

## МЕХАНИЗМ АННИГИЛЯЦИОННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРА 7-АЗАИНДОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

А. А. Суходола

УДК 535.34+535.372

Институт физики НАН Беларуси,  
220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: sukhodola@imaph.bas-net.by

(Поступила 14 февраля 2019)

Измерены спектрально-кинетические характеристики аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) раствора 7-азаиндола в циклогексане при комнатной температуре. В спектре АЗФ наблюдались две полосы с максимумами при 345 и 480 нм. Коротковолновая полоса интерпретирована как АЗФ димеров, образующихся за счет диполь-дипольных взаимодействий молекул в возбужденном синглетном и основном состояниях, которые заселяются в результате триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) мономеров. Длинноволновая полоса относится к АЗФ димеров-таутомеров, образующихся за счет двойной водородной связи и двойного переноса протона. Возбужденные синглетные состояния димеров-таутомеров заселяются в результате смешанной аннигиляции триплетных состояний мономеров и димеров-таутомеров. Кинетика затухания триплетных состояний мономеров и димеров-таутомеров определяется преимущественно процессами ТТА.

**Ключевые слова:** 7-азаиндол, димер, спектр поглощения, флуоресценция, аннигиляционная замедленная флуоресценция, триплетные состояния, кинетика длительной люминесценции.

*The spectral-kinetic characteristics of the annihilation delayed fluorescence (ADF) of 7-azaindole solution in cyclohexane were measured at room temperature. Two bands with maxima at 345 and 480 nm were observed in the ADF spectrum. The short-wavelength band is interpreted as ADF of dimers formed due to dipole-dipole interactions of molecules in excited singlet and ground states, which are populated as a result of triplet-triplet annihilation of monomers. The long-wavelength band refers to the ADF of dimer-automers, which are formed due to the double hydrogen bond and double proton transfer. Excited singlet states of dimers-automers are populated as a result of the mixed annihilation of the triplet states of monomers and dimers-automers. The decay kinetics of triplet states of monomers and dimers-automers is determined mainly by triplet-triplet annihilation processes.*

**Keywords:** 7-azaindole, dimer, annihilation delayed fluorescence, triplet states, kinetic of long-lasting luminescence.

**Введение.** Молекулы 7-азаиндола характеризуются важными спектроскопическими особенностями, которые привлекают внимание многих исследователей [1—4]. Во-первых, они обладают интенсивной флуоресценцией, которая чувствительна к условиям окружения и может использоваться наряду с флуоресценцией родственного соединения индола как зонд для изучения структуры и внутримолекулярной динамики белков [1, 2]. Во-вторых, в нейтральных растворителях молекулы 7-азаиндола образуют димеры за счет двойной водородной связи, которые рассматриваются как модельные системы для изучения двойного переноса протона в основаниях ДНК [3, 4].

В настоящее время широко исследованы фотофизические свойства возбужденных синглетных состояний как мономеров, так и димеров 7-азаиндола в различных средах [5—7]. Фотофизические свойства триплетных состояний изучались лишь в твердых растворах при 77 К по фосфоресценции. Впервые фосфоресценция 7-азаиндола наблюдалась в 1969 г. в работе Каша с сопр. [8]. Для раствора

---

## MECHANISM OF THE ANNIHILATION DELAYED FLUORESCENCE OF 7-AZAINDOLE SOLUTION IN CYCLOHEXANE

A. A. Sukhodola (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: sukhodola@imaph.bas-net.by)

с концентрацией  $10^{-4}$  М в 3-метилпентане при 77 К, состоящего в основном из димеров 7-азаиндола, получен структурированный спектр фосфоресценции с 0–0-переходом при 430 нм. В [9] измерены спектры люминесценции в более концентрированных растворах ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  М) в 3-метилпентане при 77 К и обнаружена фосфоресценция с 0–0-переходом при 426 нм, которую авторы приписывали мономерам 7-азаиндола. Однако было показано [10], что в углеводородных растворителях при 77 К мономеры 7-азаиндола практически отсутствуют и стабильны только димерные структуры, а фосфоресцируют нормальные димеры, которые заселяются за счет обратного переноса протона из триплетных состояний димеров-таутомеров. В [11] измерены спектры фосфоресценции мономеров 7-азаиндола в аргонной матрице при 11 К и обнаружен 0–0-переход при 414 нм. Согласно [11], фосфоресценция в углеводородных растворителях при 77 К (0–0-переход при 430 нм) принадлежит димерным либо олигомерным структурам 7-азаиндола.

В жидких растворах при комнатной температуре триплетные состояния ранее не исследовались. Возможной причиной этого является отсутствие фосфоресценции 7-азаиндола в этих средах. В настоящей работе проведено исследование триплетных состояний 7-азаиндола в нейтральном растворителе циклогексане при комнатной температуре с помощью аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ). АЗФ наблюдается при диффузионном столкновении двух молекул в триплетном состоянии, в результате которого образуются молекулы в возбужденном синглетном и основном состояниях. В жидких растворах при комнатной температуре в условиях высокой скорости диффузии АЗФ достаточно интенсивна и может служить источником информации о триплетных состояниях сложных молекул. Интенсивность АЗФ пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения. Кинетика затухания АЗФ определяется временем жизни триплетных состояний.

Данная работа посвящена изучению спектрально-кинетических характеристик АЗФ раствора 7-азаиндола в циклогексане с целью исследования механизмов длительного свечения и процессов релаксации триплетных состояний.

**Эксперимент.** Измерения длительной люминесценции проведены на автоматизированном лазерном спектрометре, позволяющем регистрировать кинетику люминесценции для разных длин волн, а также спектры люминесценции на разных стадиях затухания свечения в микро- и миллисекундном временном диапазоне. В качестве возбуждающего излучения использованы импульсы второй гармоники лазера на красителях (родамин 6Ж). Энергия возбуждающего импульса изменялась от 10 до 100 мкДж. Изначально регистрировалась кинетика люминесценции фотоэлектрическим методом с помощью АЦП в узком спектральном диапазоне, выделяемом монохроматором МДР-23. Для регистрации мгновенных спектров длительной люминесценции измерялась интенсивность свечения на определенном участке кинетической кривой. Запись спектра проводилась путем сканирования по длинам волн регистрации. При измерении спектров флуоресценции, длительность которой значительно меньше временного разрешения установки, сигнал люминесценции интегрировался по времени.

7-Азаиндол (Aldrich) очищен методом рекристаллизации, циклогексан (Aldrich) — методом перегонки. Удаление кислорода до конечной концентрации  $10^{-4}$  Торр осуществлялось вакуумированием по стандартной методике: 5–6 циклов замораживание—откачка.

**Результаты и их обсуждение.** Молекулы 7-азаиндола в неполярных растворителях образуют димеры в основном состоянии за счет двойной водородной связи [8]. Спектр поглощения димеров перекрывается со спектром поглощения мономеров и сдвинут в длинноволновую область на 10 нм [12]. В возбужденном состоянии при комнатной температуре димеры испытывают быстрый двойной перенос протона ( $\tau \sim 1$  пс), в результате которого образуются димеры-таутомеры в возбужденном синглетном состоянии [13]. Далее димеры-таутомеры обозначаем как таутомеры. Спектр флуоресценции таутомеров находится в области 420–600 нм и имеет максимум при  $\lambda_{\text{макс}} \sim 480$  нм [13]. Вследствие быстрого переноса протона в возбужденном состоянии квантовый выход флуоресценции димеров очень низкий и спектр флуоресценции 7-азаиндола в неполярных растворителях при комнатной температуре и высокой концентрации молекул состоит из двух полос: мономеров с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 320$  нм и таутомеров с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 480$  нм. Соотношение интенсивностей этих полос зависит от соотношения концентраций мономеров [M] и димеров [D] в основном состоянии, которое определяется константой равновесия K. По определению

$$K = [D]/[M]^2 = [D]/(C - 2[D])^2. \quad (1)$$

Из этого выражения можно получить формулу для определения концентрации димеров в зависимости от общей концентрации молекул C:

$$[D] = KC^2(1/2KC + (1 - (1 + 8KC)^{-1/2})/8K^2C^2). \quad (2)$$

Константа равновесия зависит от растворителя и температуры. Для раствора 7-азаиндола в циклогексане при комнатной температуре  $K = 2.2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$  [14, 15]. Из формулы (2) следует, что при концентрациях 7-азаиндола  $\leq 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  концентрация мономеров существенно выше, чем димеров. При  $C = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  отношение  $[D]/[M] \sim 0.18$ , при  $C = 10^{-5} \text{ M}$   $[D]/[M] \sim 0.05$ .

При возбуждении растворов 7-азаиндола в циклогексане наносекундными лазерными импульсами наблюдается длительная люминесценция, затухающая в микросекундном временном диапазоне. Спектры длительной люминесценции, измеренные через 100 мкс после возбуждающего импульса, при концентрациях раствора  $C = 1.1 \cdot 10^{-5}$ ,  $4.3 \cdot 10^{-5}$  и  $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , а также спектры быстрой флуоресценции 7-азаиндола в циклогексане при  $C = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  приведены на рис. 1. Длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{в}} = 280 \text{ нм}$  попадает в полосу поглощения как мономеров, так и димеров. Видно, что спектр быстрой флуоресценции состоит из полосы мономеров с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 320 \text{ нм}$  и слабой полосы таутомеров с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 480 \text{ нм}$ . Спектр длительной люминесценции состоит из двух полос, соотношение между которыми зависит от концентрации раствора. Коротковолновая полоса имеет максимальную интенсивность при  $\lambda_{\text{макс}} \sim 345 \text{ нм}$ , длинноволновая — при  $\lambda_{\text{макс}} \sim 480 \text{ нм}$ . Обе полосы длительной люминесценции эффективно тушатся кислородом, и их интенсивность пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения. Из этих закономерностей следует, что это свечение связано с триплетными состояниями, а возбужденные состояния, ответственные за длительную люминесценцию, образуются в результате триплет-триплетной аннигиляции (ТТА), т. е. данное длительное свечение является АЗФ. Длинноволновая полоса совпадает по спектру с полосой флуоресценции таутомеров и, следовательно, ее можно интерпретировать как АЗФ таутомеров. Коротковолновая полоса с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 345 \text{ нм}$  сдвинута в длинноволновую сторону относительно полосы флуоресценции мономеров на  $\sim 25 \text{ нм}$ . Поскольку с ростом концентрации раствора интенсивность длинноволновой полосы относительно коротковолновой увеличивается, можно предположить, что коротковолновая полоса спектра АЗФ связана с аннигиляцией триплетных состояний мономеров, а длинноволновая — с аннигиляцией триплетных состояний димеров либо таутомеров. Этот вывод подтверждается зависимостью соотношения интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос от длины волны возбуждающего излучения. На рис. 2 представлены спектры АЗФ при  $C = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  и  $\lambda_{\text{в}} = 280, 290$  и  $297 \text{ нм}$ . Видно, что с увеличением  $\lambda_{\text{в}}$ , которое приводит к росту оптической плотности поглощения димеров относительно мономеров, интенсивность длинноволновой полосы спектра АЗФ возрастает.

Необходимо отметить, что для заданной концентрации раствора соотношение интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос на временном интервале, на котором проводилось измерение спектров (до 300 мкс), не зависит от момента регистрации спектра на кривой затухания люминесценции. Это означает, что на данном временном интервале обе полосы спектра АЗФ имеют одинаковую кинетику затухания.

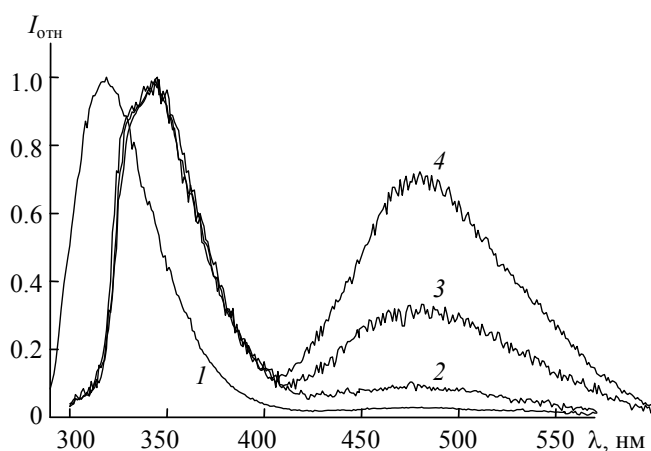


Рис. 1. Спектры флуоресценции ( $\lambda_{\text{в}} = 280 \text{ нм}$ ) 7-азаиндола в циклогексане при концентрации раствора  $C = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (1) и длительной люминесценции, измеренные через 100 мкс после возбуждающего импульса, при  $C = 1.1 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4.3 \cdot 10^{-5}$  (3),  $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (4)

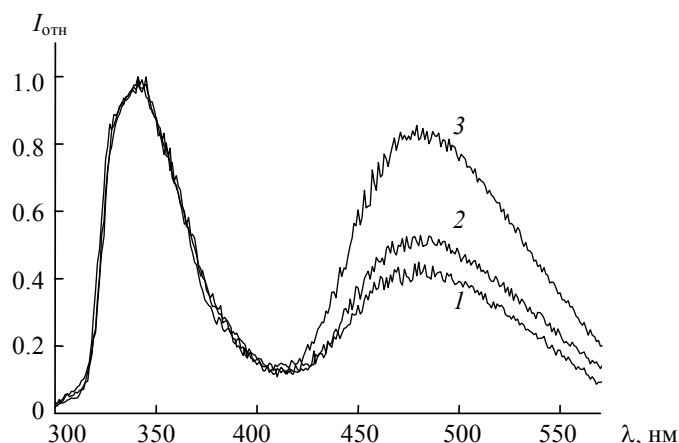


Рис. 2. Спектры длительной люминесценции 7-азаиндола в циклогексане ( $C = 5.8 \cdot 10^{-5}$  М), измеренные через 100 мкс после возбуждающего импульса,  $\lambda_v = 280$  (1), 290 (2), 297 нм (3)

Для объяснения полученных результатов рассмотрим схему фотофизических процессов, приводящих к длительному свечению. В основном состоянии 7-азаиндола в циклогексане при комнатной температуре существуют два вида центров — мономеры и димеры, которые находятся в динамическом равновесии. Триплетные состояния мономеров образуются после поглощения мономерами кванта света и интеркомбинационной конверсии из возбужденного синглетного состояния в триплетное:



Известно, что время жизни флуоресценции мономеров 7-азаиндола в нейтральном растворителе при комнатной температуре 1.67 нс [16], квантовый выход флуоресценции 0.1 [17]. Квантовый выход интеркомбинационной конверсии неизвестен, однако по аналогии с родственным соединением индолом, для которого квантовый выход интеркомбинационной конверсии  $\sim 0.5$  [18], можно предположить, что заселение триплетных состояний мономеров 7-азаиндола происходит с высокой эффективностью. Этот вывод подтверждается в [11], где показано, что отношение квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции 7-азаиндола в аргоновой матрице при 11 К составляет 0.87.

Как указано выше, коротковолновая полоса спектра АЗФ связана с аннигиляцией триплетных состояний мономеров. Согласно механизму Паркера—Стивенса [19], в жидких растворах органических соединений при комнатной температуре ТТА возникает при столкновении молекул и может приводить к образованию либо возбужденных состояний димеров с последующим испусканием димерной флуоресценции, либо мономеров в возбужденном синглетном и основном состояниях с последующим испусканием мономерной флуоресценции. Спектр АЗФ мономеров совпадает со спектром быстрой флуоресценции. Спектр АЗФ димеров сдвинут в длинноволновую сторону. Длинноволновый сдвиг полосы с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 345$  нм спектра АЗФ относительно спектра флуоресценции мономеров означает, что она обусловлена свечением димеров  ${}^1D_1^*$ , образующихся при аннигиляции триплетных состояний мономеров:



Из спектрального положения коротковолновой полосы АЗФ следует, что димеры  $D_1$  не испытывают двойного переноса протона в возбужденном синглетном состоянии и природа этих димеров отличается от природы димеров, образующихся за счет двойной водородной связи. Ранее для родственного соединения индола в циклогексане было показано [20], что образование димеров при аннигиляции триплетных состояний мономеров происходит за счет диполь-дипольных взаимодействий молекул в возбужденном синглетном и основном состояниях, поскольку молекулы индола имеют высокий дипольный момент в возбужденном синглетном состоянии ( $\sim 5.5$  Д). Высокий дипольный момент в возбужденном синглетном состоянии  $\sim 8$  Д [17], а также подобие фотофизических свойств мономеров индола и 7-азаиндола позволяют предположить, что полоса АЗФ с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 345$  нм 7-азаиндола также обусловлена свечением димеров, образующихся за счет диполь-дипольных взаимодействий молекул в возбужденном синглетном и основном состояниях. Небольшая колебательная структура коротковолновой полосы означает, что эти димеры стабильны также в основном состоянии, од-

нако энергия связи таких димеров  $E < kT$  и при комнатной температуре концентрацией этих димеров можно пренебречь. В теоретических расчетах [21] показано, что димеры, образующиеся за счет диполь-дипольных взаимодействий в основном состоянии, имеют энергию связи  $E = -8.35$  ккал/моль. Далее димеры, образующиеся за счет диполь-дипольных взаимодействий молекул, обозначаем  $D_1$ . Следует отметить, что для 7-азаиндола, так же как и для индола, отсутствует мономерная АЗФ, совпадающая по спектру с быстрой флуоресценцией. Причиной этого по аналогии с индолом может быть низкий квантовый выход флуоресценции молекул, образующихся в результате ТТА. Такие молекулы находятся в высоком электронном состоянии (поскольку энергия возбужденного синглетного состояния, образующегося при ТТА, равна удвоенной энергии триплетных состояний  $E_T$  ( $E_T \sim 24155 \text{ см}^{-1}$  [11])) и распадаются преимущественно путем диссоциации N–H-связи.

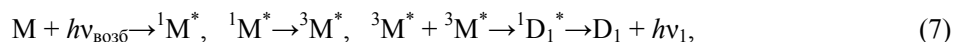
Как указано выше, длинноволновая полоса спектра АЗФ связана с аннигиляцией триплетных состояний таутомеров. Эти состояния могут заселяться после поглощения кванта света возбуждающего излучения димерами D. Такое поглощение приводит к заселению возбужденного синглетного состояния димеров  $^1D^*$ , которое с эффективностью, близкой к единице, переходит в возбужденное синглетное состояние таутомеров  $^1T^*$ . Триплетное состояние таутомеров  $^3T^*$  заселяется за счет интерконверсии из  $^1T^*$ :



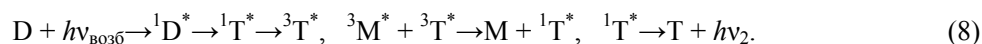
Известно, что для 7-азаиндола в нейтральном растворителе 3-метилпентане квантовый выход флуоресценции таутомеров 0.002, время жизни 3.2 нс [17]. Низкий квантовый выход флуоресценции означает, что возбужденные синглетные состояния таутомеров распадаются преимущественно путем безызлучательных переходов, время жизни определяется скоростью безызлучательной релаксации. В [22] показано, что основным каналом безызлучательной дезактивации производного 7-азаиндола — 7-метил-7H-пирроло[2,3-b]пиридина, который по фотофизическим характеристикам близок к таутомерам 7-азаиндола, — является внутренняя конверсия, а его квантовый выход фосфоресценции в этаноле при 77 К равен  $10^{-4}$ , что также указывает на низкий квантовый выход триплетных состояний. На основании этих данных можно предположить, что квантовый выход интеркомбинационной конверсии у таутомеров 7-азаиндола значительно меньше, чем у мономеров. С учетом того что концентрация димеров в основном состоянии значительно меньше, чем мономеров, можно сделать вывод, что при импульсном возбуждении молекул начальная концентрация триплетных состояний мономеров значительно больше, чем триплетных состояний таутомеров ( $[^3M^*_0] \gg [^3T^*_0]$ ). Это означает, что основной вклад в АЗФ таутомеров вносит смешанная аннигиляция триплетных состояний мономеров и таутомеров, в результате которой заселяется возбужденное синглетное состояние таутомеров:



Можно предложить следующую схему фотофизических процессов, приводящих к наблюдаемому длительному свечению: для коротковолновой полосы



для длинноволновой полосы АЗФ



С помощью данной модели можно объяснить закономерности, наблюдаемые в кинетике и спектрах длительной люминесценции. Для объяснения кинетических закономерностей запишем выражение для интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос спектра АЗФ. Интенсивность коротковолновой полосы  $I_1(t)$  в момент времени  $t$  определяется аннигиляцией триплетных состояний мономеров:

$$I_1(t) = \varphi_1 p_1 k_{MM} [^3M^*(t)]^2, \quad (9)$$

где  $k_{MM}$  — константа скорости ТТА мономеров;  $p_1$  — вероятность образования возбужденных синглетных состояний димеров  $D_1$  в процессах ТТА мономеров;  $\varphi_1$  — квантовый выход флуоресценции димеров  $D_1$ ;  $[^3M^*(t)]$  — концентрация триплетных состояний мономеров в момент времени  $t$ . Из (9) следует, что кинетика затухания коротковолновой полосы спектра АЗФ описывает затухание триплетных состояний мономеров.

На рис. 3 приведена кинетика затухания АЗФ на  $\lambda_{\text{рег}} \sim 345$  нм, измеренная при  $\lambda_{\text{в}} = 280$  нм и концентрации раствора  $1.1 \cdot 10^{-5}$  М. Как видно, кривая затухания неэкспоненциальна. Это означает, что бимолекулярные процессы ТТА могут вносить существенный вклад в релаксацию триплетных состояний. В общем виде закон затухания триплетных состояний мономеров описывается уравнением

$$-d[{}^3M^*(t)]/dt = k_{\text{MM}}[{}^3M^*(t)]^2 + k_{\text{M}}[{}^3M^*(t)], \quad (10)$$

где  $k_{\text{M}}$  — константа скорости мономолекулярного затухания триплетных состояний мономеров. При лазерном возбуждении, как правило, образуются высокие концентрации молекул в триплетном состоянии  $[{}^3M^*(t)]$ , удовлетворяющие условию  $k_{\text{MM}}[{}^3M^*(t)] \gg k_{\text{M}}$ . В этом случае затухание триплетных состояний полностью определяется процессами ТТА и решение уравнения (10) примет вид

$$[{}^3M^*(t)] = [{}^3M^*_0]/(1 + k_{\text{MM}}[{}^3M^*_0]t), \quad (11)$$

где  $[{}^3M^*_0]$  — начальная концентрация триплетных состояний мономеров. Подставляя (11) в (9), получаем выражение для интенсивности АЗФ димеров  $D_1$ :

$$I_1(t) = \varphi_1 p_1 k_{\text{MM}} [{}^3M^*_0]^2 / (1 + k_{\text{MM}} [{}^3M^*_0] t)^2. \quad (12)$$

Из (12) следует, что на временном интервале, удовлетворяющем условию  $k_{\text{MM}} [{}^3M^*(t)] \gg k_{\text{M}}$ , зависимость  $I_1^{-1/2}(t)$  линейная. На рис. 3 (вставка) представлена зависимость  $I_1^{-1/2}(t)$ , вычисленная из кинетики затухания коротковолновой полосы АЗФ. Видно, что на временном интервале 0—300 мкс функция  $I_1(t)^{-1/2}$  близка к линейной и, следовательно, при используемых интенсивностях возбуждающего излучения кинетика затухания триплетных состояний мономеров на этом временном интервале полностью определяется процессами ТТА. При  $t > 300$  мкс небольшой вклад в дезактивацию триплетных состояний вносят процессы мономолекулярного затухания.

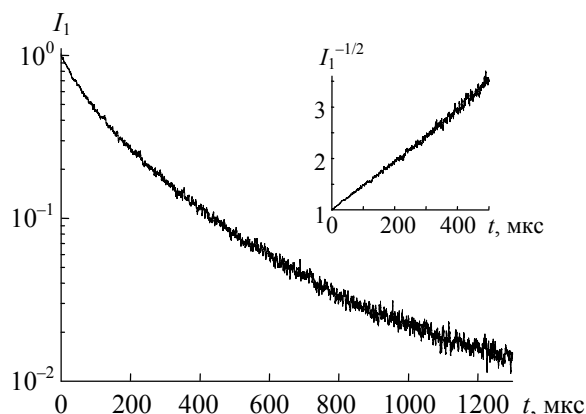


Рис. 3. Кинетика АЗФ 7-азаиндола в циклогексане при концентрации раствора  $C = 1.1 \cdot 10^{-5}$  М;  $\lambda_{\text{в}} = 280$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 345$  нм; на вставке — зависимость  $I_1^{-1/2}$  от времени  $t$

Интенсивность длинноволновой полосы  $I_2(t)$  определяется смешанной ТТА мономеров и таутомеров:

$$I_2(t) = \varphi_2 p_2 k_{\text{MT}} [{}^3M^*(t)] [{}^3T^*(t)], \quad (13)$$

где  $k_{\text{MT}}$  — константа скорости смешанной ТТА мономеров и таутомеров;  $p_2$  — вероятность образования возбужденных синглетных состояний таутомеров в процессах смешанной ТТА;  $\varphi_2$  — квантовый выход флуоресценции таутомеров;  $[{}^3T^*(t)]$  — концентрация триплетных состояний таутомеров. На временном интервале, где  $k_{\text{MM}} [{}^3M^*(t)] \gg k_{\text{T}}$ ,  $k_{\text{T}}$  — константа скорости мономолекулярного затухания таутомеров, кинетика затухания триплетных состояний таутомеров определяется процессами ТТА. Поскольку концентрация триплетных состояний мономеров значительно больше, чем таутомеров, основной вклад в кинетику затухания триплетных состояний таутомеров вносит смешанная аннигиляция с триплетными состояниями мономеров:

$$-d[{}^3T^*(t)]/dt = k_{\text{MT}} [{}^3M^*(t)] [{}^3T^*(t)]. \quad (14)$$

Решение этого уравнения с учетом формулы (11) имеет вид

$$[{}^3T^*(t)] = [{}^3T^*_0]/(1 + k_{MM}[{}^3M^*_0]t), \quad (15)$$

где  $[{}^3T^*_0]$  — начальная концентрация триплетных состояний таутомеров. Подставляя (15) в (13), получаем выражение для интенсивности АЗФ таутомеров:

$$I_2(t) = \varphi_2 p_2 k_{MT} [{}^3M^*_0] [{}^3T^*_0] / (1 + k_{MM}[{}^3M^*_0]t)^2. \quad (16)$$

Из сравнения (12) и (16) видно, что интенсивности коротковолновой  $I_1(t)$  и длинноволновой  $I_2(t)$  полос спектра АЗФ имеют одинаковую зависимость от времени, т. е. одинаковую кинетику затухания, что согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, на временном интервале, на котором затухание триплетных состояний полностью определяется процессами ТТА, отношение  $I_2(t)/I_1(t)$  не зависит от  $t$ . Далее обозначаем его  $I_2/I_1$ .

Из выражений (11) и (14) следует, что  $I_2/I_1$  пропорционально отношению начальных концентраций триплетных состояний таутомеров и мономеров:

$$I_2/I_1 \sim [{}^3T^*_0]/[{}^3M^*_0]. \quad (17)$$

Начальная концентрация триплетных состояний мономеров:

$$[{}^3M^*_0] = \varepsilon_M [M] I_B \varphi_T^M, \quad (18)$$

где  $\varepsilon_M$  — коэффициент экстинкции мономеров;  $I_B$  — интенсивность возбуждающего излучения;  $\varphi_T^M$  — выход интеркомбинационной конверсии мономеров. Начальная концентрация триплетных состояний таутомеров:

$$[{}^3T^*_0] = \varepsilon_D [D] I_B \varphi_T^T, \quad (19)$$

где  $\varepsilon_D$  — коэффициент экстинкции димеров;  $\varphi_T^T$  — выход интеркомбинационной конверсии таутомеров. Подставляя (18) и (19) в (17) с учетом (1), получаем

$$I_2/I_1 \sim \varepsilon_D K^{1/2} [D]^{1/2} \varphi_T^T / \varepsilon_M \varphi_T^M. \quad (20)$$

На основании (20) можно объяснить измеренные зависимости спектров АЗФ от длины волны возбуждающего излучения и концентрации раствора. Из формулы (20) следует, что зависимость  $I_2/I_1$  от длины волны возбуждающего излучения определяется соотношением коэффициентов экстинкции димеров и мономеров на данной длине волны:

$$I_2/I_1 \sim \varepsilon_D / \varepsilon_M. \quad (21)$$

Из спектров поглощения мономеров и димеров [12] следует, что для  $\lambda_b = 280$  нм  $\varepsilon_D / \varepsilon_M = 0.86$ , для  $\lambda_b = 290$  нм  $\varepsilon_D / \varepsilon_M = 1.05$ , для  $\lambda_b = 297$  нм  $\varepsilon_D / \varepsilon_M = 1.67$ . Отношение  $I_2/I_1$ , которое вычислялось по интенсивностям АЗФ в максимуме длинноволновой и коротковолновой полос (рис. 2), пропорционально  $\varepsilon_D / \varepsilon_M$  для каждой  $\lambda_b$ . Зависимость спектров АЗФ от концентрации раствора  $C$  (рис. 1) также согласуется с формулой (20). Из (20) следует, что эта зависимость определяется зависимостью  $I_2/I_1$  от  $[D]^{1/2}$ . На рис. 4 представлена зависимость  $(I_2/I_1)^2$  от концентрации димеров  $[D]$ . Концентрация  $[D]$  вычислялась из общей концентрации молекул  $C$  по формуле (2). Видно, что эта зависимость линейная. Следовательно, предложенный механизм АЗФ раствора 7-азаиндола в циклогексане согласуется с наблюдаемыми закономерностями в кинетике и спектрах длительной люминесценции.

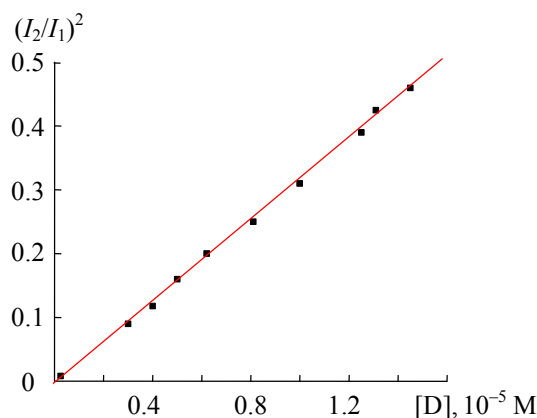


Рис. 4. Зависимость  $(I_2/I_1)^2$  от концентрации димеров  $[D]$  7-азаиндола в циклогексане;  $\lambda_b = 280$  нм

Таким образом, исследования АЗФ раствора 7-азаиндола в циклогексане показывают, что вклад в данное свечение вносят как мономеры, так и димеры-таутомеры. Дальнейшие исследования АЗФ позволят изучать процессы релаксации триплетных состояний мономеров и димеров, а также процессы образования димеров в результате ТТА для молекул 7-азаиндола в жидких растворах при комнатной температуре.

**Заключение.** Обнаружена и исследована аннигиляционная замедленная флуоресценция раствора 7-азаиндола в циклогексане при комнатной температуре. Измерены спектрально-кинетические характеристики этого свечения. В спектре аннигиляционной замедленной флуоресценции наблюдались две полосы с максимумами при 345 и 480 нм. Коротковолновая полоса интерпретирована как аннигиляционная замедленная флуоресценция димеров, образующихся за счет диполь-дипольных взаимодействий молекул в возбужденном синглетном и основном состояниях, которые заселяются в результате триплет-триплетной аннигиляции мономеров. Длинноволновая полоса относится к аннигиляционной замедленной флуоресценции димеров-таутомеров, образующихся за счет двойной водородной связи и двойного переноса протона в возбужденном состоянии. Возбужденные синглетные состояния димеров-таутомеров заселяются в результате смешанной аннигиляции триплетных состояний мономеров и димеров-таутомеров. Кинетика затухания триплетных состояний мономеров определяется преимущественно процессами триплет-триплетной аннигиляции. Кинетика затухания триплетных состояний димеров-таутомеров определяется процессами смешанной аннигиляции триплетных состояний мономеров и димеров-таутомеров.

- [1] M. Negrier, F. Gai, J.-C. Lambry, J.-L. Martin, W.J. Petrich. *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 5046—5049
- [2] Y. Chen, F. Gai, W. J. Petrich. *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 2203—2209
- [3] H. Sekiya, K. Sakota. *J. Photochem. Photobiol. C*, **9** (2008) 81—91
- [4] J. Catalan, P. Perez, J. C. del Valle, J. L. G. de Paz, M. Kasha. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101** (2004) 419—422
- [5] C. Carmona, E. Garcia-Fernandez, J. Hidalgo, A. Sanchez-Coronilla, M. Balon. *J. Fluoresc.*, **24** (2014) 45—55
- [6] O.-H. Kwon, A. H. Zewail. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104** (2007) 8703—8708
- [7] K. C Ingham, A. E. El-Bayoumi. *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1674—1682
- [8] C. A. Taylor, M. A. El-Bayomi, M. Kasha. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **63** (1969) 253—260
- [9] H. Bulska, A. Chodkowska. *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 3259
- [10] J. Waluk, H. Bulska, B. Pakula, J. Sepiol. *J. Lumin.*, **24-25** (1981) 519
- [11] P. Ilich. *J. Mol. Struct.*, **354** (1995) 37—47
- [12] S. Takeuchi, T. Tahara. *Chem. Phys. Lett.*, **347** (2001) 108—114
- [13] T. Fiebig, M. Chachisvilis, M. Manger, A. H. Zewail, A. Douhal, I. Garcia-Ochoa, A. de La Hoz Ayoso. *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 7419—7431
- [14] H. Lim, S.-Y. Park, D. J. Jang. *Photochem. Photobiol.*, **87** (2011) 766—771
- [15] P.-T. Chou, C.-Y. Wei, C.-P. Chang, K. Meng-Shin. *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 11994—12000
- [16] J. Konijnenberg, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84** (1988) 1163—1175
- [17] H. Bulska, F. Grabowska, B. Pakula, J. Sepiol, J. Waluk, U. P. Wild. *J. Lumin.*, **29** (1984) 65—81
- [18] C. Pernot, L. Lindquist. *J. Photochem.*, **6** (1976/1977) 215—220
- [19] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов, Москва, Мир (1972)
- [20] А. А. Суходола. *Опт. и спектр.*, **126** (2019) 141—146
- [21] J. Catalan, P. Perez, J. Carlos del Valle, J. L. G. de Paz, M. Kasha. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99** (2002) 5793—5798
- [22] J. Waluk, B. Pakula, S. J. Komorowski. *J. Photochem.*, **39** (1987) 49—58