

В случае равенства интенсивностей и частот нелинейное взаимодействие нарушает ортогональность азимутов и изменяет величины эллиптичностей встречных волн, однако они по-прежнему будут отличаться только знаком.

Если $\beta_{1,2}^{\pm} \rightarrow 0$, т. е. собственные векторы резонатора близки к вырождению, то как указывалось выше, нелинейные отклонения поляризаций определяются корнями квадратных уравнений (2).

3. КГЛ с трехзеркальным резонатором, содержащим элемент Фарадея [5].

Собственными типами колебаний резонатора являются линейно поляризованные волны с ортогональными плоскостями поляризаций. Угол между азимутами волн встречных направлений равен φ — углу поворота плоскости поляризации света элементом Фарадея. Из формулы (3) для данного лазера получаем следующие выражения, описывающие азимуты и эллиптичности генерирующихся волн,

$$\gamma^{\pm} + i\beta^{\pm} = \pm \frac{\varphi}{2} \mp \frac{l}{2\lambda} b^{\pm} I^{\mp} \sin 2\varphi. \quad (7)$$

Максимальные значения эллиптичностей и отклонения азимутов, имеющие противоположные знаки и направления, достигаются при $\varphi = \pi/4$. Зависимость от расстройки коэффициента взаимодействия b^{\pm} в случае равенства интенсивностей и частот волн позволяет сделать вывод, что нелинейное взаимодействие уменьшает разность азимутов генерирующихся волн.

Рассмотрение деформаций состояний поляризаций КГЛ с конкретными типами анизотропных элементов показало, что наши результаты согласуются с выводами, сделанными в работе [1] в случае, когда различие поляризационных характеристик собственных типов колебаний резонатора не слишком мало.

В заключение авторы благодарят Рубанова В. С. за внимание к работе и поле ные обсуждения результатов.

Литература

- [1] В. А. Зборовский, Е. А. Тиунов, Э. Е. Фрадкин. Изв. вузов СССР, Радиофизика, № 21, 846, 1978.
- [2] В. Н. Севериков. Препринт ИФ АН БССР, № 165, Минск, 1978.
- [3] В. С. Рубанов, Л. П. Свирина, В. Н. Севериков. ДАН БССР, 26, 616, 1982.
- [4] В. С. Рубанов, Л. Н. Орлов. Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1971.
- [5] В. С. Рубанов. ЖПС, 10, 725, 1969.

Поступило в Редакцию 13 октября 1981 г.

УДК 535.37 : 548.0

ДВА КОМПОНЕНТА В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕКСАГАЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ (IV)

В. В. Васильев, К. П. Балашев и Г. А. Шагисултанова

Люминесцентные свойства гексагалоидных комплексных соединений платины (IV) были сообщены в ряде работ [1-4]. Однако данные по кинетике затухания и по положению максимумов полос, полученные разными авторами, противоречивы. Это не позволяет сделать определенного заключения о природе и характеристиках люминесценции гексагалоидных комплексных соединений платины (IV).

В настоящей работе использован спектрально-люминесцентный метод для исследования поликристаллических образцов комплексных соединений платины (IV) состава $K_2 [PtX_6]$, где $X = F^-, Cl^-, Br^-$. Спектры люминесценции регистрировали на установке, собранной на базе спектрально-вычислительного универсального комплекса КСВУ-1. Спектры люминесценции были исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей системы. При измерении

времен затухания люминесценции в качестве источников возбуждения использовали азотный импульсный лазер ЛГИ-21 и импульсную ртутную лампу ИСП-100. Сигнал люминесценции с фотоумножителя ФЭУ-100 подавали на осциллограф С1-70, фотографировали, логарифмировали и обрабатывали по методу наименьших квадратов (МНК). Точность определения времени жизни люминесценции составляла 10%. Проверка работы τ -метрической установки была выполнена для $K_3 [Co(CN)_6]$: измерение времени жизни люминесценции поликристаллического образца при 77 К показало строго экспоненциальный характер кривой затухания, и полученное время жизни (650 мкс) хорошо согласуется с ранее сообщенным (670 мкс) [5].

Полученные результаты представлены в таблице.

Люминесцентные свойства гексагалогидных комплексов платины (IV) *

Комплекс	ν_{max} , КК	$\Delta\nu_{1/2}$, КК	$\nu_{кол.}$, КК	τ_K , мкс	τ_D , мкс	$\tau_D I_D^0 / \tau_K I_K^0$
$K_2[PtF_6]$	14.7	3.1	0.55	50	3700	680
$K_2[PtCl_6]$	14.6	2.4	0.3	115	317	5.3
$K_2[PtBr_6]$	13.3	1.6	0.2	110	420	4.5

Примечание. * $\lambda_{возб} = 337$ нм, $T = 77$ К.

Как видно из таблицы, максимум полосы люминесценции (ν_{max}) смещается в коротковолновую область спектра при переходе от $PtBr_6^{2-}$ к PtF_6^{2-} , что находится в соответствии с увеличением параметра расщепления кристаллическим полем для галогидных лигандов. Полосы люминесценции гексагалогидных комплексов платины (IV) являются широкими, и полуширина полосы ($\Delta\nu_{1/2}$) растет при переходе от $PtBr_6^{2-}$ к PtF_6^{2-} , что коррелирует с увеличением колебательной частоты основного состояния ($\nu_{кол.}$), найденной из спектров люминесценции.

Анализ кривых затухания люминесценции показал, что закон затухания носит неэкспоненциальный характер, и кривая затухания может быть аппроксимирована суммой двух экспонент

$$I_{набл.} = I_K^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_K}\right) + I_D^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right).$$

Типичная кривая затухания в полулогарифмическом масштабе приведена на рис. 1.

Значения времен затухания для короткого и длительного компонентов, вычисленные по МНК, а также относительный вклад компонентов затухания представлены в таблице. Вклад короткого компонента затухания растет при переходе от PtF_6^{2-} к $PtBr_6^{2-}$.

На возможную элементарность полосы люминесценции $K_2[PtCl_6]$ было указано в работе [1]. Нами были исследованы спектры люминесценции изучаемых комплексов в зависимости от длины волны возбуждающего света (300–436 нм), а также проведены измерения времен затухания люминесценции в зависимости от длины волны люминесценции. Установлено, что полуширина полосы люминесценции растет с увеличением длины волны возбуждающего света. Время жизни люминесценции как короткого, так и длительного компонентов не зависит от длины волны люминесценции, однако относительный вклад компонентов $\tau_D I_D^0 / \tau_K I_K^0$ меняется. На рис. 2 приведена полоса люминесценции $K_2[PtCl_6]$, разложенная на две составляющие. Разложение выполнено на основе зависимости относительного вклада компонентов люминесценции от длины волны люминесценции без дополнительных допущений о форме полосы.

Два компонента люминесценции также зарегистрированы для комплексов $Rb_2[PtCl_6]$, $Cs_2[PtCl_6]$ и $Cs_2[PtBr_6]$.

Исследована температурная зависимость интенсивности и времени жизни люминесценции в интервале температур 77–300 К. Установлено значительное тушение как интенсивности люминесценции, так и времени жизни короткого и длительного компонентов люминесценции, причем с повышением температуры

для всех комплексов относительный вклад короткого компонента люминесценции возрастает.

Большие времена люминесценции как короткого, так и длительного компонента свидетельствуют о запрещенном по спину характере соответствующих электронных переходов. Возбужденное состояние платины (IV) в поле октаэдрической симметрии состоит из десяти Γ_i состояний [6]. Нижним по энергии состоянием является дублетное Γ_3 ($^3T_{1g}$) состояние, которому и приписывают наблюдаемую в комплексах nd^6 -переходных металлов люминесценцию [5]. Однако

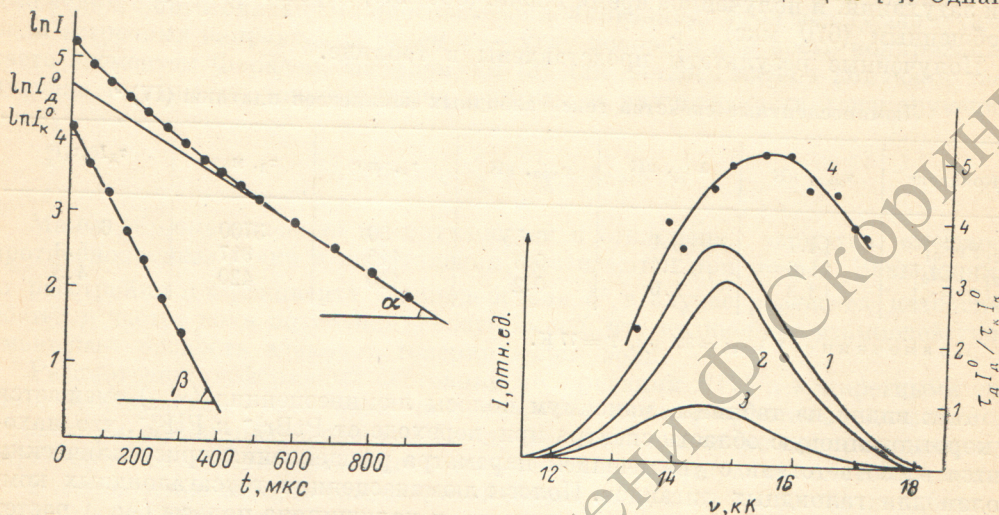


Рис. 1. Кривая затухания люминесценции $K_2[PtCl_6]$.

$$\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}, T = 77 \text{ К}, \text{tg } \alpha = -\frac{1}{\tau_d}, \text{tg } \beta = -\frac{1}{\tau_k}.$$

Рис. 2.

1 — экспериментальный спектр люминесценции $K_2[PtCl_6]$, $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$, $T = 77 \text{ К}$; 2 — спектр люминесценции длительного компонента; 3 — спектр люминесценции короткого компонента, 4 — $\frac{\tau_d I_0^0}{\tau_k I_0^0} = f(\nu_{\text{люм}})$.

полученные данные указывают на существование в гексагаллоидных комплексах платины (IV) по крайней мере двух термически слабосвязанных «центров» люминесценции. В настоящее время проводятся дальнейшие исследования с целью выяснения природы обнаруженного эффекта.

Литература

- [1] I. N. Douglas, J. V. Nicholas, B. G. Wybourne. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1415, 1968.
- [2] И. В. Липницкий, Д. С. Умрейко. *ЖПС*, **11**, 670, 1968.
- [3] H. H. Patterson, W. J. Deberry, J. E. Burne, M. T. Hsu, J. A. Lomenzo. *Inorg. Chem.*, **16**, 1698, 1977.
- [4] M. P. Laurent, H. H. Patterson, W. Pike, H. Engstrom. *Inorg. Chem.*, **20**, 373, 1981.
- [5] K. W. Hipps, G. A. Cromby. *Inorg. Chem.*, **13**, 1543, 1974.
- [6] K. A. Schroeder. *J. Chem. Phys.*, **37**, 2553, 1962.

Поступило в Редакцию 14 мая 1981 г.