

УДК 62.506.2

В. П. ЛЕОНОВ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЙРОННЫХ МЕХАНИЗМОВ
В ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ЯЧЕЙКЕ. СООБЩЕНИЕ I**

Электрохемилюминесцентные (ЭХЛ) элементы обладают потенциальной многофункциональностью, которая обусловлена наличием двух каналов для ввода или вывода информации — электрического и оптического. Кроме того, в объеме одного элемента можно разместить большое количество электродов. В отличие от широко распространенных транзисторных и феррит-транзисторных моделей, в которых для воспроизведения каждого функционального свойства нейрона требуется введение отдельных дискретных элементов, ЭХЛ ячейка позволяет воспроизвести свойства нейрона, используя особенности кинетики ЭХЛ или свойства молекул, принимающих участие в процессе люминесценции.

Известно, что ЭХЛ появляется в результате пропускания электрического тока через электроды, погруженные в жидкий органический люминофор [1]. Свет излучается после того, как молекулы люминофора последовательно пройдут электрическую, химическую и оптическую стадии. Протекание процесса ЭХЛ можно связать с переработкой информации, мерой которой может служить количество молекул люминофора или электролита в нейтральной, катионной или анионной форме, их концентрация у электродов, интенсивность световой вспышки, спектральный диапазон излучения. Носителями информации в этом случае являются молекулы, ко-

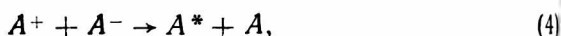
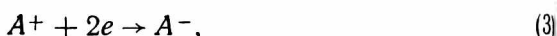
торые, диффундируя у электродов или переходя из одной формы в другую, осуществляют ее преобразование. Обработка информации в ЭХЛ элементах протекает на молекулярном уровне в тонком поверхностном слое электродов, что может быть полезным при создании микроминиатюрных устройств.

Существует аналогия между процессами в биологическом нейроне и в ЭХЛ ячейке. В нейроне имеется трансмембранная разность потенциалов, обусловленная различием концентраций ионов внутри и вне тела клетки. Под действием синаптической активации изменяется ионная проводимость мембраны нейрона, ведущая к сдвигу ионных концентраций.

Мерой интегрального синаптического воздействия на нейрон является сила тока, протекающего в различных участках тела клетки [2]. Эффективность воздействия синапсов с химической передачей, или синаптическая память, зависит от количества молекул медиатора, содержащегося в синаптических пузырьках [3]. Как видим, информационные свойства биологического нейрона реализуются с помощью таких физических величин как концентрация, проводимость, количество молекул, емкость мембраны. Часть этих величин фигурирует и в процессе ЭХЛ, причем процессы в обоих случаях протекают в электролите.

При возбуждении ЭХЛ органических соединений существует много путей, по которым могут образовываться возбужденные молекулы. Некоторые из них описываются в [1, 4]. Однако для использования ЭХЛ элементов в качестве преобразователей информации пригодными могут оказаться только некоторые механизмы ЭХЛ, поскольку не все они поддаются эффективному внешнему управлению. Поэтому ограничивается и число пригодных ЭХЛ композиций. Рассмотрим механизмы люминесценции некоторых композиций и возможности моделирования с их помощью основных информационных свойств нейрона.

Проведенные исследования ЭХЛ композиции, содержащей активатор 1,5-дифенил-3-стирилпиразолин [ДФСП] и обладающей наибольшей интенсивностью свечения из исследованных нами веществ [5], показали, что механизм ее люминесценции можно описать следующей последовательностью реакции:



где A — молекула активатора. Некоторые из реакций поддаются эффективному внешнему управлению и позволяют реализовать моделирование отдельных нейронных механизмов. Как отмечалось

ранее [6], модель нейрона с использованием ЭХЛ ячейки состоит из двух частей: пространственно-временного ЭХЛ сумматора и порогового генератора импульсов с оптическим входом.

Генерация импульса происходит в том случае, если оптический сигнал от ЭХЛ сумматора превысит пороговое значение. Уровень оптического сигнала ЭХЛ сумматора зависит от количества возбужденных молекул у поверхности рабочего электрода. Оно, в свою очередь, является функцией количества катион- и анион-радикалов активатора. Если запись информации в ЭХЛ сумматоре проводится положительными импульсами, а считывание — стандартными отрицательными, то сила световой вспышки будет функцией интегрального значения положительных сигналов, поступивших на синаптические электроды.

Поступление возбуждающих сигналов на различное количество синаптических электродов управляет скоростью реакции (1) и позволяет моделировать пространственное суммирование. Временное суммирование в ЭХЛ ячейке осуществляется наличием у катион-радикалов активатора времени жизни. Интенсивность световой вспышки ЭХЛ зависит также от количества анион-радикалов, образованных в реакциях (2), (3), и количества инжектируемых электронов в (5). Скоростью этих реакций можно управлять, изменяя амплитуду считывающего (отрицательного) импульса. Зависимость уровня оптического сигнала от амплитуды считывающего импульса можно использовать для моделирования адаптационных свойств нейрона. Оптический сигнал будет возрастать или уменьшаться в соответствии с изменением амплитуды считывающих импульсов при одном и том же интегральном входном воздействии.

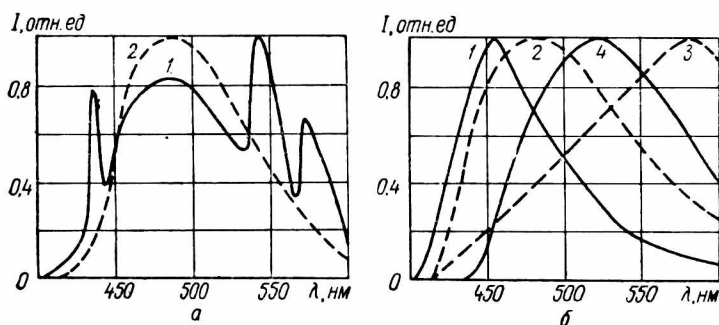
Кроме ион-рекомбинационного и инъекционного механизмов, когда электролит не принимает участия в ЭХЛ реакции, существует такой механизм ЭХЛ, при котором электролит участвует в образовании возбужденных молекул. Этот механизм позволяет воспроизвести те информационные свойства нейрона, которые не реализуются в ЭХЛ композиции с ион-рекомбинационным и инъекционным механизмом.

Для выяснения функциональных возможностей рассмотрим подробно механизм люминесценции композиции с электролитом тетрафенилборнатрий (ТФБН). Данная композиция в литературе не рассматривалась. Известно, что ТФБН в полярных растворителях диссоциирует на тетрафенилборанион (ТФБ) и натрий-катион [7], т. е. может выполнять роль электролита. Анион ТФБ имеет неспаренный электрон и существует в свободнорадикальном состоянии. Раствор ТФБН в диметилформамиде имеет слабую фотолюминесценцию, но не дает ЭХЛ при возбуждении постоянным или переменным напряжением в присутствии фонового электролита.

Добавление к раствору ТФБН в диметилформамиде таких соединений, как трифенилимидазол (ТФИ), 1,5-дифенил-3-(пара-хлорфенил)-пиразолин (ДПП), дибензил, люмоген-светло-зеленый,

ДСФП приводит к появлению интенсивной ЭХЛ на поверхности положительного электрода. Свечение возникает при возбуждении постоянным напряжением, а в случае переменного напряжения оно наблюдается только во время катодной фазы. Длительность периода разгорания при этом находится в пределах 5—10 м/сек. Максимальная интенсивность ЭХЛ достигается при высоких концентрациях компонент (около 0,2 моль/л).

Некоторые органические соединения, дающие ЭХЛ с нейтральным электролитом тетрабутиламмоний перхлорат [1], не давали свечения с электролитом ТФБН. К ним относятся антрацен, фенантрен, карбазол, хризен, пирен. Важные сведения о механизме люминесценции можно получить по спектрам излучения. Поэтому были сняты спектры: фотолюминесценции ТФБН, ЭХЛ ДПП и ТФИ



Спектры фотолюминесценции и электрохемилюминесценции:
 а — спектры фотолюминесценции тетрафенилборнатрия в диметилформамиде при концентрации, моль/л: 0,001 (1), 0,2 (2); б — спектры электрохемилюминесценции при концентрации, моль/л: трифенилимидазола 0,01 (1) и 1,5-дифенил-3-(параклорфенил)-пиразолина 0,01 (2) с электролитом LiCl 0,05; те же соединений 0,2 (3), (4) с электролитом тетрафенилборнатрий 0,2.

с нейтральным электролитом хлористым литием (возбуждение свечения проводилось переменным напряжением), а также ЭХЛ ДПП и ТФИ с электролитом ТФБН (возбуждение постоянным напряжением). Нормализованные спектры фотолюминесценции и ЭХЛ приведены на рисунке.

Фотолюминесценция ТФБН возбуждалась светом линии 366 нм ртутной лампы ДРШ-250. Спектр ФЛ ТФБН в диметилформамиде при концентрации 10^{-3} моль/л имеет четыре максимума при 437, 489, 544 и 572 нм. Повышение концентрации до 0,2 моль/л ведет к возрастанию интенсивности фотолюминесценции в 80 раз. Спектр размывается, и в нем остается только одна широкая полоса с максимумом на 489 нм.

ЭХЛ ДПП и ТФИ (10^{-2} моль/л) с электролитом LiCl ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) возбуждалась переменным напряжением прямоугольной формы. Амплитуда и длительность положительного импульса составляли соответственно 5 в и 0,5 сек, у отрицательного импульса — 10 в и 0,15 сек. Спектр ЭХЛ ДПП имеет максимум на 483 нм, а максимум ЭХЛ ТФИ расположен на 455 нм. Ответственным за излучение ЭХЛ в случае нейтрального электролита является пер-

вое возбужденное синглетное состояние, образующееся непосредственно в реакции аннигиляции нон-радикалов или путем триплет-триплетной аннигиляции [1].

ЭХЛ ДПП (0,2 моль/л) в присутствии электролита ТФБН (0,2 моль/л) возникает при $U=2$ в и возрастает с увеличением напряжения до 5 в. Спектр ЭХЛ этого соединения был снят при напряжении возбуждения $U=4$ в. ЭХЛ ТФИ с электролитом ТФБН при тех же концентрациях появляется тогда, когда напряжение возбуждения достигает $U=6$ в и возрастает при увеличении напряжения до 12 в. Спектр ЭХЛ ТФИ снимался при напряжении возбуждения $U=10$ в.

Максимумы спектров ЭХЛ ДПП и ТФИ с электролитом ТФБН не совпадают с максимумами спектров ЭХЛ этих соединений с нейтральным электролитом LiCl. Данное явление свидетельствует о том, что излучение возникает не из первого возбужденного синглетного состояния ДПП и ТФИ, а также о том, что механизмы ЭХЛ в этих случаях отличаются.

Нельзя предположить, что ответственными за ЭХЛ являются молекулы ТФБН, поскольку максимумы спектров ЭХЛ ДПП и ТФИ не совпадают с максимумами спектров его фотолюминесценции. Можно предположить следующую последовательность реакций у поверхности положительного электрода, в результате которых появляется ЭХЛ:



где \mathcal{E}^- — анион электролита ТФБН. Положительное напряжение вызывает диффузию анионов тетрафенилбора к электроду и образование катион-радикалов активатора, которым является ДПП и ТФИ. Электростатическое притяжение между анионами ТФБ и катионами активатора ведет к образованию из них возбужденного димера. Такие димеры называют эксиплексами [8].

В пользу образования эксиплексов свидетельствует то, что наиболее интенсивная ЭХЛ наблюдается при высоких концентрациях компонент, при которых обычно образуются димеры [8]. Энергия возбужденного димера всегда меньше энергии возбужденных мономеров, из которых он состоит. Это условие выполняется для соединений, дающих ЭХЛ с электролитом ТФБН, поскольку их спектры смещены в красную область относительно спектров излучения с электролитом LiCl.

Возникает вопрос, почему такие соединения, как антрацен, фенантрен, карбазол и другие не дают ЭХЛ с электролитом ТФБН. Следует отметить, что в настоящее время описано не много случаев образования эксиплексов [8, 9]. Можно предположить, что отмеченные соединения не могут образовать эксиплекса с тетрафенилбор-анионом, а поэтому и не дают ЭХЛ.

С помощью ЭХЛ композиции, содержащей электролит ТФБН, можно моделировать некоторые нейронные механизмы. Приэлек-

тродную концентрацию свободных радикалов ТФБ можно уменьшать или увеличивать, подавая на электрод напряжение соответствующей полярности. Допустим, что на рабочий электрод поступают возбуждающие импульсы положительной полярности. Каждый импульс сопровождается вспышкой ЭХЛ. Если перед положительным импульсом на электрод поступит отрицательный, это вызовет ослабление или исчезновение светового импульса. Таким образом, данная ЭХЛ композиция позволяет моделировать процессы торможения в нейроне. Для воспроизведения торможения в ЭХЛ ячейку могут быть введены отдельные тормозящие электроды, или тормозящие сигналы могут поступать на те же синаптические электроды, на которые поступают и возбуждающие сигналы.

Физические свойства рассмотренных ЭХЛ композиций позволяют в принципе моделировать в ЭХЛ ячейке следующие информационные свойства нейрона: большое количество входов и один выход, возбуждающие и тормозящие синапсы, синаптическую задержку, пространственное и временное суммирование, порог, адаптацию и торможение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bard A. J., Santhanam K. S. V., Cruser S. B. «Fluorescence», 1967, Ed. Dekker M., Inc. N. Y., p. 5—16.
2. Катц Б. Нерв, мышца и синапс. М., «Мир», 1968. 220 с.
3. Экклс Д. ж. Физиология синапсов. М., «Мир», 1966. 396 с.
4. Feldberg S. W. Theory of Controlled Potential Electrogeneration of Chemiluminescence. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1966, v. 88, № 3, p. 390—393.
5. Экспериментальное исследование электрофизических характеристик ЭХЛ элементов. Тезисы докладов на V Всесоюзном совещании по электролюминесценции. Ставрополь, 1973, с. 121—122. Авт.: И. Ф. Огороднейчук, В. П. Леонов, А. И. Бых и др.
6. Огороднейчук И. Ф., Леонов В. П., Бых А. И. К построению электрохемилуминесцентной модели нейрона. — В сб.: Проблемы бионики. Вып. 13, Харьков, 1973, с. 82—86.
7. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А. О синтезе тетрафенилборнатрия. — «Изв. АН СССР, отд. хим. н.», 1955, № 1, с. 187—189.
8. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М., «Мир», 1972. 510 с.
9. Веллер А., Захарясс К. Образование гетероэксимеров в реакции рекомбинации радикалов. — «Изв. АН СССР, сер. физ.», 1973, т. 37, № 3, с. 610—614.

Поступила 3 августа 1974 г.