

УДК 535.37.

Д. А. ВАСЯНОВИЧ, Н. Н. РОЖИЦКИЙ, д-р. физ-мат. наук,  
А. Н. НАБОКА, А. С. ЗАМКОВОЙ, канд. техн. наук

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ. 1. ФИЗИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ В ОПТОХЕМОТРОННОМ КВАНТОВОМ ГЕНЕРАТОРЕ (ОХКГ)

Явление электролизной радикал-рекомбинационной люминесценции (РРЛ) или электрохимической люминесценции (ЭХЛ) позволяет проводить не только тонкие оптические исследования электрохимических и химико-физических процессов в конденсированных средах (жидкие растворы, расплавы сложных органических соединений – люминофоров), но и разрабатывать оптохемотронные некогерентные источники света, а на их основе – различные приборы, устройства, сенсоры [1-3]. К их достоинствам следует отнести испускание света в любом участке видимого диапазона, высокую эффективность преобразования электрической энергии возбуждения в свет, обуславливающую высокие чувствительность и селективность анализа, возможности изучения наноструктур, например, мономолекулярных пленок, наносимых методом Лангмюра-Блоджетт, сопряжения с интегральными микросхемами и жидкокристаллическими матрицами, простоту конструкции и др. В то же время до сих пор остается нерешенной проблема лазера с электрохимической накачкой электронных уровней молекул, что является предметом настоящего сообщения.

Первые работы по применению электрохимического возбуждения для накачки органического лазера появились более 25 лет назад [4-6]. Однако для того, чтобы прогнозировать возможность лазерного эффекта в подобных системах, оптимизировать условия возбуждения, конструкцию ячеек и др., требуется создание адекватных физической и математической моделей расчета. Для того, чтобы моделировать процессы в ЭХЛ – ячейке, необходимо разработать трехмерную модель с учетом огромного количества факторов, связанных с поведением органических материалов в растворах при внешнем воздействии – электролизе. Решение такой задачи возможно лишь с помощью современных математических программных приложений.

В качестве физической модели такого устройства предлагается ячейка, замкнутая с двух противоположных сторон плоскопараллельными электродами, в объем которой помещен раствор молекул органического электрохемилюминофора (МОЭ). На аноде закреплены с помощью одной из известных технологий молекулы того же люминофора. Такое расположение молекул люминофора позволяет понизить потери электрогенерированного излучения, возникающие за счет ориентационного фактора в выражении для константы скорости переноса электрона между реагентами [7], так как технология позволяет закрепить молекулы с заданной ориентацией. Это необходимо для повышения вероятности рекомбинации между генерированными на катоде анион-радикалами (АР) и генерированными на аноде катион-радикалами (КР).

Возбуждение оптохемотронного оптического квантового генератора (ОХКГ) на базе конструкции ячейки, описанной выше, осуществляется от двух различных источников напряжения. Использование двух источников с разными амплитудами выходного напряжения в ОХКГ связано с тем, что реакции окисления и восстановления вещества в ОХКГ происходят при разных потенциалах на разных электродах – аноде и катоде [7]. В результате приложенного к электродам напряжения в ячейке происходят следующие реакции:

- реакция окисления молекул электрохемилюминофора на аноде и восстановление на катоде;
- гомогенное окисление электрохемилюминофора вблизи анода, происходящее за счет переноса электрона на закрепленный КР;

- диффузия AP, KP и нейтральных молекул к электродам согласно градиенту концентрации;
- рекомбинация AP и KP на поверхности анода и вблизи анода;
- генерация синглет- и триплет-возбужденных молекул электрохемилюминофора (так как рассматриваемая система является энергодостаточной (S-типа), возникновением триплетных состояний пренебрегаем [7]);
- излучательная или безызлучательная дезактивация синглетов.

Анализ процессов генератора в предпороговом для генерации режиме проведем в плоскости  $xz$ , используя двумерную модель ОХКГ, представленную на рис. 1. Для упрощения математического описания кинетики устройства сделаем следующие допущения:

а) пренебрежем объемной концентрацией подвижных KP, образующихся вблизи анода в результате гомогенного окисления, считая, что концентрация молекул в нейтральном состоянии вблизи анода пренебрежительно мала и пространство вблизи анода заполнено исключительно AP;

б) пренебрежем диффузией МОЭ к аноду в сравнении с диффузионным потоком AP от катода;

в) учитываем, что образуются только молекулы в возбужденном синглетном состоянии с эффективностью 100%;

г) пренебрежем объемной концентрацией возбужденных МОЭ, учитывая допущение б);

д) пренебрежем поглощением излучения в объеме ячейки, считая, что концентрация МОЭ, находящихся в основном состоянии в объеме, велика по сравнению с концентрацией МОЭ, находящихся в основном состоянии на электроде в монослое.

Также будем считать, что флуктуации концентраций на границах  $x=0$  и  $x=b$  отсутствуют, в связи с тем что образующиеся AP распределены равномерно по поверхности электрода и количество AP вблизи стенок мало по сравнению с числом AP вдали от стенок. Следовательно, можно считать, что движение AP происходит по направлению оси  $z$ . Анализируемая модель оптохемотронного квантового генератора ( $b$  – длина ячейки ОХКГ,  $l$  – ее ширина) изображена на рисунке 1.

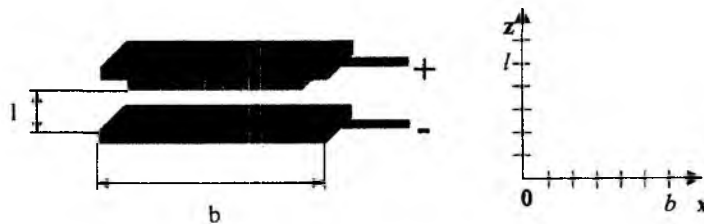


Рис. 1

Из описанных физических процессов следует, что в работе ОХКГ можно выделить три временных интервала:

- 1)  $t = 0$  – начальная стадия ОХКГ;
- 2)  $0 < t < t_{\text{диф}}$  – диффузионная стадия ОХКГ;
- 3)  $t \geq t_{\text{диф}}$  – рабочая стадия ОХКГ,

где  $t_{\text{диф}}$  – время диффузии AP к аноду.

Во время начальной стадии ОХКГ находится в равновесном состоянии и поведение активной среды можно описать следующими выражениями:

$$c_a^+(t) = 0, \quad (1)$$

$$c_g(z, t) = c_g^0, \quad (2)$$

$$c_v^-(z, t) = 0, \quad (3)$$

$$c_a^s(t) = 0 \quad (4)$$

для области

$$\begin{cases} 0 \leq x \leq b \\ 0 \leq z \leq l \end{cases}, \quad (5)$$

где  $c_a^+(t)$  – концентрация закрепленных КР в монослое электрода-анода;

$c_g(z, t)$  – объемная концентрация молекул, находящихся в основном электронном состоянии;

$c_g^0$  – объемная концентрация молекул, находящихся в основном электронном состоянии в момент времени  $t=0$ ;

$c_v^-$  – объемная концентрация анион-радикалов в растворе;

$c_a^s$  – объемная концентрация закрепленных МОЭ в монослое, находящихся в синглет-возбужденном состоянии.

Во время диффузионной стадии в ООКГ начинается генерация АР у катода и последующая диффузия АР к аноду, а также диффузия МОЭ к катоду. В этой стадии процессы в ООКГ можно описывать следующими выражениями, полученными из модифицированных уравнений 2-го закона Фика о линейной диффузии:

$$\frac{\partial c_v^-(z, t)}{\partial t} = D_- \frac{\partial^2 c_v^-(z, t)}{\partial^2 z} - \frac{c_v^-(z, t)}{\tau_-}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_g(z, t)}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 c_g(z, t)}{\partial^2 z} + \frac{c_v^-(z, t)}{\tau_-}. \quad (7)$$

Последний член в выражениях (6), (7) учитывает конечное время жизни АР в растворе ( $\tau_-$ ).

Граничные условия для этой стадии имеют вид:

$$D_g \left[ \frac{\partial c_g(z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = -D_- \left[ \frac{\partial c_v^-(z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = k_k \cdot c_g(z, t)_{z=0} = 0 \quad (8)$$

для

$$\begin{cases} 0 \leq x \leq b \\ z = 0 \end{cases}, \quad (9)$$

где  $D_-, D_g$  – коэффициенты диффузии АР и МОЭ;  $D_- \cong D_g$ ;

$k_k$  – константа скорости восстановления электрохемиллюминофора до его АР.

Во время рабочей стадии в ОХКГ кроме диффузии АР и МОЭ начинается рекомбинация АР, подошедших к аноду, с закрепленными КР. При описании этой стадии будем считать, что возбуждаются только закрепленные МОЭ. После дезактивации возбужденных МОЭ образуются МОЭ в основном состоянии, которые затем за время туннелирования  $t \approx 10^{-10}$  с электрона через тонкую пленку закрепленных МОЭ, переходят в КР.

Таким образом, с учетом сказанного можно записать следующие уравнения, описывающие процесс возбуждения излучения в ОХКГ:

$$\frac{\partial c_v^-(z,t)}{\partial t} = D_- \left( \frac{\partial^2 c_v^-(z,t)}{\partial z^2} \right) - \frac{c_v^-(z,t)}{\tau_-}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial c_g(z,t)}{\partial t} = D_g \left( \frac{\partial^2 c_g(z,t)}{\partial z^2} \right) + \frac{c_v^-(z,t)}{\tau_-}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial c_a^s(t)}{\partial t} = k_{bi}^s c_v^-(t) c_a^+ - k_s c_a^s(t), \quad (12)$$

$$\frac{\partial c_a^g(t)}{\partial t} = \frac{c_a^s(t)}{\tau_s} - \frac{c_a^g(t)}{\tau_t}, \quad (13)$$

где  $k_{bi}^s$  – бимолекулярная константа скорости реакции переноса электрона;

$k_s = \frac{1}{\tau_s}$  – константа скорости первого порядка дезактивации синглет-возбужденного состояния,  $\tau_s$  – время жизни этого состояния;

$\tau_t$  – время туннелирования электрона через пленку на анод.

Проведем анализ поведения функций  $c_a^s(t)$ ,  $c_a^g(t)$  во времени. Если учесть, что молекулы представляют собой сферы диаметром 10 Å и что АР покрыты сольватной шубой, то расстояние между центрами сфер двух АР не может превышать 20 Å. Следовательно, к молекулам, находящимся на поверхности электрода, последовательно подходят слои АР, причем расстояние между двумя последовательными слоями составляет 20 Å. Значит, чтобы произошла рекомбинация КР со слоем АР, удаленным на расстояние 20 Å, необходимо время, равное  $\Delta t = \frac{l^2}{2D_-}$ , где  $l$  – расстояние, проходимое частицей. Для нашего случая  $l=20$  Å,

$D_- = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Подставляя эти значения получим, что расстояние в 20 Å АР проходят за  $t = 4 \cdot 10^{-9}$  с. Следовательно, можно считать, что за время дезактивации синглетного состояния к аноду подходит слой АР. Учитывая, что на аноде концентрацию КР в монослое можно считать постоянной из-за малого времени туннелирования электрона через пленку и что вблизи анода постоянно находится слой АР, то можно принять, что изменение концентрации возбужденных МОЭ в монослое во времени в основном определяется изменением концентрации АР вблизи анода. Отсюда, поскольку вблизи рабочего электрода (анода) постоянно

находятся АР, вновь и вновь подходящие из глубины раствора, то с учетом  $C_a^+ \Big|_{t \geq t} \cong const$  dif

получаем, что концентрация возбужденных МОЭ в монослое также медленно изменяется во времени. Следовательно, производную по времени в выражении (12) можно приближенно считать равной нулю. Тогда концентрация возбужденных МОЭ в монослое определится выражением

$$c_a^s(t) = \tau_s \cdot k_{bi}^s \cdot c_v^-(z, t)_{z=l} \cdot c_a^+ \quad (12a)$$

Так как  $c_a^s(t)$  - медленно меняющаяся функция во времени, то из условия сохранения числа частиц на электроде  $c_v^a = c_a^+ + c_a^g(t) + c_a^s(t)$ , где  $c_v^a$  - концентрация МОЭ в монослое, нанесенного на электрод, следует, что изменение  $c_a^g(t)$  определяется медленно изменяющейся функцией  $c_a^s(t)$ . Значит и в выражении (13) производную также можно считать приближенно равной нулю. Тогда концентрация МОЭ в основном состоянии определится выражением

$$c_a^g(t) = \frac{\tau_t}{\tau_s} \cdot c_a^s(t) \quad (13a)$$

Граничные условия для этой стадии имеют вид

$$D_g \cdot \left( \frac{\partial c_g(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} = -D_- \cdot \left( \frac{\partial c_v^-(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} = k_k \cdot c_g(z, t)_{z=0} \quad (14)$$

для

$$\begin{cases} 0 \leq x \leq b \\ z = 0 \end{cases} \quad (15)$$

Коэффициент усиления для рассматриваемой модели можно записать в виде

$$K = c_a^s \cdot \sigma_{21} - c_a^g \cdot \sigma_{12} \quad (16)$$

где  $\sigma_{21}$  - сечение вынужденного испускания;

$\sigma_{12}$  - сечение вынужденного поглощения;

Решение поставленной задачи в рамках изложенных приближений реализовано методом сеточных функций в пакете MATLAB. В результате получены распределения и результаты для следующих значений параметров рассматриваемой системы:

$$D_- = D_g = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}; \quad \tau_- = 1 \text{ с}; \quad C_0 = 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad k_{bi}^s = 10^{10} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}); \quad k_k = 20 \text{ см/с}; \\ 1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}; \quad t = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}; \quad \tau_s = 10^{-9} \text{ с}; \quad \tau_t = 10^{-10} \text{ с}; \quad \sigma_{21} = 10^{-16} \text{ см}^2; \quad \sigma_{12} = 10^{-17} \text{ см}^2 [7].$$

Зависимости концентраций анион-радикалов и молекул электрохемилюминофора от времени  $t$  и пространственной координаты  $z$  изображены на рисунках 2 и 3 соответственно.

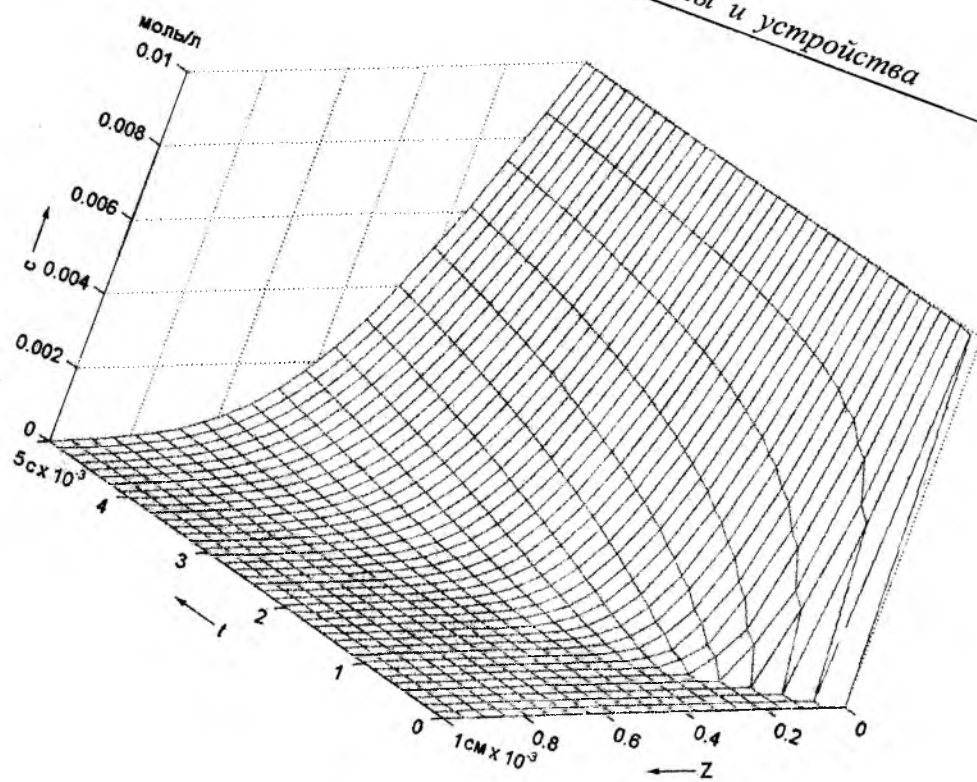


Рис. 2

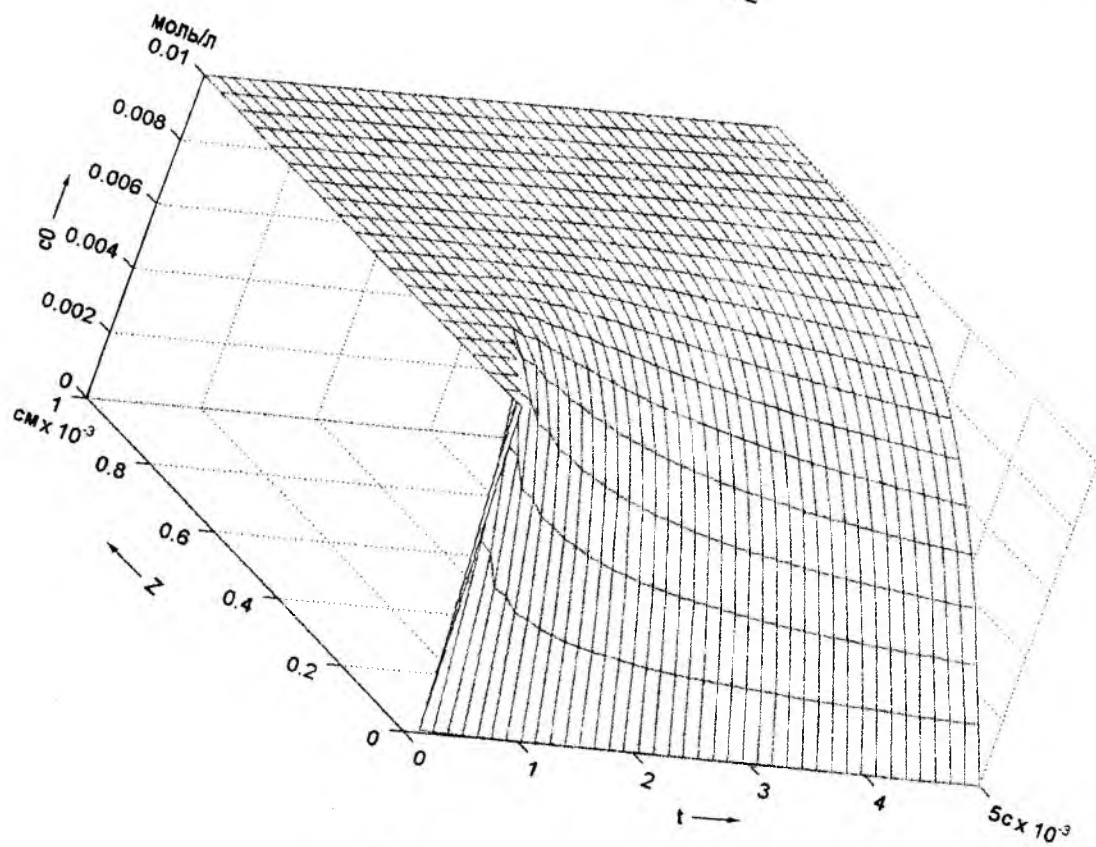
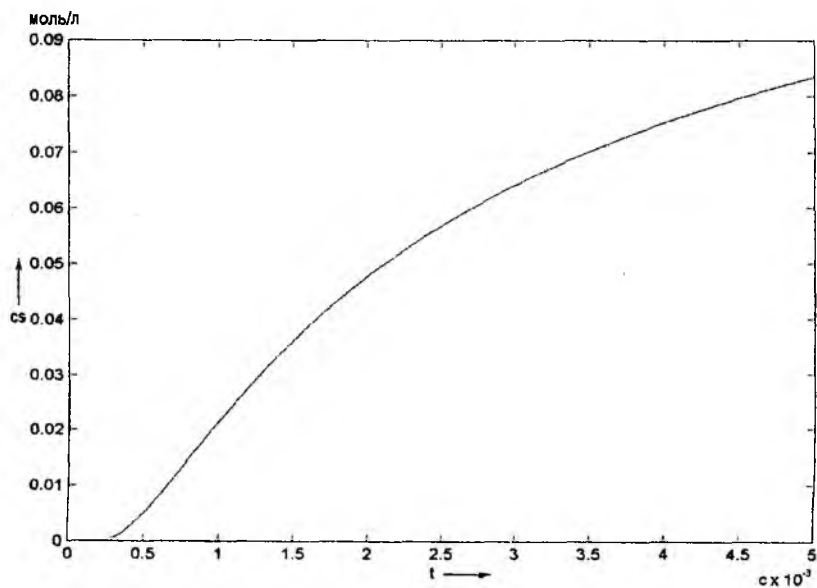


Рис. 3

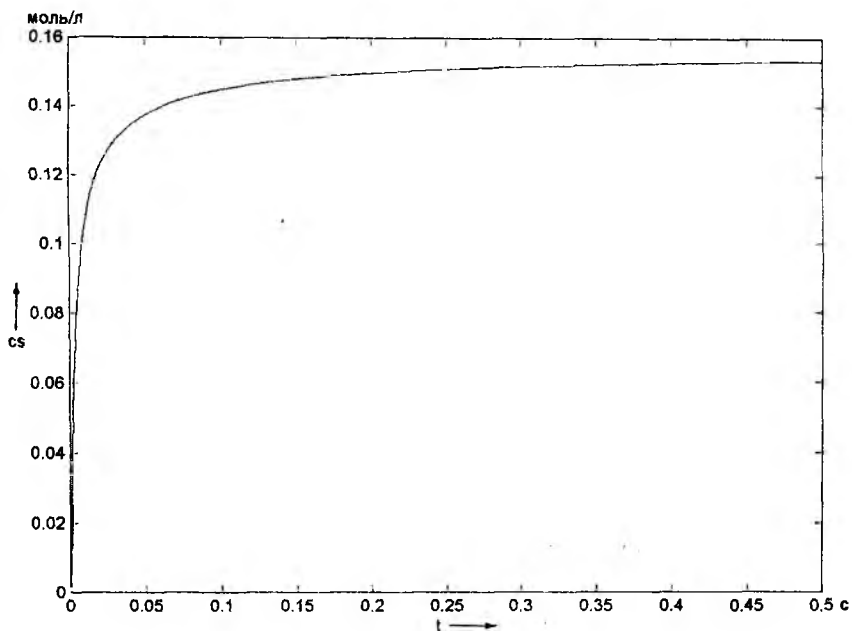
Так как у катода постоянно происходит генерация AP, то за некоторое время концентрация AP у анода достигает насыщения. Вариация времени показала, что при заданных параметрах такое насыщение произойдет за 0.5 с. Значение концентрации за такое время составляет 0.0096 моль/л.

Теперь найдем зависимость концентраций возбужденных молекул и молекул, находящихся в основном состоянии в мономолекулярном слое на аноде, за времена, равные  $5 \cdot 10^{-2}$  с и 0.5 с, используя уравнения (12а), (13а).

Графики зависимости концентраций возбужденных молекул и молекул, находящихся в основном состоянии в мономолекулярном слое, за времена, равные  $5 \cdot 10^{-3}$  с и 0.5 с при  $\tau_s = 10^{-9}$  и  $\tau_t = 10^{-10}$  с представлены на рисунках 4 и 5 соответственно.

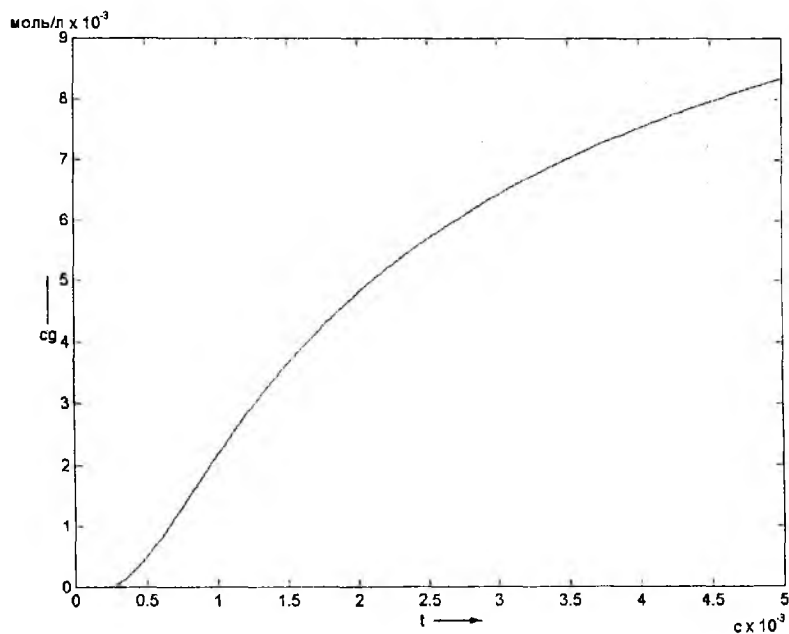


а)

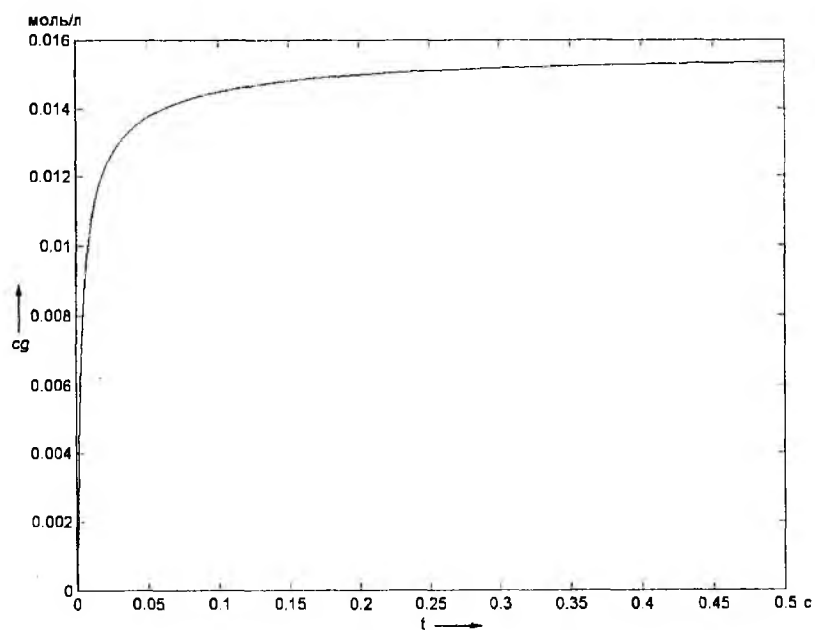


б)

Рис. 4



а)

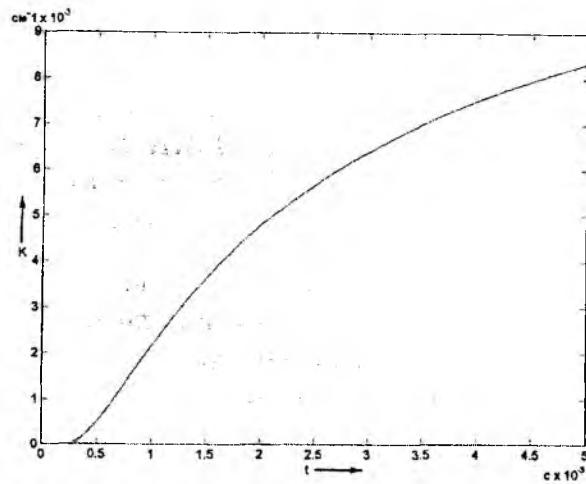


б)

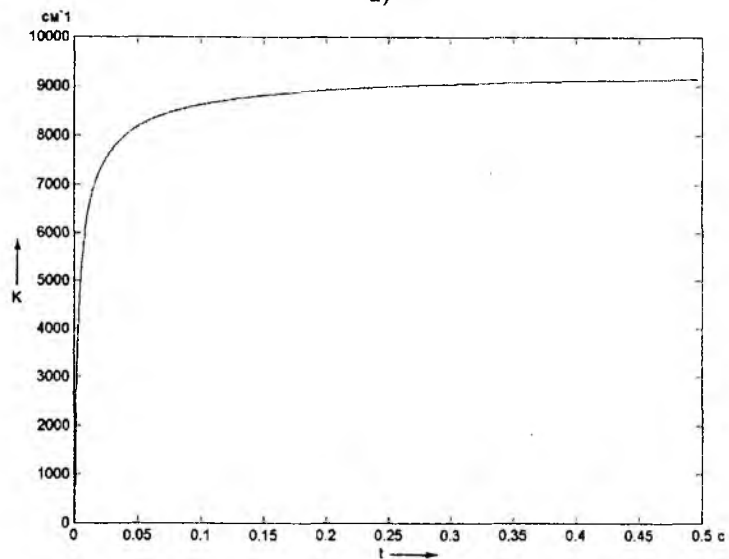
Рис. 5

Получив временные зависимости  $c_a^s(t)$ ,  $c_a^g(t)$  проследим кинетику коэффициента усиления рассматриваемой модели, используя формулу (16)

Графики зависимости коэффициента усиления системы за времена  $5 \cdot 10^{-3}$  и 0.5 с для  $\sigma_{21} = 10^{-16}$  см<sup>2</sup> и  $\sigma_{12} = 10^{-17}$  см<sup>2</sup> показаны на рисунке 6(а) и 6(б) соответственно.



а)



б)

Рис. 6

Как видно из результатов, система через некоторый промежуток времени приходит в равновесие и способна к генерации излучения. Допущения, принятые при разработке моделей не позволяют ясно представлять реальные значения коэффициента усиления. Однако с большой вероятностью уже можно прогнозировать возможность генерации в среде, а также рассчитать предпочтительную форму и размер ячейки, материалы, наиболее подходящие для подобных разработок.

**Список литературы:** 1. *Khoriuchy T., Niva O., Hatakenaka N.*, Nature, 1998, 394, 659 – 661. 2. *Measures R.M.*, Appl. Opt., 1974, 13, 1121 – 1133. 3. *Mayer J.A., Johnson K. L., Kirsted E., Sharma R.D.*, Itscan I., Appl. Phys. Lett., 1970, 16, 3 – 5. 4. *Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожницкий Н.Н.* Электрохемиллюминесценция растворов органических соединений // Итоги науки и техн. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1979. 135 с. 5. *Рожницкий Н.Н., Худенский Ю.К., Бых А.И.* Мицеллярные ассоциаты в электрохемии излучения органических соединений // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39, № 11. С. 2340 – 2345. 6. *Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожницкий Н.Н.* Электрохемиллюминесценция растворов органических соединений // Итоги науки и техн. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1979. 135 с. 7. *Рожницкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А.* Электрохимическая люминесценция. Харьков: ХТУРЭ, 2000. 320 с.