

УДК 681.586.73

Ю.Т. Жолудов

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ СЕНСОРЕ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Работа посвящена математическому моделированию процессов в объеме электрохемилюминесцентного сенсора с рабочим электродом, модифицированным тонкими функциональными пленками. Получена динамика изменения концентрации реагентов в объеме ячейки сенсора, установлено влияние межэлектродного расстояния на кинетику переходных процессов в отклике сенсора. Результаты численного моделирования позволяют проводить многофакторную оптимизацию конструкции подобного типа аналитических устройств.

Ключевые слова: электрогенерированная хемилюминесценция, сенсор, моделирование.

Введение

Электрогенерированная хемилюминесценция (ЭХЛ) представляет собой люминесценцию, возбуждаемую неоптически в ходе последовательности электрохимических и рекомбинационных процессов в объеме раствора при его электролизе [1]. Данное явление положено в основу химического анализа в различных областях. С появлением нанотехнологий широкое распространение получили миниатюрные датчики-сенсоры, в том числе и использующие явление ЭХЛ [2].

Конструкция подобного сенсора рассмотрена в работе [3]. В ее основе тонкая молекулярная пленка, нанесенная на поверхность рабочего электрода, который является анодом. Модификация осуществляется тонкой пленкой упорядоченных молекул люминофора-реагента, используя метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [4]. В объеме ячейки находится растворенный реагент-аналит концентрации c_a – электрохимически-активное вещество, ион-радикалы (ИР) которого способны вступать в реакцию переноса электрона с закрепленными на аноде молекулами с возбуждением последних. Это дает возможность повысить вероятность рекомбинации между катион- и анион-радикалами (КР, АР) закрепленного и растворенного реагентов, а значит обеспечить высокую интенсивность выходного ЭХЛ-сигнала $I_{ЭХЛ} = f(c_a)$. Это напрямую обеспечивает высокие метрологические характеристики устройства. В качестве закрепленных реагентов могут выступать такие люминофоры, как 9,10-дифениантрацен, тетрацен, рубрен, хелат рутения и др. Такие соединения должно обладать высокой вероятностью выхода возбужденных синглетных состояний в результате рекомбинации его ИР с ИР в растворе.

Для разработки эффективного сенсора следует иметь информацию о сложных процессах, протекающих в нем. Наряду с экспериментальными дан-

ными [2] необходимо проводить моделирование процессов в таких устройствах для лучшего понимания сложной последовательности протекающих гетерогенных и гомогенных процессов. Среди них перенос заряда между электродом и молекулами реагента, закрепленными в пленке; перенос энергии (ПЭ) между электрон-возбужденными и невозбужденными молекулами реагента; диффузионный перенос вещества в объеме ячейки сенсора. 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 работы является разработка физической и математической моделей процессов, протекающих в ЭХЛ-сенсорах с модифицированным рабочим электродом и проведение моделирования.

Физическая модель

На рис. 1 представлена структурная схема модифицированного электрода ЭХЛ-сенсора, где: 1 – материал подложки; 2 – оптически прозрачный проводящий слой (электрод); 3 – закрепленные слои люминофора; 4 – раствор реагента.

Начальной стадией ЭХЛ-процесса является подача напряжения на электроды, что приводит к переносу электрона между электродом и соответствующими молекулами с образованием АР аналита (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. В результате бирадикальной рекомбинации на межфазной границе пленка-раствор в пленке образуются возбужденные синглетные и триплетные состояния молекул люминофора, а в растворе – молекулы в основном состоянии, которые возвращаются к катоду.

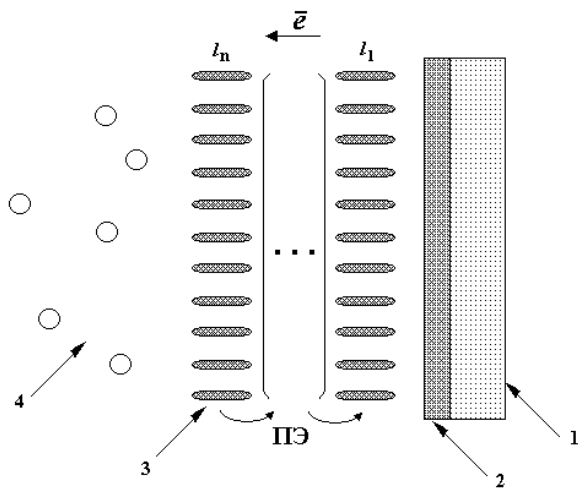


Рис. 1. Структурна рабочего электрода ЭХЛ-сенсора

Процессы, протекающие в пленке, связаны с туннелированием электрона и ПЭ между молекулами. Туннелирование обусловлено наличием в пленке молекул диэлектрической матрицы, которая необходима для закрепления в ней люминофора-реагента. Преодоление зарядом слоев пленки обеспечивает образование ИР закрепленного люминофора. Молекулы, находящиеся в возбужденном синглетном и триплетном состояниях, имеют конечное время жизни, что обуславливает излучательную дезактивация возбужденных синглетов и излучательный (фосфоресценция) 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) и приводит к последовательному образованию возбужденных состояний в кооперативной системе пространственно взаимодействующих возбужденных донорных молекул с соседними акцепторными (рис. 2). 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

Математическая модель процессов в ЭХЛ-сенсоре может быть представлена в виде двух взаимосвязанных моделей:

- 1) модель процессов, происходящих на поверхности электрода, модифицированного пленкой ЛБ (перенос заряда и энергии возбуждения);
- 2) модель процессов массопереноса в ячейке, заполненной раствором электрохимически-активного вещества.

По объему ячейки распределены только АР. Рекомбинационные процессы происходят вблизи анода, на границе раствор - пленка ЛБ из молекул электрохемилюминофора, в которой образуются возбужденные продукты реакций. Для рассматриваемой задачи желательно, чтобы время диффузии $\tau_{\text{диф}}$ АР к катоду было мало по сравнению с их временем жизни τ_- , т.е. $\tau_{\text{диф}} \ll \tau_-$.

Внутри ячейки распределение аналита подчиняется уравнению диффузионной кинетики Фика:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_-(x,t)}{\partial t} - D_- \cdot \frac{\partial^2 c_-(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{\tilde{n}_-}{\tau_-}; \\ \tilde{n}_g = \tilde{n}_a - \tilde{n}_-, \end{cases} \quad (1)$$

где c_g – концентрация молекул аналита в основном состоянии; c_- – концентрация АР аналита; D_- – коэффициент диффузии АР аналита.

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 аналита в объеме; D_g – коэффициент диффузии молекул аналита 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-племки.

Изменение поверхностной плотности КР на внешнем слое ЛБ-племки во времени определяется динамикой процесса переноса электрона с поверхности электрода на полислоистую структуру. В общем

виде процесс образования КР на внешнем слое ЛБ с учетом гетерогенной бирадикальной рекомбинации можно представить следующей системой уравнений:

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

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

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 электрохемилюминофора, находящегося на поверхности электрода, можно описывать как (7, 8):

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = fl(t) - \frac{N_1(t)}{\tau_s} + \frac{k_0}{r^6} \sum_{j=2}^n \left(\frac{N_j(t) - N_1(t)}{(j-1)^6} \right); \\ \frac{dN_i}{dt} \Big|_{i=2 \div n} = - \frac{N_i(t)}{\tau_s} + \frac{k_0}{r^6} \sum_{j=1, j \neq i}^n \left(\frac{N_j(t) - N_i(t)}{(j-i)^6} \right); \end{cases} \quad (7)$$

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

где n - число слоев в ЛБ-пленке; $N_i(t)$ - населенность возбужденных состояний в i -ом слое; k_0 - константа скорости переноса энергии между слоями ЛБ-пленки, нормированная на единицу расстояния; τ_s - время жизни синглетных состояний молекул электрохемилюминофора; r - линейный размер молекулы электрохемилюминофора, 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 и безызлучательный межмолекулярный обменно-резонансный перенос энергии триплетного возбуждения (механизм Декстера).

Результаты моделирования

В результате совместного численного решения системы уравнений (1) и (5) были получены распределения молекул АР во времени и в пространстве. При этом учет скорости переноса электрона приводит к следующим интересным результатам.

На рис. 2 изображена зависимость от времени потока АР в точке $x=L$ при $L=5$ мкм, т.е. вблизи поверхности пленки 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 кинетика образования конечных продуктов рекомбинации (возбужденных синглетных состояний) прямо зависит от потока АР к пленке.

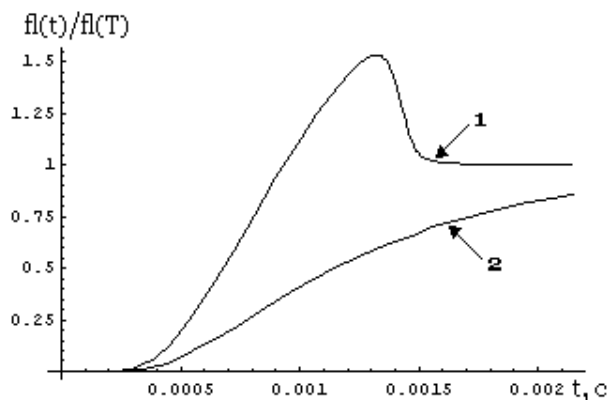


Рис. 2. Зависимость потока АР к поверхности рабочего электрода ЭХЛ-сенсора от времени

В режиме насыщения, когда концентрация АР достигает стационарного состояния имеет место стационарная эмиссия аналитического сигнала $I_{ЭХЛ}$. На рис. 3 приведена зависимость доли АР от общего количества аналита (что пропорционально интенсивности ЭХЛ-процесса) от величины межэлектродного расстояния в ячейке сенсора.

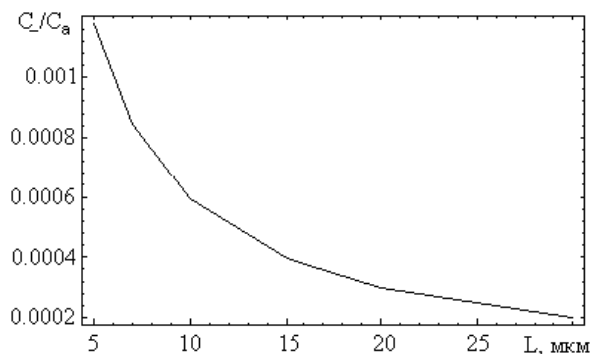


Рис. 3. Зависимость стационарной интенсивности ЭХЛ от межэлектродного расстояния (условные единицы)

В результате решения уравнений (7, 8) получены распределения населенности возбужденных состояний по слоям в ЛБ-пленке для разной величины межэлектродного расстояния в ячейке сенсора ($L = 5$ и 20 мкм) – рис. 4. Из рисунка видно, чем меньше L , тем больше населенность возбужденных

состояний, а следовательно и интенсивность излучения. Это коррелирует с результатами на рис. 3 для концентрации АР анализатора у поверхности пленки ЛБ. Также результаты моделирования показали, что для достижения максимальной интенсивности эмиссии ЭХЛ толщина пленки ЛБ должна быть минимальной, которая обеспечивает полное покрытие поверхности электрода.

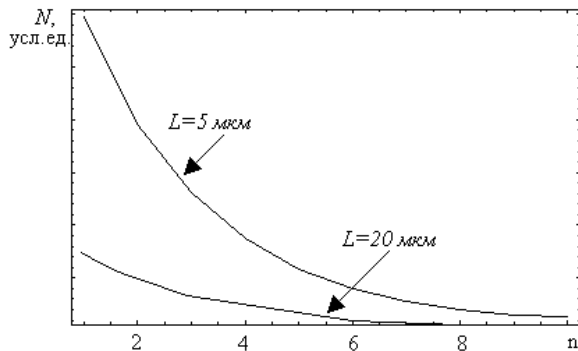


Рис. 4. Распределение населенности возбужденных состояний по слоям ЛБ-пленки

Выводы

В результате проделанной работы с помощью математической модели описана работа ЭХЛ-сенсора с модифицированными ЛБ-пленкой электродами. Результаты моделирования выявили следующие особенности работы такого устройства:

- 1 - кинетика ЭХЛ определяется соотношением скоростей процессов в объеме сенсора и в пленке ЛБ;
- 2 – скорость установления стационарного режима ЭХЛ-излучения и эффективность испускания ЭХЛ сильно зависят от межэлектродного расстояния;

3 – с увеличением межэлектродного расстояния значительно снижается населенность возбужденных состояний в пленке, что отражается на интенсивности излучения; 4 – нет необходимости использования большого числа слоев ЛБ, т.к. это ведет к снижению интенсивности $I_{ЭХЛ}$.

Работа выполнена в рамках проекта Украинского научно-технологического центра 5067 (руководитель д-р физ.-мат. наук, проф. Н.Н. Рожицкий).

Список литературы

1. Рожицкий Н.Н. Электрохимическая люминесценция / Н.Н. Рожицкий, А.И. Бых, М.А. Красногоровец. – Х.: ХТУРЭ, 2000. – 320 с.
2. Deaver D.R. A new non-isotopic detection system for immunoassays / D.R. Deaver // *Nature*. – 1995. – № 377. – P. 758-760.
3. Васянович Д.А. Математическое моделирование процессов в электрохемилуминесцентных ячейках оптохемотронного квантового генератора / Д.А. Васянович, И.В. Артемов, А.В. Нечепуренко, Ю.Т. Жолудов, Н.Н. Рожицкий // *Радиотехника*. – 2003. – № 132. – С. 119-128.
4. Zhang X. Electrogenenerated chemiluminescent emission from an organized (L-B) monolayer of a tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+)-based surfactant on semiconductor and metal electrodes/ X. Zhang, A.J. Bard // *J. Phys. Chem.* – 1998. – Vol. 92. – P. 5566-5569.
5. Forster T. *Fluoreszenz Organischer Verbindungen* / T. Forster. – Göttingen: Van den Hoeck und Ruprecht, 1951. – 315 p.

Поступила в редколлегию 14.10.2011

Рецензент: д-р техн. наук, проф. А.И. Бых, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ В ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОМУ СЕНСОРІ З МОДИФІКОВАНИМ ЕЛЕКТРОДОМ

Ю.Т. Жолудов

Робота присвячена математичному моделюванню процесів в об'ємі електрохемілюмінесцентного сенсора з робочим електродом, що модифікований тонкими функціональними плівками. Отримана динаміка зміни концентрації реагентів в об'ємі чарунки сенсора, встановлено вплив міжелектродної відстані на кінетику перехідних процесів у відгуку сенсора. Результати чисельного моделювання дозволяють проводити багатofакторну оптимізацію конструкції такого типу аналітичних пристроїв.

Ключові слова: хемілюмінесценція, що електрогенерується, сенсор, моделювання.

MODELING OF TRANSIENT PROCESSES IN ELECTROCHEMILUMINESCENT SENSOR WITH MODIFIED ELECTRODE

Yu.T. Zholudov

The work is devoted to mathematical modeling of processes in the bulk of electrochemiluminescent sensor with working electrode modified by thin functional films. The dynamics of reactant concentration in the bulk sensor cell was obtained. The influence of interelectrode spacing on the kinetics of transient processes in the sensor response is determined. The results of numerical simulation allow multifactor optimizing of construction of such type of analytical devices.

Keywords: electrogenerated chemiluminescence, sensor, modeling.