

УДК 541.14:544.522.12

ДОЛГОЖИВУЩАЯ ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ НАФТАЛИН- β -ЦИКЛОДЕКСТРИН–ЦИКЛОГЕКСАН ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2023 г. Д. С. Ионов^{а, *}, И. В. Ионова^а, М. А. Мазалов^{а, b}, М. В. Алфимов^{а, b}

^аЦентр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов, д. 7А, корп. 1, Москва, 119421 Россия

^bМосковский физико-технический институт (Государственный университет),
Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Исследована долгоживущая замедленная флуоресценция дисперсий микрокристаллов тройных комплексов нафталин- β -циклодекстрин–циклогексан. Установлено, что замедленная флуоресценция обусловлена процессом Т-Т аннигиляции. Кинетика замедленной флуоресценции имеет неэкспоненциальный характер, среднее время жизни составляет 0.68 с. Форма кинетических кривых затухания замедленной флуоресценции не зависит от интенсивности возбуждающего света. Неэкспоненциальный характер замедленной флуоресценции предположительно связан с наличием в кристаллах парных молекул нафталина с различным взаимным расположением и энергией образования пары.

Ключевые слова: фосфоресценция, нафталин, комплексы включения, β -циклодекстрин

DOI: 10.31857/S0023119323010060, **EDN:** PMKFEO

ВВЕДЕНИЕ

Процесс триплет-триплетной аннигиляции (Т-Т аннигиляция) интенсивно исследуется последнее десятилетие в связи с возможностью создания на его основе эффективных ап-конверсионных систем (up-conversion systems), эффективно работающих при низких интенсивностях возбуждающего света [1], а также из-за возможности использования замедленной флуоресценции для создания эффективных органических светоизлучающих диодов (OLED) [2]. Одним из необходимых требований для эффективного процесса Т-Т аннигиляции является наличие значительной концентрации триплетных состояний, что может быть реализовано в системах, обладающих фосфоресценцией при комнатной температуре [3]. Ранее было показано, что комплексы нафталина с β -циклодекстрином и различными третьими компонентами обладают долгоживущей фосфоресценцией при комнатной температуре, близкой по своим временам жизни к значениям для нафталина в замороженных растворах при 77 К [4, 5], кроме этого, в таких системах возможен процесс триплет-триплетного переноса энергии [6]. Данный факт говорит о том, что в таких комплексах значительно подавлены процессы безызлучательного распада триплетных

состояний и возможно создание больших концентраций молекул в триплетном состоянии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы следующие соединения: β -циклодекстрин (β -CD) производства Sigma-Aldrich, нафталин (Naph) (Sigma-Aldrich), циклогексан (CyH) (Sigma-Aldrich). Все соединения использовались без предварительной очистки. К 6 мл раствора β -CD (8 мМ) добавляли 10 мкл раствора Naph в CyH разной концентрации. Мольное соотношение Naph : β -CD в образцах варьировалось в интервале от 1 : 3 до 1 : 100 соответственно. После интенсивного перемешивания на турбулентной мешалке (6000 об/мин) в течение 3 мин образец переносили в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см. Перед проведением оптических измерений кювету в течение 20 мин продували аргоном. Для приготовления водного раствора β -CD использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 Мом см ($t = 25^\circ\text{C}$).

Для оптических измерений спектров люминесценции образцов использовали спектрофлуориметр “Cary Eclipse” (Agilent Technologies, США). Перед входной щелью спектрофлуориметра раз-

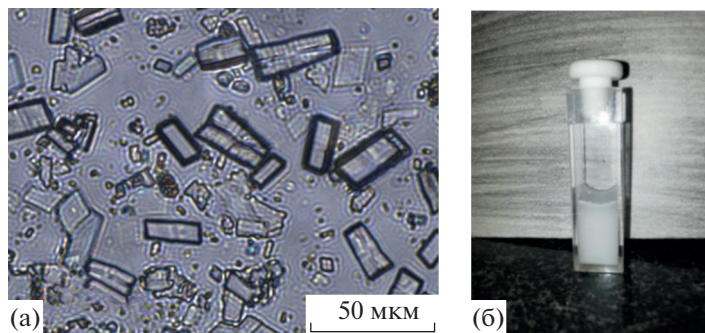


Рис. 1. (а) Микрофотография кристаллов $\text{CuH@}\beta\text{-CD}$, содержащих тройные комплексы $\text{Naph-CuH@}\beta\text{-CD}$; (б) суспензия, содержащая тройные комплексы $\text{Naph-CuH@}\beta\text{-CD}$, в кювете.

мещали светофильтр HOYA UV30. Кювету размещали под углом 45° к возбуждающему лучу. Кинетику люминесценции исследовали с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). При измерении времени жизни флуоресценции в качестве источника возбуждающего света использовался диод PLS-270 ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм). Для измерения кинетики затухания фосфоресценции и замедленной флуоресценции в качестве источника возбуждающего света использовали ртутно-ксеноновую лампу LC-80 (Hamamatsu, Япония), свет от лампы проходил через монохроматор MC-20 (Solar, Белорусия), который был настроен на 280 нм. Свет от лампы с помощью конденсора монохроматора фокусировался на его входной щели. Изображение выходной щели монохроматора с помощью системы линз проецировалось на поверхность кюветы, расположенной под углом 20° к входной щели монохроматора спектрофлуориметра, перед которой стоял фильтр HOYA UV30. Образец в течение 1 с облучали возбуждающим светом, затем затвор лампы закрывался (время закрытия затвора составляло <10 мс), одновременно с этим подавался синхроимпульс начала измерения. В случае измерения замедленной флуоресценции на время облучения закрывался затвор ФЭУ. Максимальная мощность возбуждающего света в этом случае составляла 1 мВт, интенсивность приблизительно составляла 0.01 Вт/см 2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении CuH к раствору $\beta\text{-CD}$ в воде происходит образование слаборастворимых комплексов включения. Почти сразу комплексы $\text{CuH@}\beta\text{-CD}$ выпадают в виде белого кристаллического осадка. Если при этом в CuH растворен Naph , то при смешивании с раствором $\beta\text{-CD}$ наряду с двойными комплексами $\text{CuH@}\beta\text{-CD}$ образуются тройные комплексы $\text{Naph-CuH@}\beta\text{-CD}$, которые в виде примеси распределены в матрице из двойных комплексов. Предположительная структура комплекса ранее была рассчитана квантово-

химическим методом MNDO/PM3 [7]. Средний размер кристаллов в таких суспензиях зависит от условий получения. Для исследуемых образцов он составлял 10–20 мкм. Микрофотографии кристаллов представлены на рис. 1.

В рассматриваемой системе наблюдается долгоживущая фосфоресценция при комнатной температуре (ФКТ) и, как было обнаружено, при высоких интенсивностях возбуждающего света наблюдается замедленная флуоресценция. Спектры флуоресценции, фосфоресценции и замедленной флуоресценции представлены на рис. 2а.

Кинетика затухания флуоресценции моноэкспоненциальна, время жизни флуоресценции $\tau^{\text{Fl}} = 120$ нс (рис. 2б). Кинетика затухания фосфоресценции может быть описана моноэкспоненциальной зависимостью с временем жизни $\tau^{\text{P}} = 1.97$ с (рис. 2в). Для аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции необходима двухэкспоненциальная модель с временами $\tau_1^{\text{DF}} = 0.39$ с и $\tau_2^{\text{DF}} = 0.95$ с. Отношение $\tau^{\text{P}}/\tau_2^{\text{DF}} \approx 2$ свидетельствует о том, что наблюдаемая замедленная флуоресценция происходит по механизму T-T аннигиляции.

Интенсивность фосфоресценции линейно зависит от интенсивности возбуждающего излучения, в то время как интенсивность замедленной флуоресценции зависит квадратично (см. рис. 3). Этот факт наряду с результатами, приведенными выше, свидетельствует о том, что наблюдаемая замедленная флуоресценция связана с процессом триплет-триплетной аннигиляции.

Система уравнений, описывающих кинетику гибели триплетных состояний, в случае наличия процесса триплет-триплетной аннигиляции, может быть записана в следующей форме:

$$\begin{cases} \frac{dT(t)}{dt} = -k_2^T T(t) - \gamma T(t)^2 + k_{\text{ISC}}^S S(t) \\ \frac{dS(t)}{dt} = -k_2^S S(t) + \gamma T(t)^2 = 0 \end{cases}, \quad (1)$$

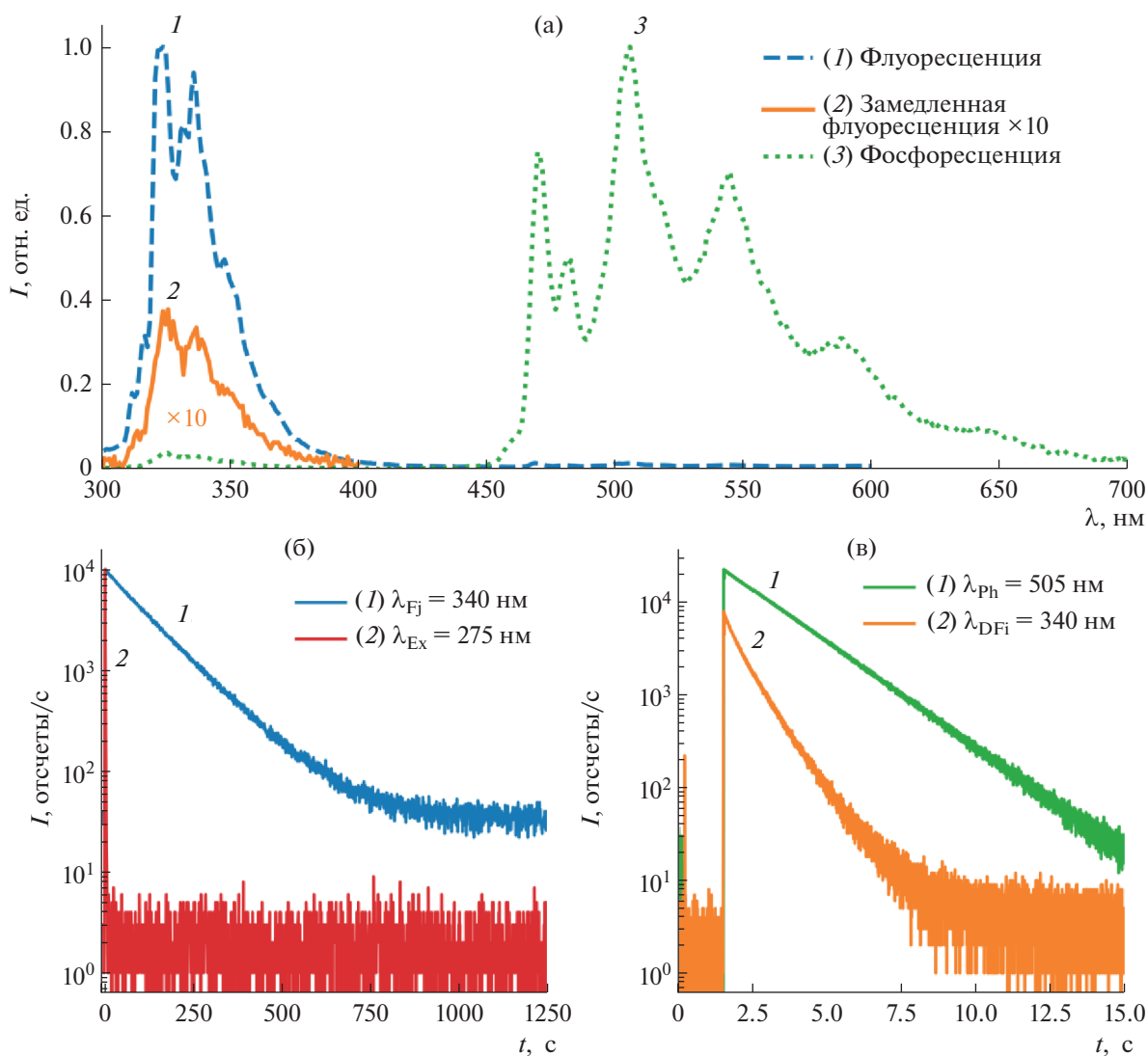


Рис. 2. (а) Спектры флуоресценции (1), замедленной флуоресценции (2) (интенсивность спектра увеличена в 10 раз) и фосфоресценции (3) водной дисперсии, содержащей комплексы Naph-CuH@β-CD; (б) кинетика затухания флуоресценции ($\lambda_{Fi} = 340$ нм) (1) и форма импульса возбуждающего света ($\lambda_{Ex} = 275$ нм) (2); (в) кинетики затухания фосфоресценции ($\lambda_{Ph} = 505$ нм) (1) и замедленной флуоресценции ($\lambda_{DFi} = 340$ нм) (2) в водной дисперсии Naph-CuH@β-CD ($\lambda_{ex} = 280$ нм).

где $T(t)$ – концентрация молекул в триплетном состоянии; $k_{\Sigma}^T = \frac{1}{\tau_{Ph}}$ – суммарная константа скорости излучательных и безызлучательных процессов триплетного состояния; γ – бимолекулярная константа скорости процесса аннигиляции; $S(t)$ – концентрация молекул в синглетном состоянии; $k_{\Sigma}^S = \frac{1}{\tau_{Fi}}$ – суммарная константа излучательных и безызлучательных процессов в синглетном состоянии; k_{ISC}^S – константа скорости интеркомбинационной конверсии.

Систему уравнений (1) можно переписать в виде:

$$\begin{cases} \frac{dT(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^T T(t) - (1 - \phi_{ISC}) \gamma T(t)^2 \\ S(t) = \frac{\gamma T(t)^2}{k_{\Sigma}^S} \end{cases} \quad (2)$$

В общем случае описания кинетики гибели возбужденных состояний с учетом процессов диффузии выражения (1) и (2) сохраняют свой вид, если считать, что γ зависит от времени. Например, в случае диффузии возбуждения в изотропной трехмерной среде (с коэффициентом диффузии D), если два возбуждения аннигилируют, находясь на расстоянии a , бимолекулярная

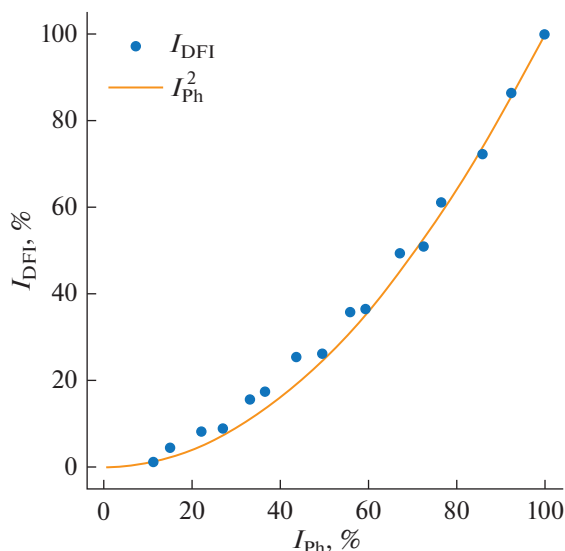


Рис. 3. Зависимость интенсивности замедленной флуоресценции от интенсивности фосфоресценции.

константа скорости может быть записана с помощью уравнения, полученного Смолуховским [8]:

$$\gamma = 8\pi Da \left(1 + \frac{a}{\sqrt{2\pi Dr}} \right). \quad (3)$$

В более общем случае γ записывают в виде [9]:

$$\gamma = \gamma_0 t^{-h}, \quad (4)$$

где γ_0 – постоянная, h – параметр, зависящий от размерности пространства, в котором происходит диффузия возбуждения.

Решая систему (2) при начальном условии $T(0) = T_0$, можно получить выражение для кинетики гибели триплетных состояний в виде:

$$T(t) = \frac{T_0 e^{-k_\Sigma^T t}}{1 + T_0 (1 - \phi_{ISC}) \int_0^t \gamma(\tau) e^{-k_\Sigma^T \tau} d\tau}. \quad (5)$$

Кинетика замедленной флуоресценции имеет вид:

$$I_{Df} = k_f^s S(t) = \phi \gamma(t) T(t)^2 = \frac{\phi \gamma(t) T_0^2 e^{-2k_\Sigma^T t}}{\left(1 + T_0 (1 - \phi_{ISC}) \int_0^t \gamma(\tau) e^{-k_\Sigma^T \tau} d\tau \right)^2}, \quad (6)$$

k_f^s – константа скорости излучательного распада синглетного состояния, ϕ – квантовый выход флуоресценции.

Важным свойством систем, описываемых уравнениями (5) и (6), является существенная зависимость формы кинетических кривых от интенсивности

возбуждающего света. В рассматриваемом случае кинетики замедленной флуоресценции, полученные на одном и том же образце при различной интенсивности возбуждающего света, могут быть с хорошей точностью аппроксимированы моделью с постоянной $\gamma(t) = \gamma_0$. При этом уравнение (6) будет иметь хорошо известный вид:

$$I_{Df} = \frac{\phi \gamma_0 T_0^2 k_\Sigma^T e^{-k_\Sigma^T t}}{\left(k_\Sigma^T + (1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0 (1 - e^{-k_\Sigma^T t}) \right)^2}. \quad (7)$$

Данное уравнение удобно представить в виде:

$$I_{Df} = c \left(\frac{1}{e^{kt} - b} \right)^2, \quad (8)$$

где

$$a = \frac{k_\Sigma^T T_0}{k_\Sigma^T + (1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0},$$

$$b = \frac{(1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0}{k_\Sigma^T + (1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0}, \quad (9)$$

$$c = a^2 \frac{\gamma_0}{k_\Sigma^S},$$

$$k = k_\Sigma^T.$$

Результаты аппроксимации кинетических кривых, полученных при различных интенсивностях возбуждающего света, представлены в табл. 1. Также в таблице представлены расчетные значения параметра b_p , которые получены на основе уравнения (9) и значений параметров, полученных из кинетических кривых, измеренных при интенсивности источника $I = I_{max}$. Из уравнений (9) следует, что при уменьшении интенсивности, а следовательно, и T_0 в 10 раз, параметр b должен измениться от первоначального значения $b(100\%) = 0.58$ до $b_p(10\%) = 0.12$, однако экспериментальный параметр почти не изменяется.

Кинетика процессов аннигиляции в твердофазных системах может быть описана с использованием статистического подхода [10, 11]. В рамках данного подхода рассматриваемая система представляет собой набор изолированных кластеров (доменов) молекул, в каждом из которых в начальный момент времени находится в среднем T_0 возбуждений. В начальный момент времени число возбуждений в доменах имеет вид распределения Пуассона. Возбуждения из разных кластеров не взаимодействуют. В одном домене возбуждения могут исчезать путем аннигиляции или мономолекулярного распада. Эти процессы приводят к изменению распределения возбуждения по доменам во времени. При этом кинетика дезактивации возбужденных состояний описывает-

ся средним числом возбуждений на домен и имеет вид:

$$T = T_0 \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p A_p e^{-\frac{\gamma}{2}(p+1)(p+r)}, \quad (10)$$

$$A_p = \sum_{k=p}^{\infty} \frac{(-1)^k k! Z^k (r+1+2p)}{p!(k-p)!(r+p+1)\dots(r+p+k+1)}, \quad (11)$$

где Z – среднее число возбужденных молекул в домене в начальный момент времени, $r = \frac{2k}{\gamma}$.

Кинетика замедленной флуоресценции может быть найдена по формуле:

$$I_{Df} = \phi \gamma T(t)^2. \quad (12)$$

Результаты фитинга, полученные с использованием рассматриваемой модели, представлены в табл. 2. Из таблицы можно видеть, что при изменении интенсивности возбуждающего света в 10 раз среднее число фотонов на домен Z и другие параметры, изменяются незначительно, в пределах ошибки.

Таким образом, независимость формы кинетики затухания замедленной флуоресценции от интенсивности возбуждающего света свидетельствует, что скорость бимолекулярного процесса мала по сравнению с мономолекулярными процессами. Это предположение также хорошо согласуется с моноэкспоненциальным характером фосфоресценции. Неэкспоненциальный характер кинетики замедленной флуоресценции обусловлен, по-видимому, наличием центров с разной вероятностью Т-Т аннигиляции. Предположим, что кристаллы комплексов СуН@β-CD имеют структуру подобную комплексам трет-бутилтолуол@β-CD [12, 13] или адамантан@β-CD [14], в которой β-CD образует каналы. При таком строении молекула нафталина может взаимодействовать в процессе Т-Т аннигиляции с молекулами, расположенными как в одном с ней канале, так и в соседнем (см. рис. 4). Константа скорости Т-Т аннигиляции экспоненциально зависит от расстояния между молекулами [15]:

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\beta R}, \quad (13)$$

Поэтому можно предположить, что константы скорости Т-Т аннигиляции для молекул нафталина внутри канала будут больше из-за меньшего расстояния между ними.

Выражение для кинетики Т-Т аннигиляции для двух типов пар молекул нафталина, находящихся в соседних ячейках, можно получить из следующей системы уравнений:

Таблица 1. Результаты аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции уравнением (8), полученные при различной интенсивности возбуждающего света

$I/I_{\max}, \%$	$k_{\Sigma}^T, \text{c}^{-1}$	$c, \text{отсч.}$	b	b_p^*
100	0.37	1236	0.58	0.58
90	0.37	1032	0.58	0.55
80	0.37	899	0.57	0.52
70	0.37	763	0.56	0.49
60	0.37	631	0.56	0.45
50	0.37	511	0.55	0.40
40	0.37	385	0.55	0.35
30	0.37	253	0.54	0.29
20	0.37	166	0.53	0.21
10	0.37	71	0.49	0.12

* Значения параметра b_p рассчитаны на основе уравнения (9) и значений параметров, полученных при аппроксимации кинетической кривой, измеренной при интенсивности источника $I = I_{\max}$.

Таблица 2. Результаты аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции уравнениями (10)–(12), полученные при различной интенсивности возбуждающего света

$I/I_{\max}, \%$	$k_{\Sigma}^T, \text{c}^{-1}$	γ, c^{-1}	Z
100	0.52	0.77	1.06
90	0.52	0.97	0.87
80	0.52	1.01	0.83
70	0.52	0.93	0.87
60	0.50	0.65	1.17
50	0.50	0.87	0.89
40	0.49	0.82	0.97
30	0.48	0.84	1.00
20	0.47	0.97	0.88
10	0.44	0.87	0.90

$$\begin{cases} \frac{dT_1(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^T T_1(t) + 2 \sum_{i=1}^2 k_{\Sigma}^T T_2^i(t) + k_{ISC}^S S(t) \\ \frac{dT_2^i(t)}{dt} = -2k_{\Sigma}^T T_2^i(t) - \gamma_i T_2^i(t), \quad i = 1, 2 \\ \frac{dS(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^S S(t) + \sum_{i=1}^2 \gamma_i T_2^i(t) = 0, \end{cases} \quad (14)$$

где $T_1(t)$ – концентрация пар, в которых только одна молекула возбуждена, $T_2^i(t)$ – концентрации пар, в которых обе молекулы находятся в возбужденном состоянии. Индексом i обозначим тип

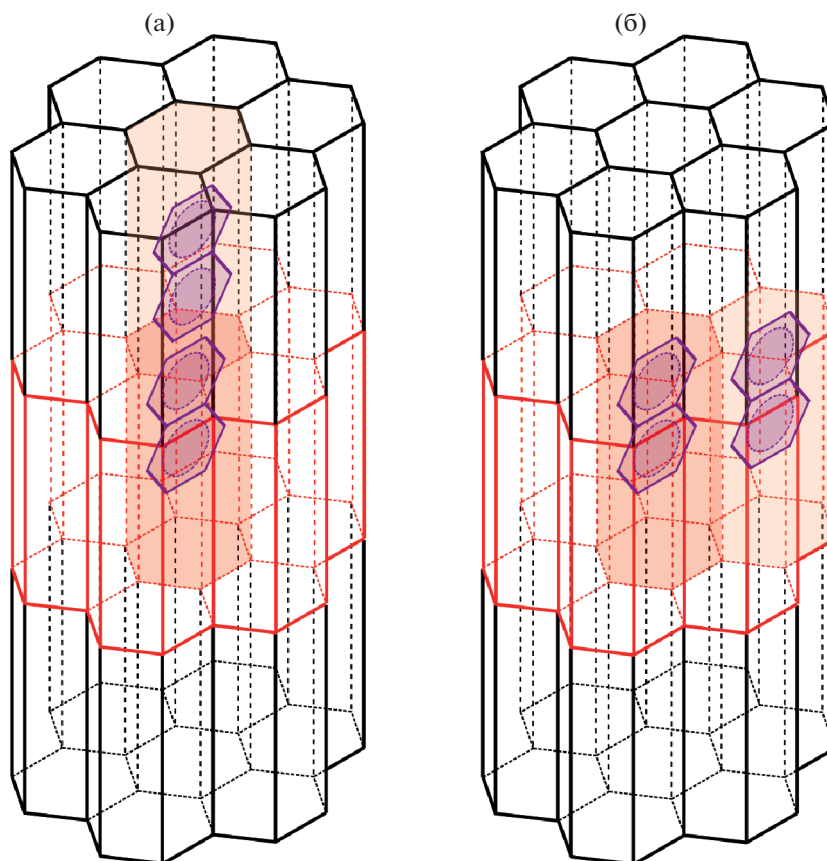


Рис. 4. Схематичное изображение канальной структуры комплекса Naph-CyH@β-CD с возможными вариантами расположения Naph. Молекулы CyH, находящиеся в пустых ячейках, не показаны.

пары, γ_i – константа скорости Т-Т аннигиляции в паре. При этом кинетика замедленной флуоресценции будет иметь следующий вид:

$$I_{\text{Df}} = k_f^s S(t) = \varphi \sum_{i=1}^2 \gamma_i T_2^i(t) = \sum_{i=1}^2 T_2^i(0) e^{-(2k_s^i + \gamma_i)t}, \quad (15)$$

Если предположить, что химический потенциал молекулы нафталина в кристалле CyH@β-CD не зависит от наличия в соседних ячейках других молекул нафталина, то в этом случае кристалл, содержащий Naph-CyH@β-CD, можно считать набором из N эквивалентных ячеек, в которых размещены M молекул нафталина. В случае если у каждой молекулы нафталина может быть n соседних молекул, которые могут участвовать в процессе Т-Т аннигиляции. При этом n_s из них могут иметь константу скорости γ_1 , а $n - n_s$ – константу скорости γ_2 можно получить следующие выражения для концентрации пар возбужденных молекул различного типа в начальный момент времени (см. Приложение 1).

$$T_2^1(0) = T_0^2 \frac{n_s}{n} (1 - (1 - \alpha)^n), \quad (16)$$

$$T_2^2(0) = T_0^2 \frac{n - n_s}{n} (1 - (1 - \alpha)^n), \quad (17)$$

где $\frac{M}{N} = \alpha$ – соотношение нафталина к β-CD, T_0^2 – общая концентрация пар молекул в начальный момент времени, в которых обе молекулы возбуждены.

Из выражений (16) и (17) следует, что соотношение возбужденных пар двух типов не должно зависеть от количества нафталина в кристалле. В табл. 3 приведены результаты двухэкспоненциального фитинга кинетических кривых замедленной флуоресценции, полученных при различных концентрациях нафталина. Среднее время жизни замедленной флуоресценции растет по мере увеличения концентрации нафталина.

Как следует из таблицы, значение амплитуды

$$A_1 = \frac{T_2^1(0)}{T_2^1(0) + T_2^2(0)} = \frac{n_s}{n} \quad \text{возрастает,} \quad \text{а} \quad A_2 =$$

$\frac{T_2^2(0)}{T_2^1(0) + T_2^2(0)} = \frac{n - n_s}{n}$ падает по мере увеличения количества нафталина в образце. Наблюдаемые

Таблица 3. Результаты аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции двухэкспоненциальной моделью и средние времена жизни флуоресценции при различном соотношении Naph : β -CD

α , Naph : β -CD	$2k_{\Sigma}^T + \gamma_1$, c^{-1}	$2k_{\Sigma}^T + \gamma_2$, c^{-1}	A_1 , %	A_2 , %	$\tau_{Av.Amp}$, c^*
1 : 3	1.15	3.30	67	33	0.68
1 : 10	1.15	3.23	65	35	0.67
1 : 20	1.14	3.34	63	37	0.66
1 : 40	1.12	3.52	57	43	0.63
1 : 100	1.11	3.39	53	47	0.61

* Среднее время жизни флуоресценции, рассчитанное по формуле: $\tau_{Av.Amp} = \frac{\sum_{i=1}^2 A_i \tau_i}{\sum_{i=1}^2 A_i}$.

изменения происходят, по-видимому, вследствие нарушения предположения о независимости химического потенциала молекул нафталина внутри кристалла $CuH@ \beta$ -CD от наличия соседних молекул нафталина. Если предположить, что в кристалле все ячейки полностью заполнены нафталином и у каждого нафталина есть 8 соседних молекул, две из которых находятся в том же канале, то получим следующие значения амплитуд: $A_1 = 75\%$, $A_2 = 25\%$. По-видимому, расположение пары молекул нафталина в одном канале (рис. 4а) является более энергетически выгодным по сравнению с расположением пары молекул нафталина в соседних каналах (рис. 4б). Вследствие этого, при малых концентрациях Naph доля пар с более быстрой константой скорости Т-Т аннигиляции, находящихся в одном канале, больше. По мере роста концентрации число таких пар быстрее достигает своего максимального возможного значения, а число пар, расположенных в соседних каналах, растет медленнее, что предположительно и объясняет наблюдаемую зависимость A_1 и A_2 от концентрации.

ВЫВОДЫ

Обнаружено, что, наряду с долгоживущей фосфоресценцией, в микрокристаллах тройных комплексов нафталин-циклогексан- β -циклодекстрина при комнатной температуре наблюдается замедленная флуоресценция. Показано, что причиной наблюдаемой замедленной флуоресценции является процесс Т-Т аннигиляции. Проанализированы зависимости кинетики замедленной флуоресценции от интенсивности возбуждающего света и мольного соотношения нафталина и β -циклодекстрина. Независимость формы кинетических кривых от интенсивности возбуждающего света указывает на то, что наблюдаемый неэкспоненциальный характер замедленной флуоресценции связан с наличием в образце центров с различной эффективностью Т-Т аннигиляции. Влияние концентрации нафталина на форму кинетических кривых связано, предположительно, с различиями в

энергиях образования пар молекул нафталина различной геометрии.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПАР ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Пусть имеется N молекул циклодекстрина, по которым распределены M молекул нафталина. У каждой молекулы нафталина может быть n соседних молекул, которые могут участвовать в процессе Т-Т аннигиляции. При этом n_s из них могут иметь константу скорости γ_1 , а $n - n_s$ — константу скорости γ_2 . Выберем молекулу, расположенную в одной из полостей. Пусть эта молекула перешла в триплетное состояние. Пусть у молекулы есть $k = 0 \dots n_s$ соседей первого типа и $j = 0 \dots n - n_s$ соседей второго типа. Для выбранных k и j возможно $\binom{n_s}{k} \binom{n - n_s}{j}$ размещений в окружении рассматриваемой молекулы. Кроме этого, для выбранной конфигурации возможно $\binom{N - n - 1}{M - 1 - k - j}$ конфигураций остальных молекул. Если одна из молекул соседей находится в триплетном состоянии, то вероятность, что это одна из молекул первого типа, равна $\frac{k}{k + j}$, для молекул второго типа эта вероятность — $\frac{j}{k + j}$. Общее число возможных конфигураций остальных молекул равно $\binom{N - 1}{M - 1}$.

Пусть T_0^2 — общая концентрация пар молекул в начальный момент времени, в которых обе молекулы возбуждены. Используя все вышесказанное, можно записать следующие выражения для концентрации пар первого типа в возбужденном состоянии:

$$\begin{aligned}
T_2^1(0) &= T_0^2 \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j} \binom{N-n-1}{M-1-k-j} / \binom{N-1}{M-1} = \\
&= T_0^2 \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j}, \\
&\frac{(M-1) \dots (M-k-j)(N-M) \dots (N-M-n+j+k+1)}{(N-1) \dots (N-n)} \approx \\
&\approx T_0^2 \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j} \left(\frac{M}{N}\right)^{j+k} \left(1 - \frac{M}{N}\right)^{n-j-k} =
\end{aligned}$$

Обозначив $\frac{M}{N} = \alpha$,

$$= T_0^2 (1 - \alpha)^n \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^{j+k} =$$

Введем замену $x = \frac{\alpha}{1-\alpha}$,

$$\begin{aligned}
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} k x^{j+k-1} \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n-n_s}{j} x^j \left[\sum_{k=1}^{n_s} \binom{n_s}{k} k x^{k-1} \right] \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n-n_s}{j} x^j \frac{d}{dx} \left[\sum_{k=0}^{n_s} \binom{n_s}{k} x^k \right] \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ n_s (1+x)^{n_s-1} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n-n_s}{j} x^j \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int (n_s (1+x)^{n-1}) dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1-\alpha)^n \left(\frac{n_s}{n} \left(\frac{1}{1-\alpha}\right)^n + C \right) = T_0^2 \frac{n_s}{n} (1 - (1-\alpha)^n),
\end{aligned}$$

учитывая, что $T_2^1(0) = 0$ при $\alpha = 0$

Для концентрации пар второго типа аналогично можно получить:

$$T_2^2(0) = T_0^2 \sum_{k=0}^{n_s} \sum_{j=1}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{j}{k+j} \binom{N-n-1}{M-1-k-j} / \binom{N-1}{M-1} \approx T_0^2 \frac{n-n_s}{n} (1 - (1-\alpha)^n).$$

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Измерение времен жизни флуоресценции

выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhao J., Ji S., Guo H.* // RSC Adv. 2011. V. 1. № 6. P. 937.
2. *Kondakov D.Y.* // Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 2015. V. 373. № 2044. P. 20140321.
3. *Hirata S.* // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. № 17. P. 1.
4. *Nazarov V.B., Vershinnikova T.G., Alfimov M.V.* // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. № 10. P. 1998.
5. *Назаров В.Б., Авакян В.Г., Багрий Е.И. и др.* // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2005. № 12. С. 2661.
6. *Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V.* // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116909.
7. *Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В. и др.* // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2003. С. 1.
8. *Chandrasekhar S.* // Rev. Mod. Phys. 1943. V. 15. № 1. P. 1.
9. *Gulbinas V., Chachisvilis M., Valkunas L., et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 6. P. 2213.
10. *Pailotin G., Swenberg C.E., Breton J., et al.* // Biophys. J. 1979. V. 25. № 3. P. 513.
11. *Bodunov E.N., Berberan-Santos M.N., Martinho J.M.G.* // Chem. Phys. 2005. V. 316. № 1–3. P. 217.
12. *Mavridis I.M., Hadjoudis E.* // Carbohydr. Res. 1992. V. 229. № 1. P. 1.
13. *Herbstein F.H., Marsh R.E.* // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 1998. V. 54. № 5. P. 677.
14. *Enright G.D., Udachin K.A., Ripmeester J.A.* // Cryst-EngComm. 2010. V. 12. № 5. P. 1450.
15. *Curutchet C., Voityuk A.A.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 42. P. 22179.