

3. Поспелов Д. А. Большие системы (ситуационное управление). М., «Знание», 1975. 64 с.
4. Поспелов Д. А., Пушкин В. Н. Мышление и автоматы. М., «Сов. радио», 1972. 224 с.
5. Вопросы кибернетики. Вып. 13. М., 1974. 247 с.
6. Вопросы кибернетики. Вып. 14. М., 1975. 196 с.
7. Minsky Marvin. Minsky's system theory.— «Theoretical Issues on Natural Language - Processing», Cambridge, Massachusetts, 1975, p. 104—116.

Поступила 9 декабря 1976 г.

УДК 535.37.541

Н. Н. РОЖИЦКИЙ, А. И. БЫХ, канд. техн. наук

**ЭЛЕКТРОХЕМИИЗЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЕГО РОЛЬ
В БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. Сообщение 3. ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ КОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХЕМИИЗЛУЧЕНИЯ**

В последнее время все большее внимание привлекает изучение явления, заключающегося в возникновении свечения при прохождении электрического тока через растворы-электролиты сложных органических молекул — электрохемилюминесценция [1]. В работе [2] была показана возможность проявления кооперативных эффектов в системах, обладающих электрохемилюминесценцией, применения подобных систем для моделирования некоторых процессов, происходящих в живых организмах, указывалось, что определенную роль в информационных процессах в самоорганизующихся системах может играть когерентное электрохемиизлучение (ЭХИ) и рассматривались его возможные источники в живых организмах. В настоящем сообщении анализируется возможность реализации источников когерентного стимулированного ЭХИ.

В появившихся в последнее время публикациях [3—6] рассмотрены некоторые теоретические вопросы реализации подобных устройств. Основные достоинства оптических квантовых генераторов с электрохимической накачкой (ЭХ ОКГ), как и хорошо известных лазеров на растворах молекул красителей [7], — возможность получения генерации в широком спектральном диапазоне, достигающаяся применением различных веществ — электроактивных соединений (ЭЛАС), плавная перестройка частоты генерации, создание высоких значений коэффициента усилителя при относительно малых уровнях накачки ввиду наличия у молекул ЭЛАС уширенных электронных уровней энергии. ЭХ ОКГ будут, по-видимому, и выгодно отличаться от жидкостных лазеров способом возбуждения — непосредственное преобразование энергии электролиза в световую (через промежуточную стадию химической энергии реагентов), в связи с чем возникает возможность получения более экономичных

устройств с гораздо меньшими пороговыми напряжениями и др. Несомненно преимущество ЭХ ОКГ и перед существующими полупроводниковыми лазерами — гораздо больший диапазон излучения и, по-видимому, более высокая когерентность излучения, достигаемая при использовании соответствующих дисперсионных элементов.

Как известно, реакции с переносом заряда, приводящие к образованию возбужденных молекул и возникновению излучения в электрофлюорной композиции, могут происходить двумя

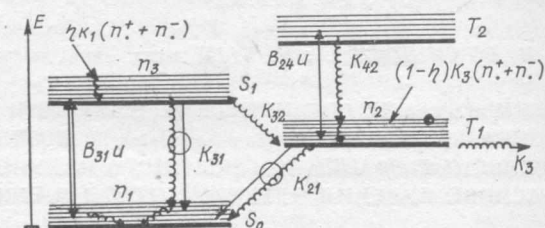
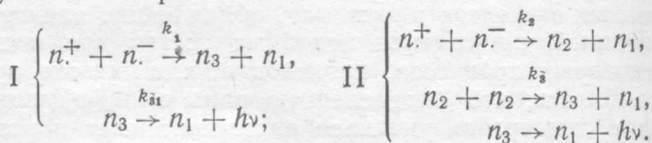


Диаграмма основных энергетических уровней молекул, ответственных за электрохемиизлучение.

путями — с образованием синглет- и триплет-возбужденных молекул активатора:



Здесь n^+ , n^- — числа катион- и анион-радикалов; n_i — числа молекул в различных энергетических состояниях (рисунок); k_1 , k_2 — константы скоростей процесса аннигиляции, сопровождающегося рождением синглет- и триплет-возбужденных молекул; k_3 — константа скорости реакции триплет-триплетной аннигиляции (ТТА); k_{31} характеризует процесс излучения. Образование n_2 в результате реакции (II) является более предпочтительным даже в случае энергодостаточных систем, в силу метастабильности триплетного состояния, а число рождаемых триплет- и синглет-возбужденных молекул определяется в соответствии с мультиплетностью данного состояния:

$$\frac{n_2}{n_3} = \frac{(2S+1)_T}{(2S+1)_S} = \frac{3}{1}. \quad (1)$$

Ввиду этого триплетное состояние молекул должно играть важную роль в процессах ЭХИ и, в частности, в процессах генерации излучения. Поэтому в настоящей работе рассмотрена возможность создания инверсной заселенности в электрохимических реакциях с учетом триплетного канала возбуждения. В мо-

лекулах красителей при возбуждении внешними источниками света заселение триплетного состояния молекул не происходит непосредственно, как в ЭХИ, а в результате процесса интеркомбинационной конверсии (константа скорости k_{32}). Заселение метастабильного состояния молекул приводит к возрастанию вероятности триплет-триплетного поглощения (ТТП) излучения с возбужденного синглетного уровня, что, в свою очередь, ухудшает энергетические и временные характеристики ОКГ на растворах красителей.

Влияние ТТП может быть существенно уменьшено введением в раствор химических реагентов, эффективно сбедняющих триплетное состояние молекул (тушители триплетов), либо применением коротких импульсов накачки с крутыми передними фронтами [7], что, однако, существенно ограничивает длительность генерации. Первый из этих путей, очевидно, неприменим в случае ЭХ ОКГ из-за существенного вклада, вносимого триплетными состояниями (процессом ТТА) в световой выход электрофторных композиций, если только не удастся подобрать эффективные системы, в которых в результате радикальных реакций преимущественно образуются синглет-возбужденные молекулы активатора. Реализация второго пути представляется более вероятной, поэтому соответствующие требования должны быть предъявлены к режиму возбуждения ЭХИ. Необходимо также отметить, что процесс ТТА до определенных уровней плотности энергии генерируемого ЭХ ОКГ излучения может конкурировать с процессом ТТП.

Для определения энергетических параметров ЭХ ОКГ рассмотрим следующую систему уравнений:

$$\frac{dm_3}{dt} = \eta k_1 n^- n^+ - (k_{31} + k_{32}) nm_3 - nIB_{31} (m_3 - e^{-\alpha} m_1) + k_2 m_2^2 n^2, \quad (a)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = (1 - \eta) k_3 n^- n^+ + k_{32} n m_3 - k_{21} nm_2 - k_2^2 n^2, \quad (б)$$

$$m_1 + m_2 + m_3 + \beta + \delta = 1, \quad \beta = \frac{n^-}{n}, \quad \delta = \frac{n^+}{n}, \quad (в) \quad (2)$$

$$G(\nu) = \frac{nh\nu}{\nu} B_{31} (m_3 - e^{-\alpha} m_1), \quad (г)$$

$$W(\nu) = Inh\nu B_{31} (m_3 - e^{-\alpha} m_1). \quad (д)$$

Уравнения (а) и (б) описывают населенность соответствующих электронных уровней энергии молекул, (в) указывает на сохранение полного числа частиц в композиции, (г) и (д) — суть выражения для коэффициента усиления и мощности генерации на частоте ν (12); k_{ij} — константы скоростей оптических и неоптических переходов между уровнями энергии молекул; $B_{31} \cdot I$ —

вероятность вынужденных переходов; u — плотность энергии генерации (см. рисунок); $m_i = \frac{n_i}{n}$ — нормированные населенности уровней; v — скорость света в среде.

В рамках данной модели не учитывается диффузионное движение частиц в композиции и ТТП. Концентрации анион- и катион-радикалов приняты малоизменяющимися за время генерации [5]. Поскольку времена основных процессов рождения и дезактивации возбужденных частиц малы, задача решается в стационарном приближении.

Генерация ЭХИ в электрофлорной композиции начнется, когда коэффициент усиления на частоте ν

$$G(\nu) = k_{\text{п}}, \quad (3)$$

где $k_{\text{п}}$ — коэффициент потерь в резонаторе ЭХ ОКГ;

$$k_{\text{п}} = L - \frac{1}{2l} \ln R, \quad R = R_1 R_2.$$

Здесь R_1, R_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора длиной l ; L — неактивные потери, не рассматриваемые в дальнейшем. С учетом (3) можно получить выражение для заселенности m_3 излучательного уровня S_1 и мощности генерации на частоте ν :

$$m_3'' = \frac{\Gamma}{A} - \frac{k_{32} + k_{21}A}{2k_2 n A^2} (\rho - 1), \quad (4)$$

$$W = h\nu \left\{ [\eta k_1 + (1 - \eta) k_3] n^+ n^- - n \left[\frac{(k_{21}A - k_{31})(k_{21}A + k_{32})(\rho - 1)}{2k_2 n A^2} + k_{31} \frac{\Gamma}{A} \right] \right\}, \quad (5)$$

где $\Gamma = 1 - \beta - \delta + \frac{k_{\text{п}}}{G_0} e^\alpha$; $G_0 = \frac{nh\nu}{v} B_{31}(\nu)$ — предельный коэффициент усиления на частоте ν ; $\alpha = \frac{h}{kT}(\nu_0 - \nu)$ — рассматривается случай равновесного распределения частиц по подуровням; ν_0 — частота 0—0 перехода;

$$A = e^\alpha + 1, \quad \rho = \sqrt{1 + \frac{4k_2 A n \Gamma k_{32} + A(1 - \eta) k_3 n^+ n^-}{(k_{21}A + k_{32})^2}};$$

m_3'' — второй корень квадратного уравнения для определения m_3 , выбранной из условия, согласно которому при отсутствии ТТА выражение для W должно совпадать с полученным ранее 5.

Как видно из (5), генерация в системе на частоте ν возможна в следующих случаях:

1. $k_{31} > k_{21}A$, тогда для получения генерируемого излучения необходимо, чтобы

$$[\eta k_1 + (1 - \eta) k_3] n^+ n^- + \frac{(k_{31} - k_{21}A)(k_{21}A + k_{32})(\rho - 1)}{2k_2A^2} > > n k_{31} \frac{\Gamma}{A}. \quad (6)$$

Член в правой части неравенства (6) описывает потери мощности из-за стоксового сдвига между частотами генерации и 0—0 перехода, люминесценции и безызлучательных переходов с синглет-возбужденного состояния на основной уровень, а также в резонаторе ЭХ ОКГ. При условии, что мощность генерации достаточно велика, можно, воспользовавшись положительностью m_3 (4), усилить неравенство (6). В результате получим

$$[\eta k_1 + (1 - \eta) k_3] n^+ n^- > k_{21} \Gamma n$$

или

$$[\eta k_1 + (1 - \eta) k_3] \beta \delta n > k_{21} \Gamma. \quad (7)$$

Неравенство (7) накладывает определенные ограничения (снизу) на произведение концентраций ион-радикалов в композиции (при условии, что константы k_1 , k_3 , k_{21} известны). Кроме того, из (7) видно, что для получения высоких уровней мощностей бимолекулярные константы реакций аннигиляции ион-радикалов, а также время триплетного состояния должны быть, по возможности, большими. При удовлетворении последнего условия, однако, возникает возможность ТТП генерируемого излучения, поэтому величина k_{21} должна быть также ограничена снизу.

2. $k_{31} < k_{21}A$. Это возможно, например, при больших интервалах между частотами 0—0 перехода и максимума генерации. Условие положительности W становится при этом более жестким:

$$[\eta k_1 + (1 - \eta) k_3] n^+ n^- > \left[\frac{(k_{21}A - k_{31})(k_{21}A + k_{32})(\rho - 1)}{2k_2nA^2} + k_{31} \frac{\Gamma}{A} \right] n. \quad (8)$$

Произведем оценки мощности генерации. Предельная мощность

$$W_0 = h\nu [\eta k_{1\text{пр}} + (1 - \eta) k_{3\text{пр}}] n_{\text{пр}}^+ n_{\text{пр}}^-.$$

Для генерации в зеленой области ($\nu = 20000 \text{ см}^{-1}$; $\eta = 0,25$; $1 - \eta = 0,75$; $k_1 \sim k_3 \sim 10^{10} \text{ л.Моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; $n_0^+ n_0^- = 10^{-6} \text{ (моль/л)}^2$)

$$W = 2,4 \cdot 10^6 \text{ вт.}$$

Реально достижимые уровни мощности ниже вследствие различных потерь, описываемых членом $k_{31} \frac{\Gamma}{A}$ в (5).

Пренебрежем вторым членом в (5) ввиду его очевидной малости по сравнению с $k_{31} \frac{\Gamma}{A}$. Тогда

$$W_p \cong n\nu \left[kn^+n^- - k_{31} \frac{\Gamma}{A} n \right], \quad (9)$$

где $k = \eta k_1 + (1 - \eta) k_3$. В случае, близком к реальному,

$$\Gamma = 1 - \beta - \delta + \frac{k_p}{G_0} e^\alpha \sim 3; \quad l = 1 \text{ см}; \quad R_1 = 0,5;$$

$$R_2 = 0,999; \quad A = e^\alpha + 1 \cong 10; \quad k_{31} \cong 10^8 \text{ сек}^{-1}.$$

При этом достаточно обеспечить высокие скорости рождения возбуждений в результате реакций аннигиляции, чтобы получить большие уровни мощности. Так, при превышении kn^+n^- члена, описывающего потери $k_{31} \frac{\Gamma}{A}$ всего лишь на 0,01%, можно ожидать $W \sim 20 \text{ кВт}$.

Произведем оценку КПД ЭХ ОКГ, который определим как

$$\varphi = \frac{E_p}{E_0}. \quad (10)$$

Здесь $E_p = W_p \tau_r$, $E_0 = P \tau_0$, $P = \bar{P}^- + \bar{P}^+$, $\bar{P}^+ = \bar{I} + U^+$.

Поскольку при оптимальных условиях возбуждения $\bar{P}^- > \bar{P}^+$, то

$$\varphi = \frac{W_p \tau_r}{P^- \tau_0} 100 \%. \quad (11)$$

В случае, близком к реальному, $\bar{P} \sim 1 \text{ Вт}$. При длительности импульса генерации $\tau_r = 10^{-6} \text{ сек}$ и $W_p = 2 \cdot 10^4 \text{ Вт}$, времени возбуждения $\tau_0 = 0,1 \text{ сек}$, $\varphi = 20 \%$.

Таким образом, приведенный в работе анализ позволяет считать возможным получение генерации в ЭХ ОКГ. Авторы считают, что наиболее перспективно осуществление маломощных ЭХ ОКГ, когда скорость процесса ТТП, пропорциональная $B_{24} u_r$, меньше скорости ТТА, что возможно при больших скоростях последнего процесса. Однако не исключено, что поиск оптимального режима возбуждения, а также эффективных электрофлорных композиций приведет к созданию более мощных ЭХ ОКГ.

Одним из наиболее реальных способов возбуждения ЭХ ОКГ, по-видимому, может быть совместное применение методов оптического и электрохимического возбуждений. При этом можно осуществить предпороговое (для генерации) возбуждение раствора ЭЛАС оптической накачкой, например, с помощью моноимпульсов N_2 -лазера, а затем, во время этого импульса, наложить электрохимическое возбуждение и попытаться зарегистрировать генерируемое электрофлорной композицией излучение, либо произвести эти операции в обратной последовательности.

Отметим, что при реализации ЭХ ОКГ необходимо учитывать возможные эффекты ассоциации частиц растворенных веществ [2, 5]. В подобных композициях наблюдается резкое увеличение интенсивности электрохемилюминесценции после достижения определенных концентраций компонент в электрофлорной композиции, при которых становится вероятным комплексобразование частиц ЭЛАС и электролита фона в области двойного электрического слоя, где наблюдается отличие ряда параметров композиции от их значений вдали от электродов.

Наблюдающиеся аномалии на концентрационных зависимостях интенсивности излучения [2, 5] могут быть объяснены изменением величин констант скоростей соответствующих процессов и характера этих процессов при появлении в растворе ассоциатов. В частности, происходит, очевидно, увеличение бимолекулярной константы скорости переноса электрона между реагентами за счет включения механизма «эстафетного» переноса электрона, проявление кооперативных эффектов при переносе энергии электронного возбуждения по связанным силам различной природы частицам ассоциата, что может привести к увеличению числа синглет-возбужденных молекул ЭЛАС — продуктов реакции ТТА, и ряд других процессов. Указанные особенности подчеркивают необходимость дифференцированного подхода к проблеме создания ЭХ ОКГ (из-за наличия в системе высоких концентраций ионных состояний веществ и эффектов двойного слоя) по сравнению с теорией генерации в лазерах на молекулах красителей.

Таким образом, показанная в работах [3—6] и настоящем сообщении возможность осуществления режима генерации в электрофлорных композициях при их электролизе позволяет считать вероятным создание подобных источников и их использование при моделировании ряда процессов в живых организмах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hercules D. M. Chemiluminescence resulting from electrochemically generated species.—«Science», 1964, v. 145, p. 808—809.
2. Рожидкий Н. Н., Худенский Ю. К., Бых А. И. Электрохемилюминесценция органических веществ и его роль в биологических процессах. *Сообщение 1*. Кооперативные явления в электрохемилюминесценции.— В кн.: Проблемы бионики. Вып. 16, Харьков, 1976, с. 84—91.
3. Худенский Ю. К., Рожидкий Н. Н., Бых А. И. Электрохемилюминесценция органических веществ и его роль в биологических процессах. *Сообщение 2*. Возможность моделирования некоторых процессов в сложных биологических системах с помощью электрохемилюминесценции.— В кн.: Проблемы бионики. Вып. 18, Харьков, 1977.
4. Keszthelyi C. P. Possible laser action in 9, 10 diphenylanthracene—thianthrene ECL system under optimized conditions using mixed heteropolar solvents.—«J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, p. 392—450.
5. Measures R. M. Prospects for developing a laser based on electrochemiluminescence.—«Appl. Opt.», 1974, v. 13, N 5, p. 1121—1133.
6. Measures R. M. Physical constraints associated with the development of a laser, based on electrochemiluminescence.—«Appl. Opt.», 1975, v. 14, N 4, p. 909—916.
7. О возможности создания стимулированного излучения в электрохемилюминесцентных системах.— В кн.: Сцинтилляторы и органические люминоформы. Вып. 3, Харьков, 1974, с. 134—138. Авт.: А. И. Бых, И. Ф. Огороднейчук, Н. Н. Рожидкий и др.
8. Рожидкий Н. Н., Худенский Ю. К., Бых А. И. Мицеллярные ассоциаты и их роль в электрохемилюминесценции органических соединений.—«Изв. АН СССР», сер. физ. 1975, т. 39, № 11, с. 2340—2345.
9. Томин В. И., Рубинов А. Н. Электрохемилюминесцирующие материалы как основа для создания лазеров нового типа.—«Изв. АН СССР», сер. физ., 1975, т. 39, № 11, с. 2346—2350.
10. Степанов Б. И., Рубинов А. Н. Лазеры на основе органических красителей.—«Усп. физ. наук», 1968, т. 95, с. 45—95.

Поступила 30 июня 1976 г.