

EuCl₃ · 6H₂O 中 Eu³⁺ 的 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁的 “反常”温度效应及其跃迁机制研究*

罗 琦 李润华 孟建新 周达君 周建英

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

摘 要 研究了 EuCl₃ · 6H₂O 中 Eu³⁺ 的 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ “禁戒”跃迁的机制及其“反常”温度效应。通过比较不同温度下荧光光谱中 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁和 $\dot{D}_0 - \bar{F}_2$ 跃迁第一条谱线的强度比, 发现由于晶格振动, \bar{F}_2 态(主要是最低的一个次能级)通过四个频率为 245 cm⁻¹ 的声子与 \bar{F}_0 态耦合, 使 \bar{F}_0 态成为混合态, 因而使 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 的跃迁成为可能, 并且其振子强度随温度的变化而变化。从而很好地解释了 EuCl₃ · 6H₂O 中这一“禁戒”跃迁的机制及其跃迁振子强度随温度的变化关系。

关键词 稀土离子的激光光谱, 温度效应, 跃迁机制。

1 引 言

三价稀土钬离子配合物 $f - f$ 跃迁的光谱中, 除了少数几条谱线是由磁偶极跃迁引起的之外, 大部分可以用 Judd-Ofelt 理论很好地解释^[1, 2]。在 Judd-Ofelt 理论中, $J = 0 - J = 0$ 跃迁是禁戒的, 在磁偶极跃迁和电四极跃迁中, 这一跃迁也是禁戒的。但在某些低对称性, 如 C_s 、 C_n 、 C_m 对称性的三价钬离子配合物中, 却看到了相当强的 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁^[3, 4]。由于 Eu³⁺ 离子的 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁(以下简称“ $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁”)对环境非常敏感, 而且在单一配位环境的任何对称性晶体中, 这一谱线都不会分裂。因此“ $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁”可以在足够高的分辨率下为 Eu³⁺ 配合物提供良好的配位环境特征的光谱探针, 具有特殊的应用价值^[5, 6], 研究它的跃迁机制具有非常重要的意义。另外, 在实验中观察到在 EuCl₃ · 6H₂O 样品中, 激发光谱中“ $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁”的强度随着温度的下降而下降, 而随着温度的降低, \bar{F}_0 态上的粒子数增加, 一般来说, 激发光谱的强度似乎应该增强, 但实验结果却恰恰相反, 因此称之为“反常”的温度效应。

本文将讨论 EuCl₃ · 6H₂O 中“ $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁”的机制, 特别是其振子强度随温度的变化关系, 从而解释这一“反常”的温度效应。

2 实验装置和结果

2.1 实验装置

实验所用光源为准分子激光器(Lamda Physik. Model EMG 201 MSC)泵浦的一台可调

* 本课题由国家科委攀登计划、国家教委博士点基金与国家教委跨世纪优秀人才基金资助。

谐染料激光器(Lamda Physik, Model FL2002)。染料激光的脉宽和光谱宽度(FWHM)分别为 10 ns 和 0.18 cm^{-1} 。样品($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的粉末)放在一台可调温的控温仪中,其荧光由两个石英透镜($f/0.8$ 和 $f/3.5$)收集并准直到一台光栅单色仪。单色仪中球面反射镜的焦距为 30 cm,所用光栅刻线为 2400 l/mm ,其分辨率可达 0.01 nm ,约 0.4 cm^{-1} (对 $\lambda = 500 \text{ nm}$)。在单色仪的出射狭缝处放有两块截止波长为 510 nm 的高通滤光片,光电倍增管输出的信号送往一台示波器监视,同时分送至一台 Boxcar 平均器(EG&G, Model 162)处理,其输出由一台微机进行数据采样,并采用 PEAKFIT (Version 2.01) 软件来进行数据平滑、曲线拟合以及光谱线积分强度和峰值强度的计算^[7]。

2.2 实验结果

2.2.1 激发光谱实验及“反常”温度效应的观测

记录激发光谱时,激光波长扫描由一台微机控制,单色仪鼓轮位于 613 nm 处,入射和出射狭缝均为 $40 \mu\text{m}$,探测 Eu^{3+} 离子的 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_2$ 跃迁。在其他实验条件完全相同的情况下,记录了 88 K 和 295 K 下“0-0 跃迁”的激发光谱,如图 1 所示。由于激发谱的线宽远大于激光的光谱宽度 0.18 cm^{-1} ,因此作者认为实验记录的激发谱能够真实地反映能级的展宽。所以,实验记录的激发谱的积分强度就是真正的激发谱的积分强度。

由图 1 可以看出,88 K 下的激发光谱与 295 K 下的激发光谱相比,尽管前者的峰值强度是后者的 2.7 倍,但由于能级展宽的不同,前者的积分强度比后者减小了 1.65 倍。而由麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)分布规律可以计算出:88 K 下在 \tilde{F}_0 态上的粒子数是 295 K 下的 1.51 倍,由此可见,“0-0 跃迁”与温度呈现出一种“反常”的关系,表现在跃迁的振子强度随着温度的下降而减小,即 $P_{295 \text{ K}} \cong 2.5 P_{88 \text{ K}}$ 。

2.2.2 荧光光谱实验

为了解释这一“反常”的温度效应,实验测量了 108 K~295 K 之间几个不同温度下 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的荧光光谱(激发波长为 464.5 nm ,对应于 Eu^{3+} 离子 $\tilde{F}_0 - \tilde{D}_2$ 的跃迁),如图 2 所示。由于 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Eu^{3+} 离子的格位为 C_2 对称性^[8],各 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_J$ 跃迁均发生分裂。其中, 17260 cm^{-1} 附近的峰为本文所要研究的 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁,在 17160 cm^{-1} 处有一个较宽的带,可能是 $\tilde{D}_1 - \tilde{F}_3$ 跃迁, $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 的振动边带对此也有贡献^[9],其次在 $17020 \text{ cm}^{-1} \sim 16800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内为 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_1$ 的三支谱线,波数小于 16400 cm^{-1} 的几个峰是 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_2$ 跃迁,可以看到四个峰,由于常温和低温谱线分裂不同,为计算方便,取 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_2$ 第三峰的简并度为 2。

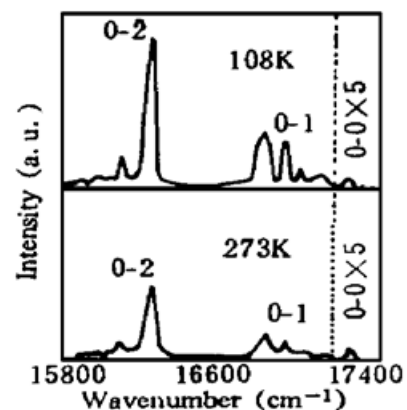
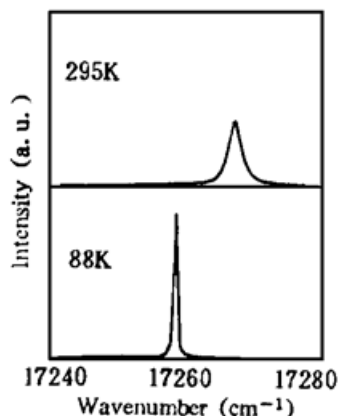


Fig. 1 Excitation spectra of $\tilde{F}_0 - \tilde{D}_0$ transition in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 88 K and 295 K

Fig. 2 Fluorescence spectra of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

本文实验测量出在 88 K 和 295 K 下 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Eu^{3+} 的 \dot{D}_0 态的能级寿命分别为 0.0843 ms 和 0.0757 ms, 变化不是很大, 因此可以排除因为碰撞弛豫和 Boxcar 采样门位置固定不变对实验结果的影响。由于实验研究的谱线都是由同一上能级 \dot{D}_0 发出的, 因此也可以不考虑上能级粒子数的影响。另一方面, 由于实验记录的荧光光谱是真正的荧光光谱与单色仪狭缝函数的卷积, 作者有意使单色仪狭缝的光谱宽度远大于荧光光谱线的真实线宽但不致于使各光谱线有明显的重叠, 这时的入射和出射狭缝大约为 $25 \mu\text{m}$, 单色仪狭缝的光谱宽度约为 52 cm^{-1} 。(关于单色仪狭缝的光谱宽度的实验测量详见参考文献[10])。这样, 实验测得的荧光光谱的各谱线的峰值强度就近似地反映出真实荧光光谱谱线的积分强度。所以, 本文取谱线的峰值强度之比来近似表示它们跃迁的振子强度之比, 也就避免了解卷积来求真实荧光光谱线的积分强度的麻烦。

88 K 下 0-0 跃迁的激发光谱线宽为 0.37 cm^{-1} , 295 K 下则为 2.17 cm^{-1} , 由于激光的线宽很小, 它们的值也就是真正的能级宽度的反映, 也应等于真实的荧光光谱的线宽。但由于实验记录的荧光光谱是真正的荧光光谱与单色仪狭缝函数的卷积, 而单色仪狭缝的光谱宽度为 52 cm^{-1} , 远大于 2.17 cm^{-1} 。所以, 即使改变温度, 实验记录的荧光光谱的线宽并不呈现明显的变化。

图 3 中给出了不同温度下 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 与 $\dot{D}_0 - \bar{F}_2$ 的峰值强度之比, 其中 1.2 K 的数据由于实验条件的限制没有测量, 直接由文献[8]中得到。由于 $\dot{D}_0 - \bar{F}_2$ 的第一条谱线强度比其它谱线强得多, 而且对应 \bar{F}_2 次能级与 \bar{F}_0 能级间的能量差最小, 计算时我们主要考虑它的影响。可以看到这一比值与温度有类似指数函数的关系。

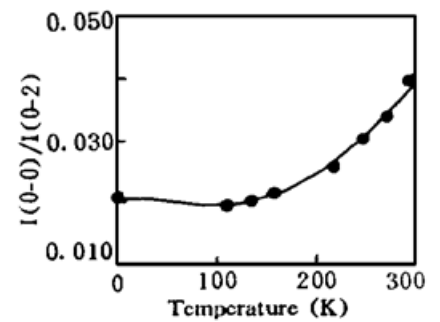


Fig. 3 Temperature dependence of the intensity ratio of $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ and $\dot{D}_0 - \bar{F}_2$ (the lowest level), The solid line is theoretical curve

3 理论分析

3.1 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁机制的解释

3.1.1 J-混合(J-mixing)理论

用 J-mixing 理论来解释 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁的机制, 即通过偶次项晶体场的作用, 使 $4f^6$ 的 \dot{D}_0 、 \bar{F}_0 态成为混合态, 从而 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁可以通过 $\dot{D}_J - \bar{F}_0 (J = 2, 4)$ 和 $\dot{D}_0 - \bar{F}_J (J = 2, 4, 6)$ 跃迁“借”强度成为允许跃迁^[11]。但是 \dot{D}_2 、 \dot{D}_4 与 \dot{D}_0 的能级差以及 \bar{F}_4 、 \bar{F}_6 与 \bar{F}_0 的能级差, 都远远大于 \bar{F}_2 与 \bar{F}_0 的能级差, 而且 $\dot{D}_0 - \bar{F}_2$ 是荧光光谱中最强的谱带, 其它几条谱线都比较弱, 因而可以只考虑 \bar{F}_2 与 \bar{F}_0 的 J-混合效应, 忽略其它几个态以及四阶、六阶晶体场的作用。按一级微扰可得到 \bar{F}_0 的波函数:

$$|f^6 \bar{F}_0\rangle = |f^6 [\bar{F}]_0\rangle + \sum_{A_{\text{odd}}} |A_{\text{odd}}\rangle \frac{A_{\text{odd}} |V_{CF}^{\text{odd}}| |f^6 [\bar{F}]_0\rangle}{E(f^6 [\bar{F}]_0) - E(A_{\text{odd}})} \quad (1)$$

式中 A_{odd} 表示奇宇称态, $E()$ 表示括号内态的能量。考虑偶次项晶体场 V_{CF}^{even} 的 J-混合效应, 特别是 \bar{F}_2 态的影响, 那么上式右边的 $|f^6 [\bar{F}]_0\rangle$ 项可用下式代替:

$$|f^6 [\bar{F}]_0\rangle = |f^6 [\bar{F}]_0\rangle + |f^6 [\bar{F}]_2\rangle \frac{f^6 [\bar{F}]_2 |V_{CF}^{(2)}| |f^6 [\bar{F}]_0\rangle}{E(f^6 [\bar{F}]_0) - E(f^6 [\bar{F}]_2)} \quad (2)$$

则 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 跃迁矩阵元可写为:

$$\langle f^6[\dot{D}_0] | P | f^6[\bar{F}_0] \rangle = \langle \dot{D}_0 | P | [\bar{F}]_0 \rangle + \frac{f^6[\bar{F}]_2 | V_{CF}^{(2)} | f^6[\bar{F}]_0 \rangle}{E(f^6[\bar{F}]_2) - E(f^6[\bar{F}]_0)} \langle \dot{D}_0 | P | [\bar{F}]_2 \rangle \quad (3)$$

其中

$$\langle \dot{D}_0 | P | [\bar{F}]_2 \rangle = \sum_{A_{\text{odd}}} \left[\frac{f^6[\dot{D}]_0 | V_{CF}^{\text{odd}} | A_{\text{odd}} \rangle A_{\text{odd}} | P | f^6[\bar{F}]_2 \rangle}{E(f^6[\dot{D}]_0) - E(A_{\text{odd}})} + \frac{f^6[\dot{D}]_0 | P | A_{\text{odd}} \rangle A_{\text{odd}} | V_{CF}^{\text{odd}} | f^6[\bar{F}]_2 \rangle}{E(f^6[\bar{F}]_2) - E(A_{\text{odd}})} \right] \quad (4)$$

是按 Judd-Ofelt 理论计算的 $\dot{D}_0 - \bar{F}_2$ 跃迁矩阵元。在 Judd-Ofelt 理论中, (1) 式中第一项为 0, $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 的跃迁矩阵元和跃迁振子强度为:

$$\left. \begin{aligned} f^6[\dot{D}_0] | P | f^6[\bar{F}_0] \rangle &= K \cdot T(\dot{D}_0 - \bar{F}_2) \\ P(\dot{D}_0 - \bar{F}_0) &\propto K^2 P(\dot{D}_0 - \bar{F}_2) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

作者认为自由离子中的 \bar{F}_2 和 \bar{F}_0 态是一个纯 Russell-Saunders 态, $T()$ 是括号内跃迁按 Judd-Ofelt 理论计算的跃迁矩阵元, K 为 \bar{F}_0 态与 \bar{F}_2 态的耦合系数, $P()$ 为括号内跃迁的振子强度。

3.1.2 $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ “禁戒”跃迁强度与温度关系的讨论: 声子场理论

在上面讨论中, 都认为晶体场是静止的, 事实上, 晶格中的离子都是围绕平衡位置运动的, 即晶格振动。同时运动的离子调制晶体场, 即所谓声子场作用。这种调制作用可以诱导不同晶体场能级间的耦合, 耦合可以由各种方式完成, 有单声子过程, 也有多声子过程。

本文考虑 D 个同频率 ω_k 的多声子过程, 由 Risberg 和 Moos 的计算^[12], 有

$$W(T) = W_0(n_k + 1)^p \quad (6)$$

式中 W_0 为自发跃迁几率(即 $T = 0$ 时, $W(T) = W_0$, $n_k = 0$, 声子都处于基态), n_k 为声子数

目, 按玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)分布: $n_k = [\exp(h\omega_k/kT) - 1]^{-1}$, 代入(6)式有:

$$W(T) = W_0 \left[\frac{\exp(h\omega_k/kT)}{\exp(h\omega_k/kT) - 1} + 1 \right]^p \quad (7)$$

随着温度升高, 声子的热布居随之增加, 声子受激辐射使多声子过程几率随之增大。粒子的初态和末态的能量差 ΔE 决定声子的能量:

$$\Delta E = p h \omega_k \quad (8)$$

本文所描述的是两个理想的单一能态之间的跃迁, 实际上还要考虑几百个波数范围内的斯塔克(Stark)能级的衰减, 由于这些斯塔克能级间的激发和衰减非常快, 一般为 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 数量级^[13], 所以, 这些能级间的热平衡时间比多声子衰减时间短, 因而上能级的粒子数布居与温度的关系必须考虑, 热平衡条件下, 能级的粒子数布居满足玻尔兹曼分布, 因此对于上能级是一个能级组的多声子过程几率为:

$$W = \frac{\sum_i W_i g_i \exp(-\delta_i/kT)}{\sum_i g_i \exp(-\delta_i/kT)} \quad (9)$$

式中 W_i 为第 i 能级的跃迁几率, g_i 为上能级中第 i 个能级的简并度, δ_i 为这个能级与最低的上能级之间的能量差。假设 J -混合效应, 亦即 \bar{F}_2 、 \bar{F}_0 的耦合过程, 可以看成是 \bar{F}_2 到 \bar{F}_0 一个声子场的耦合过程。那么, $\dot{D}_0 - \bar{F}_0$ 的振子强度可写为:

$$P(\dot{D}_0 - \bar{F}_0) = W_{\text{phonon}}(\bar{F}_2 - \bar{F}_0) P(\dot{D}_0 - \bar{F}_2) \quad (10)$$

用多声子耦合过程几率代替了两态之间的耦合系数 K 的平方。若用(10)式来拟合图 2 中的曲线, 由于荧光谱中 $\dot{D}_0 - \bar{F}_2$ 的第一个峰的强度较其它几支强得多, 因而这里主要考虑 \bar{F}_2 最低

的次能级与 \tilde{F}_0 态的耦合对 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁的贡献, 但其它几个次能级与最低能级的能级差都在几百个 cm^{-1} 范围内, 仍要考虑它们对粒子数布居的影响。拟合结果示于图 3, 可以看到, 用 4 个 245 cm^{-1} 的多声子耦合过程可以很好地拟合实验数据。所用拟合函数为

$$\frac{I_{0-0}}{I_{0-2}} = W_0 \frac{[\exp(hc\tilde{\nu}/kT)/(\exp(hc\tilde{\nu}/kT) - 1)]^4}{1 + \sum_{i=1}^3 g_i \exp(-\delta_i \cdot 1.44/T)} \quad (11)$$

式中 $\tilde{\nu} = 245 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_1 = 147 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_2 = 250 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_3 = 330 \text{ cm}^{-1}$, 分别为 \tilde{F}_2 较高四个能级与最低能级的用波数表示的能量差, g_i 为各能级的简并度, 其中, 由于第三、第四能级的谱线没有分开, 可以将 $\delta_2 = 250 \text{ cm}^{-1}$ 的能级看成是二重简并的, $g_2 = 2$, $g_1 = g_3 = 1$ (事实上, 由于能量相差不大, 任取其中一个能级简并度为 2 对拟合的结果影响不大)。

由 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的红外和拉曼光谱可知, 晶格中的稀土离子在 250 cm^{-1} 附近存在一个振动带^[14], 亦即在 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶格振动中, 有这样一个声子模式, 因此, 用 4 个 245 cm^{-1} 声子拟合是有意义的。而据 Risberg 和 Moos 等人对 LaCl_3 中多声子跃迁的分析^[12], 认为在 LaCl_3 中, 多声子过程的声子频率应该在 260 cm^{-1} 左右, 与本文的拟合结果也是一致的。这样, 在 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中, 如果认为 \tilde{F}_2 能级(主要是最低的次能级)的粒子通过 4 个频率为 245 cm^{-1} 的声子与 \tilde{F}_0 态耦合, \tilde{F}_0 态成为混合态, 因而使 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁能够“借” $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_2$ 跃迁的强度而成为允许跃迁, 用 J -混合理论和声子场就可以成功地解释 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁的机制。

从图 3 中可以看到, 谱线在较高温度下拟合的误差较大, 这是由于温度升高, 使谱线线宽增大, 特别是 \tilde{F}_2 态的左边三个峰在 295 K 时重叠得很厉害, 使计算峰值强度比时误差变大造成的。在低温 110 K 左右曲线达到最低点, 说明在此温度下, \tilde{F}_2 最低能级的粒子数布居与声子态的声子数布居达到平衡, 温度继续降低, 声子数虽然减少, 但该能级的粒子数布居却有所增加, 跃迁几率反而增大。在温度低于 70 K 时, 曲线基本为一条直线, 这时声子态的声子布居已经非常少, \tilde{F}_2 到 \tilde{F}_0 态的耦合主要是自发辐射几率 W_0 , 多声子过程几率很小。

3.2 激发光谱中“ $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁”的“反常”温度效应的解释

在激发光谱实验中, 下能级的粒子受激发而跃迁到上能级的几率正比于该跃迁的振子强度, 因此激发光谱的积分强度正比于下能级的粒子数和跃迁的振子强度。由于在 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中, “ $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁”是通过声子场的耦合从 $\tilde{F}_2 - \tilde{D}_0$ 跃迁“借”强度, 由(10)式可知“ $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁”的振子强度正比于声子场耦合的强度 W_{phonon} , 而 W_{phonon} 随着温度的下降而下降(温度低于 110 K 时略有上升, 最终趋于一个恒定值), 由(9)式近似计算出 $W_{\text{phonon}}(295 \text{ K}) \approx 2W_{\text{phonon}}(88 \text{ K})$, 因此, 尽管 \tilde{F}_0 态上的粒子数在 88 K 下是 295 K 下的 1.51 倍, 但激发光谱中“ $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁”的积分强度仍然应该减小约 1.32 倍, 与实验观测的小 1.65 倍是近似一致的。所以用 J -混合理论和声子场理论较好地解释 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的激发光谱中“ $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 跃迁”的“反常”温度效应。而且这一直观上的“反常”温度效应, 如果从跃迁机制上来考虑, 却完全是正常的。

结 论 在 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构中, \tilde{F}_2 态(主要是最低的次能级)能够通过 4 个频率为 245 cm^{-1} 的声子场与 \tilde{F}_0 态耦合, 从而发生 J -混合效应, 使 \tilde{F}_0 态成为一个混合态, 因而使 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ 的跃迁成为允许跃迁, 并且其振子强度随着温度的下降而下降。这样, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ “禁戒”跃迁的机制及其激发光谱中出现的“反常”温度效应便得到了很好的解释。

参 考 文 献

- [1] B. R. Judd, Optical absorption intensity of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3) : 750~ 761
- [2] G. S. Ofelt, Intensity of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3) : 511~ 520
- [3] W. C. Nieuwpoort, G. Blasse, A. Brill, Some aspects of the Eu^{3+} fluorescence in metaloxide host lattices. *Optical Properties of Ions in Crystals*. New York: Wiley-Interscience, 1967 (eds H. M. Crosswhite, H. W. Moos) : 161~ 168
- [4] W. C. Nieuwpoort, G. Blasse, Linear crystal-field terms and the $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ transition of the Eu^{3+} ion. *Solid State Commun.*, 1966, **4** : 227~ 229
- [5] W. D. Horrocks. JR., Luminescence spectroscopy. *Methods in Enzymology*, 1993, **226** : 495~ 538
- [6] William Dew. Horrocks, Jr., Daniel R. Sudnik, Lanthanide ion probe of structure in Biology laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**(2) : 334~ 340
- [7] J. Y. Zhou, R. H. Li, D. J. Zhou *et al.*, Probing the microstructures of trivalent rare earth compounds with time-resolved two-center cooperative vibronic spectroscopy. *Spectrochimica Acta part A*, 1995, **51** : 2511~ 2516
- [8] R. Van Den Berg, S. V ker, Optical dephasing and high-resolution spectroscopy of Eu^{3+} in organic glasses and polymers between 0.3 and 4.2K. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **150**(6) : 491~ 502
- [9] G. Nishimura, T. Kushida, Luminescence studies in $\text{CaPO}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ glass by laser-induced fluorescence line-narrowing technique I: optical transition mechanism of the $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ line. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1991, **60**(2) : 683~ 694
- [10] 李润华, 周建英, 孟建新等, 用稀土铕离子的激发光谱测量温度. *光学学报*, 1997, **17**(8) : 1055~ 1060
- [11] M. Tanaka, T. Kushida, Contribution of J-mixing to the transition of Eu^{3+} ions in several host matrices. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **49**(24) : 16917~ 16925
- [12] L. A. Risberg, H. W. Moos, Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals. *Phys. Rev.*, 1968, **174**(2) : 429~ 438
- [13] W. M. Yen, W. C. Scott, A. L. Schowlow, Phonon-induced relaxation in excited optical states of trivalent praseodymium in LaF_3 . *Phys. Rev.*, 1964, **136**(1) : A271~ 283
- [14] B. W. Berringer, J. B. Gruber, D. N. Olsen *et al.*, Far i. r. spectra of hydrated and anhydrous tri-positive thulium and holmium chloride. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**(5) : 373~ 375

Studies on “Abnormal” Temperature Effect and Transition Mechanism of $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ Transition of Eu^{3+} in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Luo Qi Li Runhua Meng Jianxin
Zhou Dajun Zhou Jianying

(State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Received 7 September 1996; revised 8 December 1996)

Abstract The transition mechanism and “abnormal” temperature effect of $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ transition of Eu^{3+} in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are studied. By analysing the intensity ratios of the $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ transition to the lowest energy level line of the $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_2$ transition of fluorescence spectra at different temperatures, it is found that \tilde{F}_2 state (mainly the lowest energy level) can couple with \tilde{F}_0 state by four 245 cm^{-1} phonons. The \tilde{F}_0 state becomes a mixed state, so the “forbidden” $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ transition can be allowed and its oscillator strength varies with temperature. Therefore, the transition mechanism and the relationship between the oscillator strength of $\tilde{D}_0 - \tilde{F}_0$ transition in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and temperature are well explained.

Key words laser spectra of rare earth ions, temperature effect, transition mechanism.