

УДК 535.37

В роботі розглянуто питання локалізації енергії збудження при бірадикальній рекомбінації в оптохемотронному випромінювачі з робочим електродом, на поверхню якого методом Ленгмюра-Блоджетт нанесений шар молекул електрохемілюмінофора

Ключові слова: електрогенерована хемілюмінесценція, резонансний перенос енергії

В работе рассмотрены вопросы локализации энергии возбуждения при бирадикальной рекомбинации в оптохемотронном излучателе с рабочим электродом, на поверхность которого методом Ленгмюра-Блоджетт нанесен слой молекул электрохемилуминофора

Ключевые слова: электрогенерированная хемилуминесценция, резонансный перенос энергии

The paper is devoted to the problem of excitation energy localization at biradical recombination reaction in optochemotronic emitter with working electrode, modified with electrochemiluminophore molecules film by means of Langmuir-Blodgett technique

Key words: electrogenerated chemiluminescence, resonant energy transfer

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОПТОХЕМОТРОННОМ ИЗЛУЧАТЕЛЕ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Ю. Т. Жолудов

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Кафедра биомедицинских электронных приборов и систем

Харьковский национальный университет радиоэлектроники

пр. Ленина, 14, г. Харьков, Украина, 61166

Контактный тел.:(057) 702-03-69

E-mail: yurets_z@rambler.ru

1. Введение

Оптохемотроника – это наука, изучающая и использующая явление электрохимической люминесценции (ЭХЛ) для создания новых устройств оптоэлектроники. Суть электрохимического возбуждения люминесценции заключается в последовательном образовании анион- и катион-радикалов органического люминофора на поверхности электродов оптохемотронного излучателя (ОХИ) при электролизе, с их последующей бирадикальной рекомбинацией и образованием эмиттеров – молекул в электронно-возбужденном состоянии [1]. Оптохемотронные устройства представляют значительный интерес для целей анализа в биологии, медицине, экологии, а также в связи с разработкой принципиально новых устройств оптоэлектроники - когерентных и некогерентных высокоэффективных электрооптических преобразователей на основе органических люминофоров. В середине 70-х годов 20-го века проводились активные работы по созданию устройства, использующего электрохимические процессы для получения когерентного излучения оптического диапазона – оптохемотронного квантового генератора. В работе [2] рассмотрен новый подход к созданию такого устройства – использование модифицированного рабочего электрода.

Целью данной работы является рассмотрение процессов переноса и локализации энергии возбужде-

ния на границе раствор-рабочий электрод и выбор веществ для создания эффективного ОХИ с рабочим электродом, модифицированным по технологии Ленгмюра-Блоджетт (Л-Б) [3]. Модификация рабочего электрода ОХИ с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт имеет ряд особенностей и дает определенные преимущества по сравнению с обычными ОХИ.

2. Физическая модель ОХИ

Рассматриваемая модель ОХИ представляет собой ЭХЛ-ячейку планарной конструкции с двумя плоскопараллельными электродами – рабочим и вспомогательным. Линейные размеры электродов ячейки значительно превосходят межэлектродное расстояние, так что ячейку можно считать тонкослойной, а все процессы переноса массы и заряда в ней - одномерными. Объем между электродами заполнен раствором активного вещества – активатора, роль которого заключается в переносе заряда (т.е. его ионов) через раствор от вспомогательного электрода к рабочему. В качестве рабочего электрода устройства, на модифицированной поверхности которого происходят процессы образования эмиттеров ЭХЛ, выбран анод. Это связано с тем, что при бирадикальной рекомбинации анион- и катион-радикалов из общих энергетических соображений наиболее вероятным является переход

в возбужденное состояние именно катион-радикала. Таким образом, для получения возбужденных молекул в структуре рабочего электрода необходимо, чтобы он был анодом устройства. На его поверхность методом Л-Б нанесена тонкая пленка электрохемилюминофора. Выбранная Л-Б-технология нанесения пленки позволяет осуществлять строгий контроль толщины слоя и пространственной ориентации молекул в нем. Контроль ориентации молекул одного из реагентов при бирадикальной рекомбинации важен для увеличения скорости реакции, поскольку повышает так называемый предэкспоненциальный ориентационный фактор в выражении для константы скорости бирадикальной рекомбинации [1]. Наиболее предпочтительным является закрепление молекул реагента, реакционно-активные центры которых направлены в объем ячейки, заполненный раствором активатора.

Рассматриваемый ОХИ работает на постоянном токе с образованием активных излучательных центров в слое закрепленного на рабочем электроде электрохемилюминофора. При подаче напряжения на вспомогательном электроде образуются ион-радикалы растворенного активатора, диффундирующие к рабочему электроду. На рабочем электроде образуются ион-радикалы электрохемилюминофора, реагирующие с ион-радикалами в растворе с образованием активных центров - электронно-возбужденных молекул в пленке (эмиттеров ЭХЛ). При такой схеме работы ОХИ важно обеспечить рождение синглет-возбужденных молекул именно в пленке электрохемилюминофора на поверхности рабочего электрода. Решающую роль в этом процессе играют Физико-химические свойства ион-радикалов в пленке и в растворе, а также энергии молекулярных орбиталей частиц, участвующих в реакции бирадикальной рекомбинации. Именно энергодостаточность того или иного пути реакции определяет вероятность образования продуктов реакции в соответствующем энергетическом состоянии. Кроме энергий молекулярных орбиталей частиц, участвующих в реакции бирадикальной рекомбинации, существенное влияние на ход реакции оказывает взаимодействие реагентов и продуктов с окружением – растворителем, соседними молекулами люминофора, пленкой субфазы и пр. Энергия этого взаимодействия различна для реагентов и продуктов, а также зависит от свойств окружения, что оказывает существенное влияние на энергодостаточность и вероятность реализации различных путей реакции в данной среде.

Для локализации энергии возбуждения в пленке необходимо, чтобы энергия первого синглет-возбужденного состояния закрепленных молекул была ниже, чем у растворенного активатора. Это объясняется тем, что при бирадикальной рекомбинации ион-радикалов образуется короткоживущий переходной комплекс, в котором расстояние между молекулами очень мало (порядка нескольких Å) и реализуется высокоэффективный безызлучательный перенос энергии возбуждения между молекулами, образующими комплекс [4].

Вопрос о роли переноса энергии при образовании эмиттера ЭХЛ не является столь очевидным [5], в от-

личие от случая фотовозбуждения многокомпонентных систем. Перенос энергии в чистом виде может наблюдаться только в системах, в которых акцептор энергии не вовлекается в электрохимические реакции на электродах и в реакцию гомогенного переноса электрона в объеме раствора. Такую реакцию исследовали авторы [6]. В случае, когда эмиттером ЭХЛ является один из реагентов при бирадикальной рекомбинации, механизм локализации энергии возбуждения не всегда очевиден. В работе [7] показана хорошая корреляция между процессами испускания света при ЭХЛ и рассчитанными значениями константы скорости переноса энергии по дальнедействующему индуктивно-резонансному механизму. Авторы работы [8] исследовали ЭХЛ различных двухкомпонентных систем, и пришли к выводу, что возбуждение эмиттера (который также являлся молекулой с наиболее низким возбужденным синглетным уровнем) связано не с процессом переноса энергии, а в процессе переноса электрона. Так или иначе, во всех смешанных системах эмиттером ЭХЛ является молекула с более низкой энергией синглет-возбужденного уровня.

В нашей работе рассматривается локализация энергии возбуждения именно за счет безызлучательного индуктивно-резонансного синглет-синглетного переноса (механизм Фёрстера) [9]. При условиях, благоприятных для двунаправленного переноса энергии (т.е. в случае, когда перенос энергии между молекулами переходного комплекса возможен в двух направлениях, например, если комплекс образован двумя одинаковыми молекулами, находящимися в возбужденном и основном состояниях соответственно, спектры поглощения и люминесценции которых перекрываются) за время жизни синглет-возбужденного состояния между молекулами комплекса осуществляется многократный перенос энергии. Если энергии синглет-возбужденных состояний молекул, образующих комплекс, существенно отличаются, то энергия возбуждения будет преимущественно локализована на молекуле с более низкой энергией возбужденного уровня. С точки зрения спектров молекул, образующих переходной комплекс, это условие означает, что спектр люминесценции активатора перекрывается со спектром поглощения электрохемилюминофора в пленке, а спектры люминесценции электрохемилюминофора и поглощения активатора не перекрываются.

В работе [2] в качестве электрохемилюминофора, наносимого на рабочий электрод, предполагается использовать 9,10-дифенилантрацен (ДФА) с максимумом люминесценции в области 430 нм. Этот люминофор отличается высоким квантовым выходом люминесценции в различных растворителях, составляющем по разным данным величину 0.9÷1.0 [10]. Кроме того, ДФА устойчив к образованию эксимеров и димеров в силу не плоской молекулярной конфигурации, что позволяет исключить некоторые побочные пути преобразования энергии возбуждения [11]. В работе [12] показано, что при образовании твердых пленок и нанесении на электрод производные ДФА сохраняют спектральные характеристики и высокий квантовый выход люминесценции порядка 70%. Это позволяет рассчитывать на устойчивость свойств ДФА как элек-

трохемиллюминофора при нанесении его на рабочий электрод.

Для выбранного электрохемиллюминофора необходим тщательный подбор активатора. К активатору предъявляются разносторонние и достаточно жесткие требования:

- эффективность образования ион-радикалов нужного знака на вспомогательном электроде (в данном случае анион-радикалов);

- достаточная стабильность ион-радикалов в растворе;

- высокая эффективность бирадикальной рекомбинации с молекулами закрепленного на рабочем электроде ДФА;

- энергодостаточность реакции бирадикальной рекомбинации для образования синглет-возбужденного состояния ДФА;

- энергия синглет-возбужденного уровня выше, чем у ДФА для локализации энергии возбуждения в пленке;

- потенциал окисления выше по абсолютной величине, чем у ДФА;

- растворимость в растворителях, в которых не растворяется ДФА.

Достаточно трудно подобрать вещества, удовлетворяющие всем указанным требованиям. Прежде всего, это связано с отсутствием в литературе необходимых данных или их разрозненностью. Достаточно полно всем перечисленным требованиям как донор энергии возбуждения удовлетворяет п-терфенил. В табл. 1 приведены некоторые параметры п-терфенила в тетрагидрофуране и ДФА в N,N-диметилформамиде [5, 10].

Таблица 1

Физико-химические свойства ДФА и п-терфенила

Параметр	ДФА	п-терфенил
Потенциал окисления, В	1,26	1,6
Потенциал восстановления, В	-1,95	-2,75
Энергия синглет-возбужденного уровня, эВ	3,05	3,97
Энергия триплет-возбужденного уровня, эВ	1,8	2,55
Квантовый выход флуоресценции	0,9	0,93
Стабильность анион-радикалов, (время жизни, с)	Стаб.	Стаб.
Стабильность катион-радикалов, (время жизни, с)	5×10^{-3}	Нестаб.
Время жизни синглет-возбужденного состояния, нс	8,41	1,43

3. Математическое моделирование переноса энергии в ОХИ

Оценка эффективности индуктивно-резонансного переноса энергии возбуждения проводилась по теории Фёрстера, которая позволяет определить константу скорости для индуктивно-резонансного переноса энергии между двумя молекулами – донором и акцептором [9]. Основным требованием для переноса энергии является резонанс энергий воз-

буждения донора и акцептора, который выражается интегралом перекрытия их спектров флуоресценции и поглощения соответственно. Выражение для константы скорости переноса имеет следующий вид [9]:

$$k_F = \frac{9000 \ln(10) k^2 \phi_D}{128 \pi^5 N_a n^4 \tau_D R^6} \int_0^\infty \frac{f_D(v) \epsilon_A(v)}{v^4} dv \approx 8.71 \times 10^{23} \frac{k^2 \phi_D}{n^4 \tau_D R^6} J \quad (1)$$

$$J = \int_0^\infty \frac{f_D(v) \epsilon_A(v)}{v^4} dv,$$

где k^2 – фактор относительной ориентации дипольных моментов перехода донора и акцептора; ϕ_D – квантовый выход флуоресценции донора в отсутствие акцептора; N_a – число Авогадро; n – показатель преломления среды; τ_D – время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора; R – расстояние между центрами донора и акцептора; J – интеграл перекрытия спектра флуоресценции донора и поглощения акцептора; $f_D(v)$ – нормированный на единицу спектр флуоресценции донора; $\epsilon_A(v)$ – спектр поглощения акцептора; v – частота.

В выражение (1) входит ориентационный фактор k^2 , который принимает значения от 0 до 4. Максимальное значение 4 соответствует коллинеарной геометрии; при параллельной, но не коллинеарной геометрии $k^2=1$; ортогональной геометрии соответствует $k^2=0$; в случае случайной хаотической ориентации пар донор-акцептор, когда существуют всевозможные взаимные ориентации $k^2=2/3$ – это соответствует случаю переноса энергии в растворе и называется «динамически усредненным пределом». Последний случай не следует путать со случайной ориентацией пар в твердой среде, где возможно присутствие всех возможных взаимных ориентаций, но движение невозможно, тогда $k^2=0.475$. В нашем случае перенос энергии осуществляется между упорядочено-ориентированным закрепленным монослоем и хаотически ориентированными молекулами в объеме раствора, и потому была выбрана оценка снизу $k^2=2/3$ как для случая переноса энергии в растворе.

На рис. 1 приведены нормированные спектры люминесценции п-терфенила и поглощения ДФА [10]. Значительное перекрытие спектров поглощения акцептора энергии (ДФА) и флуоресценции донора (п-терфенил) позволяют рассчитать на эффективный перенос энергии, и, следовательно, на эффективную локализацию энергии возбуждения при бирадикальной рекомбинации на закрепленном слое электрохемиллюминофора. Рассчитанное значение константы скорости переноса энергии на расстояния, характерные для переходного комплекса ($3+5 \text{ \AA}$) составляет величину $1.064 \times 10^{15} + 4.966 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что соответствует среднему времени переноса $9.396 \times 10^{-16} + 2.014 \times 10^{-14} \text{ с}$. Данное время переноса существенно ниже, чем время жизни возбужденного состояния донора (табл. 1), поэтому в рассматриваемой системе следует ожидать очень эффективной локализации энергии возбуждения на молекулах закрепленного электрохе-

милюминофора при бирадикальной рекомбинации между анион-радикалами активатора и катион-радикалами электрохемилюминофора. Расчет по (2) "критического расстояния" переноса энергии R_0 (расстояние между донором и акцептором, на котором вероятность переноса энергии равна 50%, т.е. вероятность переноса и всех других путей дезактивации донора равны) дает для данной системы величину 31.9 \AA .

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) k^2 \phi_D}{128 \pi^5 N_a n^4} \cdot J \approx 8.71 \times 10^{23} \frac{k^2 \phi_D}{n^4} \cdot J \quad (2)$$

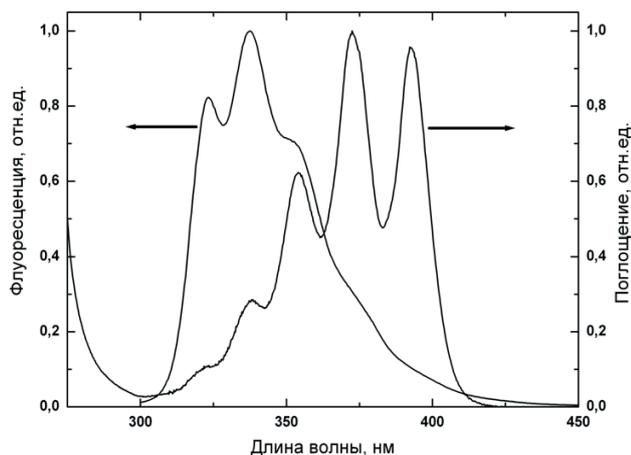


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции п-терфенила и поглощения ДФА

4. Выводы

Предложенная структура ОХИ с модифицированным рабочим электродом позволяет использовать в качестве анион- и катион-радикалов разные вещества, позволяя локализовать излучательные центры и существенно повысить эффективность бирадикальной рекомбинации с образованием излучательных центров за счет подбора оптимальных реагентов. Дальнейшая работа направлена на поиск оптимальных активаторов среди веществ, не являющихся электрохемилюминофорами.

Литература

1. Рожицкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А. Электрохимическая люминесценция: Монография.- Харьков: ХТУРЭ, 2000.- 320с.
2. Vasyanovitch D.A., Zholudov Yu.T., Rozhitskii N.N. Simulation of processes in optochemotronic emitter with electrodes, modified by means of Langmuir-Blodgett technique // Functional Materials.- 2004.- Vol. 11, №2.- P. 241-246.
3. Исследования условий формирования и оптические свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт смешанной системы полиметилметакрилат/рубрен для оптохемотронных сенсоров : тез. докл. науч.-техн. конф. (трав. 2006). – Одеса : СЕМСТ, 2006.- С. 212.
4. Рубинов А.Н., Томин В.И. Применение электрохимических реакций в лазерах на красителях // Acta Phys. Chem.(Szeged).- 1977.- Vol.23.- №2-3.- С.235-242.
5. Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожицкий Н.Н. Электрохемилюминесценция растворов органических соединений.- М.: ВИНТИ, 1979.- 135с.- (Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия.- Т.2)
6. Васильев В.И., Васильев Р.Ф. ЭХЛ двойной системы 1,5-дифенил-3-стирилпиразолин – антрацен// Химия высоких энергий.- 1974.- Т. 8, № 5.- С. 500-505.
7. Legg D.A., Hercules D.M. Electrochemically generated chemiluminescence of lucigenin// J. Amer. Chem. Soc.- 1969.- Vol. 91, № 8.- P. 1902-1907.
8. Siegel T.M., Mark H.B. Mechansim of the chemiluminescent reaction of certain alkyl halides with electrogenerated aromatic hydrocarbon radical anions// J. Amer. Chem. Soc.- 1972.- Vol. 94, № 26.- P. 9020-9027.
9. Forster T. Delocalized excitation and excitation transfer // Modern quantum chemistry.- New York: Academic Press, 1965.- P. 93 160.
10. Berlman I.S., Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. - New York: Academic Press, 1971. - 473 p.
11. Черкасов А.С., Фотодимеризация, фотоокисление и образование эксимеров у антраценовых соединений // Молекулярная фотоника.- Л.: Наука, 1970.- С.244-263.
12. Kwon S.-K., Kim Y.-H., Shin S.C. Synthesis and characterization of poly(aryl ether) containing diphenylanthracene and benzoxazolyl-phenylene as emitting chromophore // Bull. Korean Chem. Soc. - 2002.- Vol.23.- №1.- P.17-18.