	1000	657	144	707	233

度范围内, 配合物中镧离子的发光强度随入射激光功率而线性变化, 说明发光不是由于  $\text{Eu}^{3+}$  对激光的双光子或其他非线性吸收跃迁而引起的, 而是  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  直接吸收布居  ${}^5D_0$  能级所引起的。

### 3.2 $\text{EuCl}_3(6\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 晶体中镧离子的激发谱

由于所研究的样品是粉末, 对光的散射非常严重, 一般的商用吸收谱仪不能得出其吸收谱, 而且  $\text{Eu}^{3+}$  的激发和发射是  $4f-4f$  电子跃迁的结果, 特别是  ${}^7F_0$  与  ${}^5D_0$  之间的能级跃迁, 它不符合普通的电偶极、磁偶极选择定则<sup>[7]</sup>, 其吸收跃迁强度随周围配位体的不同而相应发生明显变化, 属于超灵敏跃迁<sup>[8]</sup>, 通常的荧光光谱也很难测出。所以选用激光光谱学方法中较灵敏和较高光谱分辨率的激发光谱<sup>[9]</sup> 来研究在配位场中  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f-4f$  电子吸收光能直接从低能级向上能级跃迁的情况。这种方法是通过监测激光激发的荧光强度来获得样品对激光光子吸收的相对大小, 如当激光波长  $\lambda$  调谐到  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  或  ${}^7F_1 - {}^5D_0$  吸收跃迁, 由于激光的高强度, 将有一定上能级  ${}^5D_0$  被激发, 而  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  跃迁能发射出可监测的荧光, 其每秒发射的光子数  $n_{fl}$  可表示为:

$$n_{fl} = \eta_k N_i \sigma_{ik}(\lambda) n_L \Delta X \quad (1)$$

式中  $n_L$  是入射激光光子数,  $N_i$  是吸收下能级的粒子数密度, 服从玻尔兹曼分布;  $\sigma_{ik}(\lambda)$  是每个粒子对应这两个能级之间的吸收截面,  $\Delta X$  是激光的作用距离,  $\eta_k$  是量子效率。则探测器每秒记录的光电子数  $n_{pe}$  为

$$n_{pe}(\lambda) = \eta_{ph} \delta n_{fl} = \eta_{ph} \delta \eta_k N_i \sigma_{ik}(\lambda) n_L \Delta X \quad (2)$$

$$\sigma_{ik}(\lambda) = \frac{n_{pe}(\lambda)}{\eta_{ph} \delta \eta_k N_i n_L \Delta X} \quad (3)$$

其中  $\eta_{ph}$  是探测器的光电子转换效率,  $\delta$  是测量系统的荧光收集效率。用带像增强管的同步扫描条纹照相机测量  $n_{pe}$  随入射激光波长的变化, 从而得出  $\sigma_{ik}(\lambda)$ 。因实验系统能对光信号进行多次的增强叠加, 即使很弱的光信号也可以获得较高的信噪比。实验结果如图 6 和图 7 所示, 它们分别是用表 1 中镧离子  ${}^5D_0 - {}^7F_{2,3,4}$  跃迁发射强度进行监视, 调谐染料激光器的波长所获得的相应激发光谱。从图 6 和图 7 可以得出以下结论: 第一, 对于同一样品, 这三个监测波长, 所得激发光谱的轮廓基本一样, 峰值位置没有移动, 图 6, 7 中的 579 nm 附近的锐峰, 反映了  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7F_0$  至  ${}^5D_0$  能级吸收跃迁的结果, 属于超灵敏跃迁; 而 587 nm 至 598 nm 区域上的三个激发峰, 反映了  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7F_1$  至  ${}^5D_0$  能级吸收跃迁的结果, 属于磁偶极跃迁; 由于  $\text{Eu}^{3+}$  受到配位场作用, 其  ${}^7F_1$  能级三重简并 ( $2J+1$ ) 被解除, 所以可观测到三个峰; 对于  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  样品, 这个跃迁产生了一个位于 589.0 nm 的单峰和分别位于 592.5 nm 及 593.4 nm 的双峰; 而对于  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ , 这个跃迁产生峰值分别位于 589.3 nm 和 590.1 nm 的双峰及一个峰值位于 596.6 nm 的小峰。第二, 对于不同的镧离子配合物, 其激发光谱明显不同, 特别是  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  的超灵敏跃迁(具体的数据见表 2)。在配位体  $\text{TTA}^-$  和  $\text{phen}$  作用下, 其相邻的镧离子的  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  的吸收跃迁相对于  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  发生了红移, 并且谱线变宽, 故相对而言  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  有更低的  ${}^5D_0$  能级, 进一步说明了  $\text{TTA}^-$  和  $\text{phen}$  对镧离子有更强的配位作用, 但是, 两种晶体均只观测到一条  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  跃迁的谱线, 说明在这两种晶体中, 各自只存在单一配位情况; 不但超灵敏跃迁的能级发生了移动, 而且其跃迁的振子强度也发生了可观的变化, 两个能级之间的吸收跃迁的振子强度可以表示为<sup>[9]</sup>

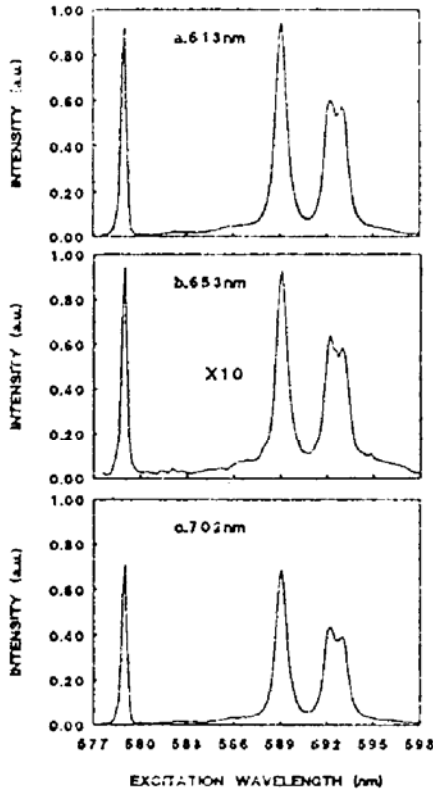


Fig. 6 The laser excitation spectra of  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  monitored at the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,3,4}$  emission transitions (a,b,c), respectively

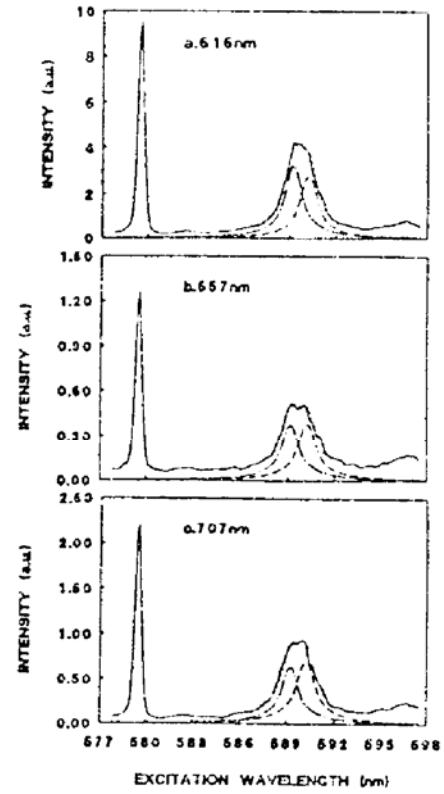


Fig. 7 The laser excitation spectra of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  monitored at the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,3,4}$  emission transitions (a,b,c), respectively

Table 2. The excitation spectrum data of  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  crystals, where FWHM is the full width at half maximum with a unit of nm, and  $B$  is the ratio of the oscillator strength of hypersensitive transition ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ) to that of magnetic dipole transition ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ ) from  $\text{Eu}^{3+}$  ions monitored at the same emission wavelength

sample	${}^7F_0 - {}^5D_0$		${}^5D_0 - {}^7F_1$				B
	nm	FWHM	nm	FWHM	nm	nm	
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	578.7	0.4	589.2	0.9	592.5	593.4	0.031
$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$	579.3	0.5	589.3		590.1	596.6	0.067

$$f_{ik} \propto \int \sigma_{ik}(\lambda) d(1/\lambda) \tag{4}$$

则可以利用图 6、7 及(3)式计算出同一样品超灵敏跃迁的振子强度  $f_0$  与磁偶极跃迁的振子强度  $f_1$  之比  $B$ , 因为都用相同的荧光监测波长对样品激发光谱进行测量,  $\eta_k$  相同, 所以

$$B = \frac{S_0}{S_1} = \frac{\int [n_{pe0}(\lambda)/N_{i0}] d(1/\lambda)}{\int [n_{pe1}(\lambda)/N_{i1}] d(1/\lambda)} \tag{5}$$

式中下标 0 表示  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  的超灵敏跃迁, 下标 1 则表示  ${}^7F_1 - {}^5D_0$  的磁偶极跃迁, 积分的结果见表 2, 因此在本实验所选用的样品中, 它们的超灵敏吸收跃迁的振子强度要比磁偶极吸收跃

迁的振子强度低一个至两个数量级, 相对而言, 超灵敏跃迁的振子强度与磁偶极跃迁的振子强度的比值,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  要比  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  样品提高了约一倍。

不同的配体及配位方式所引起的  ${}^7F_1 - {}^5D_0$  能级吸收跃迁分裂的不同较为复杂, 并且它的分裂与晶体的对称性有关, 此时  $\text{Eu}^{3+}$  的能级应考虑配位场的相互作用项<sup>[10]</sup>, 才能得出稀土离子的能级移动及  $J$  能级发生分裂情况。目前还没有在  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体粉末和  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  晶体粉末中, 配体与中心离子  $\text{Eu}^{3+}$  的距离以及相互作用的性质还有它们的对称性的资料, 所以暂不能进行详细分析。但从实验结果来看, 在  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  晶体中中心离子  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7F_1$  能级分裂情况完全不同, 体现出了它们的对称性完全不同, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  的光谱变化可以反映其周围环境(如配体)的影响, 这能为开展同类工作的研究分析提供简明和较可靠的光谱数据。

最后, 从激发谱来看, 存在一个不为零的本底, 在这些光谱区域中(例如 577 nm 附近以短或 581 nm 至 586 nm 之间)激发, 仍然可观测镧离子  ${}^5D_0 - {}^7F_J (J = 2, 3, 4)$  的发射, 不过发射强度降低了两个数量级。

**总 结** 利用高灵敏度的时间分辨激光光谱技术研究了在配位场作用下  $\text{Eu}^{3+}$  的直接激发与发射特性。 $\text{Eu}^{3+}$  的直接激发光谱(特别是  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  的超灵敏跃迁)及其发射光谱的强度和峰值位置随不同的配合物而变, 配位能力强的将引起相对更强的超灵敏跃迁, 并相应引起更大的峰值红移和谱线增宽, 在这里的两个样品中, 都只观测到一个  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  跃迁, 说明各自只存在一种配位环境; 而  ${}^7F_1 - {}^5D_0$  的磁偶极跃迁分裂情况则与配位的对称性及配位强度有关。在对  ${}^7F_0 - {}^5D_0$  共振与非共振的 10 ps 激光脉冲的激励时, 都可以立即观察到  ${}^5D_0 - {}^7F_J (J = 2, 3, 4)$  的发射, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0$  能态的布居时间小于 10 ps, 与敏化激发明显不同。

作者衷心感谢孔碧霞, 杨佩青在实验上给予的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] L. C. Thompson, S. C. Kuo, Orange luminescence from europium(III) compounds. *Inorg. Chem. Acta.*, 1988, 149(1): 305~306
- [2] 金林培, 王明昭, 王瑞芬等,  $\text{Eu}(\text{MBA})_3\text{phen}$  配合物的时间分辨光谱. 发光学研究与应用, 234~236, (方容川, 夏上达编, 合肥, 中国科技大学出版社, 1992, 10)
- [3] 李沅英, 龚孟濂, 杨燕生等, 镧(III)- $\beta$ -二酮-碱三元配合物的合成及其光谱研究. 无机化学学报, 1990, 8(3): 249~255
- [4] J. Y. Zhou, W. J. Peng, M. L. Gong *et al.*, Spectral and temporal resolved emission of  $\text{Eu}^{3+}$  compounds studied with picosecond dye laser excitation. *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47(12): 2175~2177
- [5] J. H. Forsberg, Complexes of lanthanide(III) ions with nitrogen donor ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 1973, 10(1/2): 195~226
- [6] G. Blasse, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Publishing Company, 1979, 4: 275~280
- [7] G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3): 511~520
- [8] L. C. Thompson, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Publishing Company, 1979, 3: 209~221
- [9] Wolfgang Demtroder, *Laser Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981, 381~383, 34~35

[10] 张若桦编著, 稀土元素化学. 天津, 科学技术出版社, 1987, 83~85

## Emission and Laser Excitation Studies on Eu(III) Compounds

Peng Wenji      Zhou Jianying      Ouyang Zhong

(State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 501275)

Gong Menglian      Meng Jianxin      Yang Yansheng

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 501275)

(Received 5 July 1993; revised 28 March 1993)

**Abstract** The excitation and emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  compounds ( $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  and  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) are studied with the laser-excited ion ( $\text{Eu}^{3+}$ ) and high detection sensitivity time-resolved luminescence technique. The experimental results demonstrate that the changes of excitation spectra (especially for the  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  hypersensitive transition) of  $\text{Eu}^{3+}$  are sensitive to the ligands. The ratios of the oscillator strength of hypersensitive transition ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ) to that of magnetic dipole transition ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ ) from  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  crystals are 0.031 and 0.067, respectively. The splittings of  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  magnetic dipole transition, which depend on the strength and symmetry of the crystal field, are also measured. Under the resonant and nonresonant pulse excitations for  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  transition with a time duration of about 10 picoseconds, the immediately emission of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,3,4}$  can be observed. This implies that the population time of  ${}^5D_0$  energy level is less than 10 picoseconds under the laser-excited  $\text{Eu}^{3+}$ . The experimental result also shows that there is a broad nonexponential decay fluorescence band with time constant from picoseconds to nanoseconds covering the spectral region of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,3,4}$  transitions in  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  crystal.

**Key words** europium(III) compounds, laser-excited ion spectra.