

Важным обстоятельством является слабая чувствительность результата к особенностям фонового сигнала, даже на присутствие сигнала от комбинационного рассеяния воды. Метод прост в использовании, т.к. регрессионные коэффициенты достаточно рассчитать один раз и далее ими пользоваться для вычисления концентраций по формуле (1). Продемонстрированная на примере антрацена методика может использоваться также и для определения концентраций других люминесцирующих соединений в растворах при условии различия в формах полезного и фонового сигналов.

Литература

1. Гулис И. М., Цыбульский Д. А., Воронай Е. С. Определение концентрации люминесцирующей примеси в растворе в присутствии интенсивного фонового свечения. // Журн. прикл. спектр., 67 (2000) 748.
2. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, М., Финансы и статистика, 1986.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВ С РАСШИРЕННОЙ π -СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ

Т. Г. Гуринович

В качестве перспективных сенсibilizаторов третьего поколения в фотодинамической терапии рака используются тетрапиррольные соединения с модифицированной сопряженной системой – фталоцианины, нафталопорфирины, пурпурины и др. Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование спектрально-кинетических характеристик синглетных и триплетных состояний производных хлорина p_6 , имеющих дополнительный сопряженный цикл.

Объектами исследования являлись производные пурпурина 18 (см. рис.): метиловый эфир пурпурина 18, метиловый эфир 3-(2-формилвинил) пурпурина 18 и их соот-

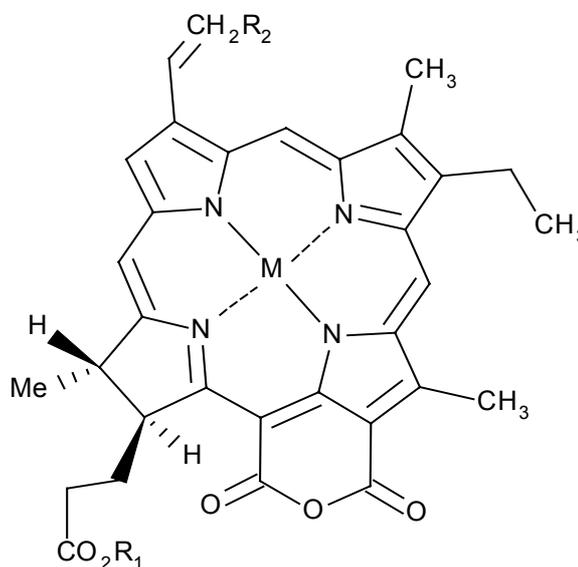


Рисунок. Структурные формулы исследованных соединений:

$M=H_2$; $R_1=H$ – пурпурин 18; $R_1=Me$ – метиловый эфир пурпурина 18; $R_1=Me$, $R_2=CHO$ – метиловый эфир 3-(2-формилвинил) пурпурина 18; $M=Zn$: соответствующие Zn-комплексы

ветствующие Zn-комплексы. В качестве растворителей использовались толуол и пиридин (Spectroscopic Grade). Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Cary 500 (Warian, США). Длительность флуоресценции измерялась на спектрофлуориметре PRA-3000. Спектры и квантовые выходы люминесценции регистрировались на лабораторном автоматизированном спектрально-люминесцентном комплексе, подробно описанном в работе [1], где также приведены погрешности измерений.

Основные спектрально-люминесцентные и фотофизические параметры, представлены в таблице.

Анализ полученных данных для пурпурина 18 свидетельствует о том, что для этого соединения имеет место значительное батохромное смещение спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции по сравнению с аналогичными спектрами, известными для хлорина Р₆. Совокупность полученных спектральных данных, а также особенности структуры пурпуринов (свободные основания) позволяют предположить, что существенное батохромное смещение электронных спектров этих соединений связано с расширением сопряженной системы, обусловленным наличием дополнительного шестичленного цикла, содержащего атом кислорода.

При переходе от свободных оснований пурпуринов к соответствующим цинковым комплексам наблюдается гипсохромное смещение (~20 нм) длинноволновых электронных полос поглощения и полос флуоресценции. Коротковолновое смещение полос означает, что при образовании Zn-комплексов этих соединений энергия синглетного возбужденного состояния повышается. Такое поведение характерно практически для всех металлокомплексов порфиринов и хлоринов [2].

Таблица

Спектрально-люминесцентные характеристики производных пурпурина 18

| соединения | растворитель | λ_{\max} , nm | | | | | Φ_f | τ_s , нм | ΔE_{S1-T1} , см ⁻¹ | Φ_{ph} | τ_{ph} , мс |
|----------------|--------------|-----------------------|------------------|--------------------|-------------------|----------------------|----------|---------------|---------------------------------------|---------------------|------------------|
| | | Core | Q_{0-0}^{273K} | λ_f^{273K} | λ_f^{77K} | λ_{ph}^{77K} | | | | | |
| pp 18 | толуол | 417 | 702 | 710 | 708 | 917 | 0,15 | 2,6 | 3220 | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | 1,85 |
| | пиридин | 417 | 702 | | | | | | | | |
| Me pp 18 | толуол | 417 | 702 | 712 | 711 | 928 | 0,14 | 2,6 | 3290 | $2,9 \cdot 10^{-5}$ | 1,6 |
| | пиридин | 417 | 702 | | | | | | | | |
| Me фв pp 18 | толуол | 418 | 726 | 734 | 733 | 954 | 0,14 | | 3160 | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | 1,0 |
| | пиридин | 418 | 726 | 739 | 737 | 959 | | | | | |
| Zn pp 18 | толуол | 425 | 675 | 686 | 684 | 942 | 0,22 | | 4010 | $16 \cdot 10^{-5}$ | 2,2 |
| | пиридин | 432 | 681 | 693 | 693 | 958,5 | | | | | |
| Zn Me pp 18 | толуол | 425 | 675 | 686 | 687 | 948 | 0,22 | | 4010 | $14 \cdot 10^{-5}$ | 2,4 |
| | пиридин | 428 | 681 | 692 | 694 | 960 | | | | | |
| Zn Me фв pp 18 | толуол | 434 | 700 | 714 | 718 | 978 | 0,17 | | 3700 | $5,6 \cdot 10^{-5}$ | 1,7 |
| | пиридин | 430 | 708 | 724 | 726 | 987 | | | | | |

Однако для Zn-комплексов пурпуринов были обнаружены необычные экспериментальные факты, не типичные для большинства Zn-комплексов порфиринов и хлоринов. Во-первых, переход от свободных оснований пурпуринов к их Zn-производным сопровождается ростом квантовых выходов флуоресценции. Для исследованных ранее порфиринов и хлоринов изменение квантового выхода свечения носит противоположный характер. Во-вторых, полосы фосфоресценции у Zn-соединений смещены в длинноволновую область спектра на 20–28 нм по сравнению с соответствующими полосами фосфоресценции свободных оснований пурпуринов. Это означает, что введение центрального иона Zn приводит к уменьшению энергии возбужденного триплетного T_1 -состояния, тогда как обычно переход к металлокомплексам сопровождается ростом энергии возбужденного уровня T_1 .

Следует отметить, что полученные экспериментальные факты для Zn-комплексов в пиридине не обусловлены проявлением эффектов экстралигандирования пиридином центрального иона Zn.

Таким образом, у Zn-комплексов пурпуринов энергетический интервал $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ на $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ больше по сравнению со свободными основаниями пурпуринов, в то время как для ранее исследованных порфиринов и хлоринов при переходе от свободных оснований к Zn-комплексам величина $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ практически не изменяется. Именно с этим можно связать обнаруженный рост квантовых выходов флуоресценции у Zn-пурпуринов по отношению к соответствующим свободным основаниям. Действительно, с точки зрения теории безызлучательных переходов [3] вероятность интеркомбинационного перехода $S_1 \rightsquigarrow T_1$ снижается с увеличением энергетического интервала $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ и, соответственно, квантовый выход флуоресценции возрастает.

Таким образом, на основании систематического исследования спектрально-люминесцентных и кинетических свойств пурпуринов и их Zn-комплексов обнаружено необычное поведение энергетических и кинетических характеристик при переходе от свободных оснований к их соответствующим Zn-комплексам: рост значений квантового выхода флуоресценции ϕ_f и небольшой рост времени жизни S_1 -состояния τ_s , понижение T_1 -уровня и заметное увеличение (на $\sim 700 \text{ см}^{-1}$) энергетического интервала $\Delta E_{(S_1-T_1)}$. Совокупность экспериментально полученных спектрально-кинетических параметров свидетельствует о том, что циклоимидные производные хлорина P_6 можно рассматривать в качестве эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода и перспективных объектов нового поколения для фотодинамической терапии.

Литература

1. *Zenkevich E., Sagun E., Knyuksho V.* Photophysical and photochemical properties of potential porphyrin and chlorin photosensitizers for PDT // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1996. № 33. p. 171–180
2. *Gouterman M.* The Porphyrins, ed. D. Dolphin. New York. 1978. p. 165
3. *Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешиņикова Е. Б., Шахвердов Т. А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 238 с.

СВЕТОДИОДЫ И ОПТИЧЕСКИ НАКАЧИВАЕМЫЕ ЛАЗЕРЫ НА ОСНОВЕ INGAN/GAN ГЕТЕРОСТРУКТУР

А. В. Данильчик, Р. Б. Пигаль

Введение

Первый светоизлучающий диод (светодиод) – был создан к началу 1962 года. Он состоял из активного слоя, включающего электронно-дырочный переход между полупроводниками *n*- и *p*-типа, и омических контактов. Когда ток протекает в прямом направлении электроны проходят через переход со стороны *n*-полупроводника, а дырки – со стороны *p*-полупроводника, в результате чего в области *p*-*n* перехода происходит излучательная рекомбинация с образованием фотона с энергией $h\nu = E_g$, где E_g – ширина запрещенной зоны. Этот процесс гораздо эффективнее происходит в прямозонных полупроводниках, в которых интенсивность прямых оптических переходов значительно превосходит интенсивность непрямых [1].

Изменяя состав веществ как функцию расстояния, можно контролировать уровень инжекции, излучательной рекомбинации, а также репоглощение. При изменении состава веществ изменяется ширина запрещенной зоны, появляется возможность изменять потенциальный профиль. Структуры, состоящие из полупроводниковых материалов с различными E_g называются гетероструктурами [2]. В результате использования гетероструктур было достигнуто увеличение внешней квантовой эффективности и повышение инжекции в современных светодиодах. Особый случай гетероструктур – квантовые ямы, дополнительная выгода от которых состоит в квантовом ограничении носителей

Сплавы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ это прямозонные полупроводники величина ширины запрещенной зоны E_g которых может изменяться от 0.7–0.9 до 3.4 эВ в зависимости от концентрации содержания In. Эти твердые растворы отлично подходят для производства ярких светодиодов (LEDs), которые покрывают спектральный диапазон от красного света до ближнего ультрафиолета (UV).