

ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОПТОХЕМОТРОННОМ УСТРОЙСТВЕ С ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ

Введение

Электрохемилюминесценция (ЭХЛ) представляет собой люминесценцию, возбуждаемую неоптически за счет последовательности электрохимических и рекомбинационных процессов в оптохемотронном устройстве (ОХУ) при подаче на него напряжения (электролизе) [1]. Данное явление положено в основу химического анализа в различных областях, имеет широкие перспективы использования в качестве излучателей в различных устройствах оптоэлектроники. С появлением нанотехнологий широкое распространение получили миниатюрные датчики-сенсоры, описанные в литературе [2].

Конструкция подобного ОХУ рассмотрена в [3]. Ее особенностью является наличие тонкой молекулярной пленки, нанесенной и закрепленной на поверхности рабочего электрода, который является анодом. Последний модифицируется тонкой пленкой с упорядоченными молекулами электрохемилюминофора-реагента с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [4]. В объеме ячейки находится растворенный реагент с концентрацией c_a – электрохимически-активное вещество, ион-радикалы (ИР) которого способны вступать в реакцию переноса электрона с закрепленными на аноде молекулами с возбуждением последних – образованием в них избытка электронной энергии. Это дает возможность повысить вероятность рекомбинации между катион- и анион-радикалами (КР, АР) закрепленного и растворенного реагентов, а значит и обеспечить высокую интенсивность выходного ЭХЛ-сигнала $I_{ЭХЛ} = f(c_a)$. Это напрямую обеспечивает высокие выходные характеристики устройства. В качестве закрепленных реагентов могут выступать такие вещества, как 9,10-дифениантрацен, тетрацен, рубрен, хелат рутения, что обусловливается рядом причин, в частности высокой вероятностью выхода возбужденных синглетных состояний реагента в результате рекомбинации его ИР с ИР в растворе по сравнению с другими органическими электрохемилюминофорами.

Для разработки эффективного ОХУ следует иметь информацию о сложных процессах, протекающих в нем. Наряду с экспериментальными данными [2] необходимо проводить и моделирование процессов в данных устройствах. Это вызвано сложной последовательностью протекающих в них гетерогенных и гомогенных процессов. В качестве первых необходимо учитывать перенос заряда (электрона) между электродом и молекулами реагента, закрепленными в пленке, а также перенос энергии (ПЭ) между электронно-возбужденными и невозбужденными молекулами реагента. В качестве второго следует рассматривать диффузионный перенос вещества в объеме ячейки ОХУ. Отличительной особенностью рассматриваемой задачи является конструкция устройства с электродами, модифицированными пленками ЛБ, что существенно изменяет природу и механизм процессов, протекающих в нем, и обуславливает интерес данной системы.

Целью данной работы является разработка математической и физической моделей процессов, протекающих в ОХУ и проведении моделирования.

Физическая модель

Физической моделью ОХУ (рис. 1) является описание протекающих в нем процессов. На рисунке 1 представлена структурная схема модифицированного электрода ОХУ, где: 1 – материал подложки; 2 – слой оптически прозрачного полупроводника – электрода ОХУ; 3 – слой субфазы, через который происходит туннелирование электрона; 4 – закрепленные слой электрохемилюминофора; 5 – раствор реагента.

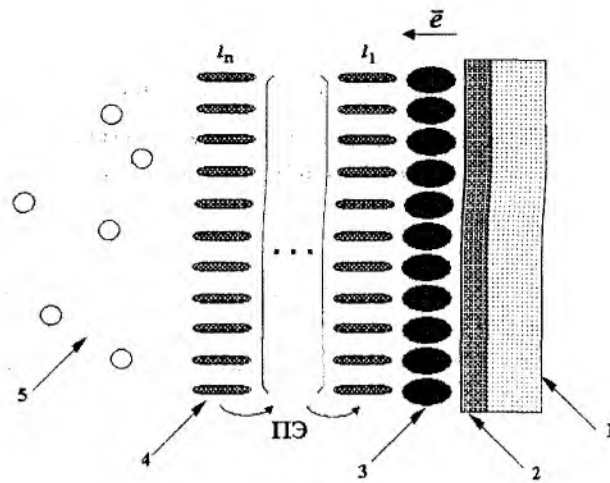


Рис. 1

Начальной стадией ЭХЛ-процесса является подача напряжения на электроды, что приводит к переносу электрона между электродом и соответствующими молекулами с образованием АР растворенного реагента (на катоде) и КР закрепленного электрохемилюминофора-реагента (на аноде). АР по мере их образования диффундируют к аноду, на который нанесена пленка из n слоев электрохемилюминофора-реагента по технологии ЛБ. Это позволяет сосредоточить КР, находящиеся в пленке, на поверхности анода. В результате бирадикальной рекомбинации на межфазной границе пленка-раствор в пленке электрохемилюминофора образуются возбужденные синглетные и триплетные состояния молекул, а в растворе – молекулы в основном состоянии, которые начинают диффузию к катоду.

Процессы, протекающие в пленке, связаны с туннелированием электрона и ПЭ между молекулами. Туннелирование обусловлено наличием в пленке молекул субфазы, которая представляет собой для электрона потенциальный барьер, но в тоже время является необходимым элементом структуры модифицированного электрода, так как обеспечивает закрепление на нем реагента. Внешнее электрическое поле снижает потенциальный барьер, меняя его форму, при этом для электрона вероятность туннелирования повышается. Таким образом, преодоление зарядом слоя субфазы путем туннельного перехода обеспечивает образование ИР закрепленного реагента. Молекулы, находящиеся в возбужденном синглетном и триплетном состояниях, имеют конечное время жизни, что обуславливает излучательную дезактивацию возбужденных синглетов и излучательный (флуоресценция) либо безызлучательный (внутримолекулярная конверсия) переход с триплетного состояния в основное. Образованные в пленке молекулы в основном состоянии переходят снова в ИР. ПЭ включает в себя миграцию возбужденных состояний с одной молекулы (донора) на другую (акцептора) (рис. 2) и приводит к последовательному образованию возбужденных состояний в кооперативной системе пространственно взаимодействующих возбужденных донорных молекул с соседними акцепторными. Данный процесс включает резонансное взаимодействие дипольных моментов молекул донора и акцептора. В отсутствие акцептора механизм релаксации возбужденных состояний донора может проходить по одному из двух путей: внутренняя конверсия, флуоресценция. В присутствии акцептора возникает новый путь переноса энергии (ПЭ по механизму Ферстера [5]), необходимым условием которого являются перекрытие спектров поглощения акцептора и флуоресценции донора и определенная взаимная ориентация диполей молекул донора и акцептора. Первое условие накладывает ограничение на выбор электрохемилюминофоров, второе оптимально выполняется в упорядоченных молекулярных структурах типа слоев ЛБ. ПЭ приводит к перераспределению населенности возбужденных состояний закрепленного в пленке реагента.

Математическая модель процессов в объеме ОХУ

Математическая модель сложных процессов в ОХУ может быть представлена в виде двух взаимосвязанных моделей:

- 1) модель процессов, происходящих на поверхности электрода, модифицированного пленкой ЛБ (туннелирование электрона, ПЭ, спонтанная дезактивация);
- 2) модель процессов массопереноса в ячейке, заполненной раствором электрохимически-активного вещества.

По объему ячейки распределены только АР. Это объясняется тем, что рекомбинационные процессы происходят вблизи анода, так как на него нанесена пленка ЛБ из молекул электрохимиломинофора и продукты реакций будут образовываться непосредственно в пленке. Для рассматриваемой задачи желательно, чтобы время диффузии $\tau_{диф}$ АР к катоду было достаточно мало по сравнению с их временем жизни τ_+ , то есть $\tau_{диф} \ll \tau_+$.

Внутри ячейки распределение растворенного реагента подчиняется уравнению диффузионной кинетики Фика:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_-(x,t)}{\partial t} - D_- \cdot \frac{\partial^2 c_-(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{c_-}{\tau_-}, \\ c_g = c_a - c_-, \end{cases} \quad (1)$$

где c_g – концентрация молекул растворенного реагента в основном состоянии в объеме ОХУ; c_- – концентрация АР растворенного реагента; D_- – коэффициент диффузии АР растворенного реагента.

Начальные и граничные условия для данной системы уравнений записываются следующим образом:

$$\begin{cases} c_g(x,0) = c_a, \\ c_-(x,0) = 0, \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} D_g \cdot \frac{\partial c_g(0,t)}{\partial x} = k_{sf} \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \cdot c_g(0,t), \\ c_-(0,t) = c_a - c_g(0,t), \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} c_g(L,t) = c_a - c_-(L,t), \\ k_{bi} \cdot S_+(t) \cdot c_-(L,t) + D_- \cdot \frac{\partial c_-(L,t)}{\partial x} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

где c_a – полная концентрация молекул растворенного реагента в объеме ячейки; D_g – коэффициент диффузии молекул растворенного реагента в основном состоянии (можно принять, что $D_g = D_-$); k_{sf} – константа скорости гетерогенного образования АР на катоде; τ – постоянная времени ячейки, связанная с процессом заряда емкости двойного электрического слоя; L – расстояние между поверхностью катода и пленкой ЛБ на аноде; k_{bi} – константа скорости гомогенной бирадикальной рекомбинации ИР; S_+ – поверхностная плотность КР на внешнем слое ЛБ-пленки.

Изменение поверхностной плотности КР на внешнем слое ЛБ-пленки во времени определяется динамикой процесса переноса электрона с поверхности электрода на полислоистую структуру. В случае туннельного механизма переноса электрона с электрода или при туннельном/прыжковом механизме переноса электрона между слоями ЛБ не учитывать кинетику данного процесса нельзя. В общем виде процесс образования КР на внешнем слое ЛБ с учетом гетерогенной бирадикальной рекомбинации можно представить следующей системой (5, 6):

$$\begin{cases} \frac{dS_+(t)}{dt} = k_j S(t) - S_+(t) \left(\frac{1}{\tau_{s+}} + k_{bi} c_-(L, t) \right), \\ S(t) = S_0 - S_+(t), \end{cases} \quad (5)$$

$$S_+(0) = 0, \quad (6)$$

где S_+ , S , S_0 – поверхностная плотность КР, электро-нейтральных молекул и полная плотность молекул на внешнем слое ЛБ-пленки; k_j – константа скорости переноса электрона на внешний слой ЛБ-пленки; τ_{s+} – время жизни КР в ЛБ-пленке.

Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии по слоям электрохемилуминофора, находящегося на поверхности электрода, можно описывать как (7, 8):

$$\begin{cases} \frac{dN_i}{dt} = fl(t) - \frac{N_i(t)}{\tau_s} + \frac{k_0}{r^6} \sum_{j=2}^n \left(\frac{N_j(t) - N_i(t)}{(j-1)^6} \right), \\ \frac{dN_i}{dt} \Big|_{i=2+n} = \frac{N_i(t)}{\tau_s} + \frac{k_0}{r^6} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left(\frac{N_j(t) - N_i(t)}{(j-i)^6} \right), \end{cases} \quad (7)$$

$$N_i(0) = 0 \Big|_{i=1+n}, \quad (8)$$

где n – число слоев в ЛБ-пленке; $N_i(t)$ – населенность возбужденных состояний в i -м слое; k_0 – константа скорости переноса энергии между слоями ЛБ-пленки, нормированная на единицу расстояния; τ_s – время жизни синглетных состояний молекул электрохемилуминофора; r – линейный размер молекулы электрохемилуминофора, т.е. толщина одного слоя в ЛБ-пленке; $fl(t)$ – скорость образования синглет-возбужденных состояний люминофора на границе раствор-пленка ЛБ (9):

$$fl(t) = k_{bi} \cdot c_-(L, t) \cdot S_+(t). \quad (9)$$

ПЭ между возбужденным состоянием донора и основным состоянием акцептора можно представить как безызлучательный межмолекулярный индуктивно-резонансный синглет-синглетный перенос энергии возбуждения в силу диполь-дипольного взаимодействия молекул донора и акцептора. В нашей модели не рассматриваются такие пути ПЭ, как излучательный перенос энергии возбужденного синглетного состояния (перепоглощение спонтанного излучения) и безызлучательный межмолекулярный обменно-резонансный перенос энергии триплетного возбуждения (механизм Декстера).

Результаты компьютерного моделирования

В результате совместного численного решения системы дифференциальных уравнений (1) и (5) были получены распределения во времени и по пространству молекул АР. Учет скорости переноса электрона приводит к интересным результатам.

На рис. 2 изображена зависимость от времени потока АР в точке $x = L$ при $L = 5 \mu\text{м}$, т.е. вблизи поверхности пленки ЛБ для различного соотношения скоростей процессов переноса электрона и диффузии (1 – скорость переноса заряда одного порядка с диффузией; 2 – скорость переноса заряда много больше диффузионного). Поток АР вблизи поверхности пленки представляет интерес потому, что взаимодействие происходит с молекулами в пленке и кинетика образования конечных продуктов рекомбинационных процессов будет прямо зависеть от потока АР, подходящих к пленке, т.е. динамика образования возбужденных синглетных состояний определяется диффузией АР к аноду.

Из рис. 3 (1 – поток переноса заряда одного порядка с диффузией 2 – поток переноса заряда много больше диффузионного), показывающего концентрацию АР у поверхности

пленки, видно, что первые АР достигнут поверхности пленки, нанесенной на анод, через некоторое время, что обусловлено конечной скоростью их диффузии. Через 16мс наступит режим насыщения, когда концентрация АР не изменяется, достигнув максимального значения. Концентрация АР при насыщении составляет ~65% от полной концентрации молекул растворенного реагента в объеме ЭХЛ-ячейки.

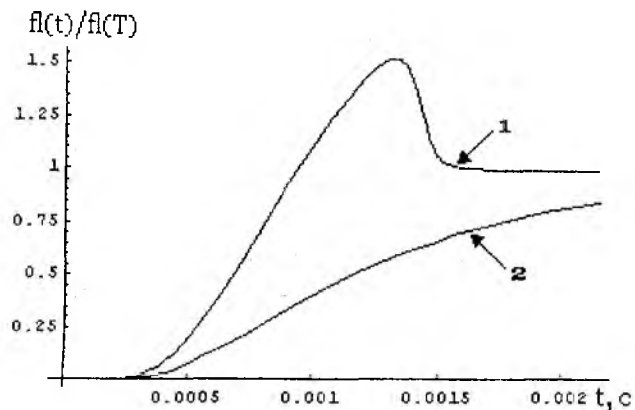


Рис. 2

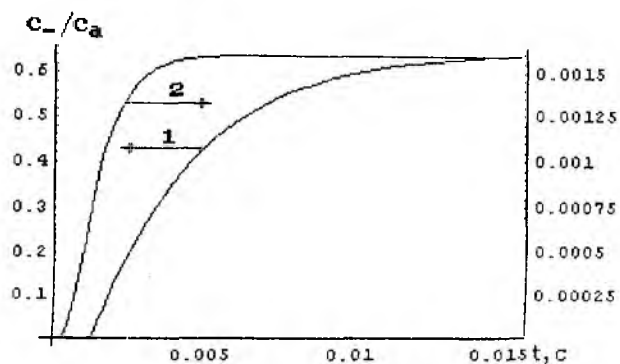


Рис. 3

Концентрация молекул в основном состоянии в объеме ячейки с течением времени будет уменьшаться со скоростью, при которой увеличивается концентрация АР, так как в данной системе может находиться лишь два вида частиц и их суммарная концентрация в любой момент времени не изменяется.

Режим насыщения соответствует моменту, в котором концентрация АР достигает стационарного состояния, что в свою очередь определяет стационарный выход аналитического сигнала $I_{ЭХЛ}$. Зависимость времени установления стационарного режима излучения ЭХЛ-сигнала в ОХУ от величины межэлектродного расстояния представлена на рис. 4 при 1 – $L = 5\text{ мкм}$, 2 – $L = 7\text{ мкм}$, 3 – $L = 10\text{ мкм}$, 4 – $L = 15\text{ мкм}$, 5 – $L = 20\text{ мкм}$, 6 – $L = 30\text{ мкм}$. На рис. 5 приведена зависимость интенсивности ЭХЛ-процесса от величины межэлектродного расстояния в ОХУ.

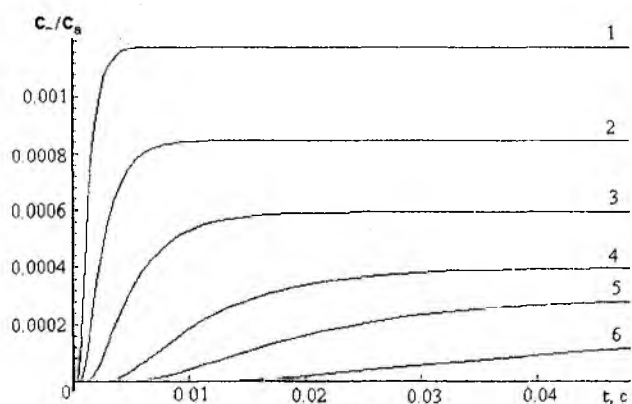


Рис. 4

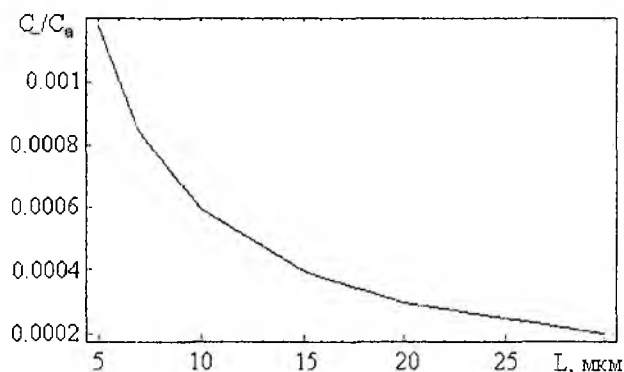


Рис. 5

В результате решения уравнений (7, 8) получены распределения населенности возбужденных состояний по слоям в ЛБ-пленке для различных видов конструкций ОХУ (при межэлектродном расстоянии $L = 5$ и 20 мкм), рис. 6. Из рисунка видно, чем меньше L , тем больше населенность возбужденных состояний, а следовательно и интенсивность излучения.

На рис. 7 приведены зависимости населенности возбужденных состояний в ЛБ-пленке ОХУ с разным числом слоев электрохемилюминофора, откуда видно, что с увеличением числа слоев населенность возбужденных состояний значительно меньше с каждым слоем, это и понятно, так как энергия возбуждения будет распределяться по всей толщине пленки.

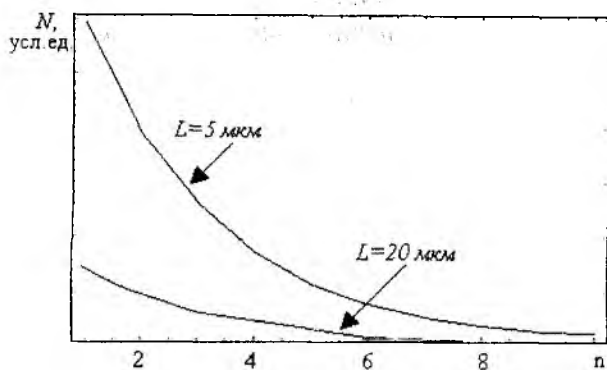


Рис. 6

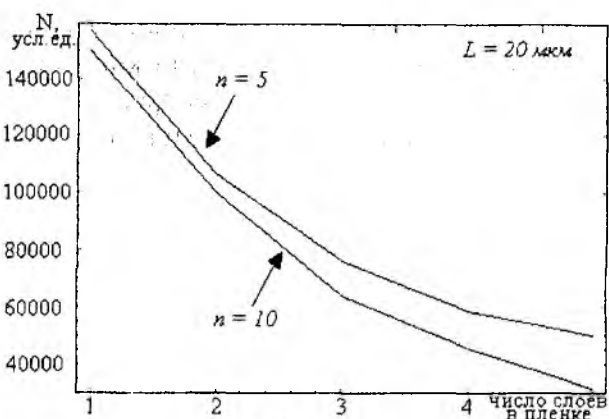


Рис. 7

По данным результатам также можно сказать, что нет необходимости в большом количестве слоев электрохемиллюминофора, так как при их меньшем количестве суммарная эффективность излучательного процесса выше.

Выводы

В результате проделанной работы с помощью математической модели (1-9) описан процесс, происходящий в ОХУ с модифицированными ЛБ-пленкой электродами. С помощью представленной математической модели были проведены численные расчеты процессов в ОХУ. Полученные результаты свидетельствуют о следующих особенностях процессов, протекающих в рассмотренном ОХУ: 1 – распределение во времени АР растворенного реагента показывает, что кинетика процесса будет определяться и процессами в объеме ОХУ, что обуславливается задержкой попадания АР на анод из-за конечной скорости их диффузии; 2 – скорость установления стационарного режима ЭХЛ-излучения сильно зависит от расстояния, на которое удалены друг от друга анод и катод (чем меньше межэлектродное расстояние, тем быстрее система придет к стационарному режиму); 3 – чем большее расстояние придется преодолеть ион-радикалу, тем больше вероятность аннигиляции его заряда в устройстве, что в свою очередь ведет к снижению эффективности ЭХЛ-процесса ($I_{\text{ЭХЛ}}$ уменьшается); 4 – с увеличением межэлектродного расстояния значительно снижается населенность возбужденных состояний в пленке, поэтому величину L необходимо установить малой, так как это сильно отражается на интенсивности излучения; 5 – как показывают расчетные данные, нет необходимости использования большого числа слоев, так как это ведет к снижению интенсивности $I_{\text{ЭХЛ}}$, значит есть еще одна причина следовать экономии дорогостоящих электрохемиллюминофоров.

Полученные результаты могут быть полезными при установлении или уточнении зависимости $I_{\text{ЭХЛ}}$ от концентрации растворенного реагента при проведении эксперимента, а также определении параметров ОХУ с целью повышения его эффективности.

Список литературы: 1. Рожицкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А. Электрохимическая люминесценция. Харьков: ХТУРЭ, 2000. 320 с. 2. Deaver D.R. A new non-isotopic detection system for immunoassays. Nature, №377. С. 758 – 760. 3. Математическое моделирование процессов в электрохемиллюминесцентных ячейках оптохемотронного квантового генератора / Нечепуренко А.В., Жолудов Ю.Т., Рожицкий Н.Н., Д.А. и др.// Радиотехника: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб. 2003. Вып.132 С.119 – 128. 4. Одержання і дослідження молекулярної структури плівок Ленгмюра-Блоджетт на основі поліімідів / В.П. Кухар, М.І. Міщенко та ін.// Доповіді АН України. 1991. № 3. 114. 5. T. Forster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen.-Göttingen: Van den Hoeck und Ruprecht. 1951.