

В расчетах использовались ранее определенные величины $R_D=110$, $R_A=62,4$ и $R_S=21,5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ [2]. Величины γ_S и δ определяли по величине задержки и стационарному значению Δl при длительной записи, величины γ_D и γ_A определяли по наклону спадающих участков в полулогарифмических координатах (рис. 1а). Моноэкспоненциальный характер спада свидетельствует о близких величинах коэффициентов диффузии 9-антральдегида и фотодимера. Принципиально такое поведение возможно и в случае существенного различия D_D и D_A (в этом случае, казалось бы, диффузией 9-антральдегида можно объяснить задержку записи). Однако, анализ показал, что при известном k диффузия 9-антральдегида ни при какой величине D_A не может одновременно обеспечить величину задержки и максимальное значение $|\Delta l|$. Моделирование также показало, что результаты хорошо описываются формулами (2)-(5), (6) при $\gamma_A \approx \gamma_D$ и $\delta \approx 2$, что хорошо согласуется с ранее измеренными δ для полимеров с меньшим содержанием растворителя [2].

Построена модель динамики фазовых голографических решеток в полимерном слое, содержащем монозамещенный антрацен и растворитель – пластификатор, в условиях диффузии всех низкомолекулярных компонентов. Продемонстрировано хорошее согласие модели с экспериментальными данными. Показано, что фотоиндуцированный захват и диффузия молекул растворителя имеют место и в сильно пластифицированных полимерных матрицах, оказывая существенное влияние на динамику голографических решеток.

Литература

1. Кольер Р., Берхарт К., Лин Л. Оптическая голография. – М.: Мир, 1975. – 686 с.
2. Грицай Ю.В., Могильный В.В // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 6. С. 997-1000.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ТИКС В МАЛОПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

К.Н. Каплевский, А.В. Егоров

*Научные руководители – Е.С. Воропай, М.П. Самцов
Белорусский государственный университет*

В последнее десятилетие полиметиновые (цианиновые) красители вызывают повышенный интерес со стороны исследователей. Связано это не только с традиционным использованием ПК в лазерной технике и фотографической промышленности, но и широким применением этих соединений в активных слоях оптических дисков, а также наличием потенциальной возможности использования цианинов в качестве фотосенсибилизаторов для фототерапии рака [1,2].

Фототерапия является перспективным методом лечения онкологических заболеваний, в её основу положено использование фотосенсибилизирующих соединений, которые преимущественно накапливаются в раковых клетках. В качестве фотосенсибилизаторов, при лечении разного рода опухолей, обычно используют производные гематопорфирина, хлорины и фталоцианины. Несмотря на то, что эти соединения являются достаточно эффективными и безопасными при лечении опухолей человека, они обладают рядом недостатков [3], поэтому поиск новых фотосенсибилизаторов продолжается.

В НИИ ПФП им. А.Н. Севченко при Белгосуниверситете создан фотосенсибилизатор ТИКС из класса полиметиновых красителей. Проведенные исследования *in vitro* и *in vivo* показали достаточно высокую эффективность нового соединения при лечении опухолей, однако механизм его фотоактивности остаётся неизвестным. В связи с этим нами проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств фотосенсибилизатора ТИКС в малополярных органических растворителях, так как низкая диэлектрическая постоянная окружения молекул красителя, является характерным при образовании комплексов пигментов с биологическими макромолекулами [4]. На основании полученных результатов и анализа литературных данных сделаны заключения о состоянии молекул красителя в малополярной среде.

При проведении спектрально-люминесцентных измерений в данной работе использовались традиционные методические приемы, подробно описанные Паркером [5]. Спектры поглощения красителей в растворах регистрировались с помощью спектрофотометров PV 1251A и Spexord UVVIS, исправленные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции с помощью спектрофлуориметра Fluorolog фирмы Spex. Вследствие того, что характеристики люминесценции полиметиновых красителей зависят от вязкости (температуры) раствора образцы всегда термостатировались ультратермостатом UTU – 2.

Установлено, что ТИКС в менее полярных хлористом метиле (ХМ) и дихлорбензоле (ДХБ), в отличие от более полярного этанола, имеет необычную для ПК форму полос поглощения, на длинноволновом краю проявляется плечо в области $\lambda=775$ нм (см. рисунок). Оптическая плотность раствора красителя в малополярных органических растворителях не подчиняется закону Ламберта-Бера. Вклад новой полосы в суммарный спектр поглощения и возбуждения флуоресценции возрастает при разбавлении раствора красителя от $C=10^{-5}$ М до $C=10^{-7}$ М. Введение в раствор соли – триметилбензиламмоний хлорида - в концентрации $C=10^{-3}$ М приводит к исчезновению длинноволнового плеча и возрастанию поглощения в максимуме полосы, а также возрастанию интенсивности коротковолнового максимума в спектре возбуждения флуоресценции. При повышении температуры дихлорбензольного раствора в спектре поглощения ТИКС наблюдаются изменения, аналогичные отмеченным выше при уменьшении концентрации, причём после охлаждения раствора до начальной температуры форма полосы поглощения восстанавливается. Кроме того, нами установлено, что спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции ТИКС в малополярных органических растворителях зависят от длины волны возбуждения и регистрации, соответственно. Степень поляризации флуоресценции при возбуждении в коротковолновую полосу поглощения ТИКС больше, чем при возбуждении в длинноволновую (см. рис.).

Поскольку цианиновые красители являются солеобразными соединениями, то они могут находиться в растворах в виде равновесной смеси различных ионных форм (свободных ионов, контактных и сольватно разделённых ионных пар), кроме того возможна и ассоциация молекул красителя [6]. Существование зависимости формы спектра поглощения от концентрации красителя исключает существование равновесия между контактными и сольватно разделёнными ион-

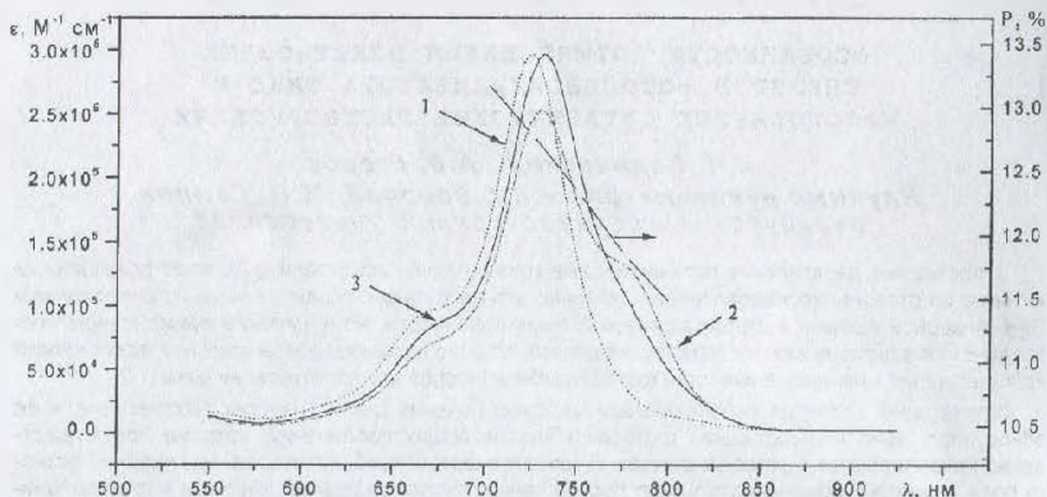


Рисунок 1 Спектры поглощения красителя ТИКС в этаноле (1); хлористом метиле (2), хлористом метиле, содержащем 10^{-3} М триметилбензиламмоний хлорид(3). Степень поляризации флуоресценции красителя ТИКС в хлористом метиле, $\lambda_{\text{взг}}=825$ нм

ными парами [7]. Наблюдаемые изменения формы спектра поглощения при повышении температуры указывают на отсутствие ассоциатов красителя в этих растворах. В то же время известно, что снижение температуры раствора способствует разделению ионов [7]. Кроме того, спектры флуоресценции красителя ТИКС в малополярных органических растворителях зависят от длины волны возбуждения. Следовательно в ХМ и ДХБ мы имеем дело с двумя видами ионных форм, каждая из которых, в отличие от ассоциатов [6,7], обладает флуоресцентной способностью.

В работе [6] приведены результаты согласно которым переход в ряду красителей с различными анионами, способствующими образованию более тесных ионных пар, сопровождается уменьшением квантового выхода флуоресценции и времени жизни возбуждённого состояния. Тогда, если коротковолновая полоса поглощения красителя ТИКС характеризует контактные ионные пары, а длинноволновая свободные ионы то доказательством этому может являться тот факт, что степень поляризации флуоресценции при возбуждении в коротковолновую полосу поглощения ТИКС больше, чем при возбуждении в длинноволновую (см. рис.), т.е. электростати-

ческие и дисперсионные взаимодействия ионов в паре приводит к увеличению константы скорости внутренней конверсии, тем самым, уменьшая время жизни возбужденного состояния.

Литература.

1. Воропай Е.С., Самцов М.П., Луговский А.П., Александрова Е.Н., Жаврид Э.А., Журавкин И.Н. // Вестник БГУ. Серия 1. - 1996. - №3. - С. 23-27.
2. Voropay E.S., Samtsov M.P., Lugovskiy A.P., Zhavrid E.A., Aleksandrova E. N., Zhuravkin I.N., Istomin U.P., Shastak S.I. // Experimental Oncology. - 1997. - V 19 №1. - P 56-60.
3. E. Delaey, F. van Laar, D De Vos, A. Kamuhabwa, P. Jacobs, P. de Witte, A comparative study of the photosensitizing characteristics of some cyanine dyes // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. - 2000. - V 55, № 29, P. 27-36
4. Воропай Е.С., Самцов М.П., Каплевский К.Н. и др. // Вестник БГУ. Разд. 1: Физ., Мат. и Информ. 2000. №2. С. 28-30.
5. Паркео С. Фотолюминесценция растворов. - М. Мир, 1972. - 512 с.
6. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. - Киев: Нукова думка. 1994. - 232с.
7. Ионы и ионные пары в органических реакциях / Пер. под. ред. И.П. Белецкой. М.: Мир, 1975. 424 с.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ЛИНЕЙНЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ СЛЭТЕРОВСКИХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ БАЗИСОМ

С.В. Раткевич

Научный руководитель – Н.Н. Дорожкин
Белорусский государственный университет

В настоящее время существует ряд численных методов, применяемых для расчета энергетических зон твердых тел, например методы ЛППВ, ЛМТО, ПСВ, ККР [1]. Все эти методы позволяют наиболее быстро выполнять самосогласованные расчеты для случая кристаллических структур с большим числом атомов в элементарной ячейке. В качестве альтернативы данным методам Давенпортом [2,3,4] был предложен линейный метод присоединенных слэтеровских орбиталей (ЛПСО), с помощью которого выполняется расчет зонной структуры переходных металлов. Исследования новых материалов (наноразмерных систем), в которых пограничные квантовые эффекты существенно влияют на их физические свойства в отличие от монокристаллов, подтолкнули к новой формуловке метода ЛПСО. Следует отметить, что в переходных металлах и соединениях на их основе собственные значения энергии для нижних зон (*s*- и *p*-зон) сходятся значительно быстрее, чем для верхних зон (*d*- и *f*-зон). Основанием в переформулировке обычного метода ЛПСО также послужил модифицированный метод ЛППВ, представленный в статье [5]. Предполагается, что полученный вид аналитических выражений для матрицы перекрывания и матричных элементов гамильтониана позволит повысить быстродействие расчетов электронной структуры твердых тел с любым типом кристаллической решетки без ограничений на форму потенциала (в первую очередь, сложных соединений с большим числом атомов в элементарной ячейке). Главная идея модификации метода ЛПСО заключена в изменении базисного набора функций. Поэтому базисные функции в новой формулировке метода ЛПСО [6] принимают следующий вид:

$$\Psi_{iN}(\vec{r}) = \begin{cases} \chi_{iN}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{g}} C_{iN}(\vec{k} + \vec{g}) e^{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}}, r \in \Omega_2, \\ \varphi_{iN}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}(\vec{R}_s + \vec{r}_s)} \sum_{\Lambda} [\alpha_{iN,\Lambda} R_{i,\Lambda}^1(r_s) + \beta_{iN,\Lambda} R_{i,\Lambda}^2(r_s)] Y_{\Lambda}(r_s), r \in \Omega_1, \end{cases} \quad (1)$$

где $C_{iN}(\vec{k} + \vec{g}) = \frac{1}{v} \tilde{\Phi}_{iN}(\vec{k} + \vec{g}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$, функции $\tilde{\Phi}_{iN}$ являются фурье-преобразованием слэтеровских орбиталей [2], которые спадают с увеличением $|\vec{k} + \vec{g}|$, v - объем элементарной ячейки;