УДК 541.138:535.379

ECL-PACKAGE – ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА МИКРОЭЛЕКТРОДАХ

СВИРЬ И.Б.

Предлагается пакет программ “ECL-PACKAGE” для численного моделирования электрогенерированной хемилюминесценции (ЭХЛ) на микроэлектродах разной конфигурации: микросфере, микродиске и микрополосках в канале. Математические программы написаны с использованием численных подходов и методов, позволяющих получать точные решения на границе раздела фаз – электрод/раствор.

В данной статье мы представляем новый оригинальный пакет математических программ для анализа ЭХЛ во время нестационарного импульсного электролиза на микроэлектродах различных геометрических форм:

– сферическом;

– микродисковом;

– микрополосках в канале

для основных кинетических реакций (1)-(4), приводящих к ЭХЛ:

$$A_g - e \rightarrow A^+, \qquad (1)$$

$$A_g + e \rightarrow A^-, \qquad (2)$$

$$A^+ + A^- \rightarrow {}^1A^* + A_g, \qquad (3)$$

$${}^1A^* \rightarrow \gamma_{ECL} + A_g. \qquad (4)$$

Здесь A_g – частица в основном состоянии; A^+ – катион-радикал; A^- – анион-радикал; ${}^1A^*$ – синглет-частица; γ_{ECL} – квант световой эмиссии ЭХЛ.

Из приведенной схемы видно, что процесс испускания света при электролизе обусловлен последовательностью разделенных во времени электролиза и пространстве электрохимической ячейки реакций: электрохимических (1) и (2); гомогенной бимолекулярной (3) и внутримолекулярной (4). Реакции (1) и (2) – это одноэлектродные процессы восстановления и окисления органического деполяризатора. Реакция (3) – химическая реакция, следующая за электродной и являющаяся быстрой реакцией, которая контролируется скоростью диффузионного или конвективного массопереноса реагентов в приэлектродную область (область протекания ЭХЛ реакций). Реакция (4) служит количественной характеристикой испускающих световых квантов и отвечает за формирование спектра ЭХЛ.

Качественной характеристикой ЭХЛ является интенсивность свечения, которая определяется уравнением [1]:

$$I_{ECL} = N_A \Phi_{ECL} k_f \int_V C^* dV,$$

где N_A – число Авогадро; Φ_{ECL} – эффективность ЭХЛ; k_f – константа скорости внутримолекулярной реакции (4); C^* – концентрация синглет-частиц; dV – элемент рассматриваемого объема V.

Основные методы и подходы

Основные результаты численного моделирования ЭХЛ на микроэлектродах разнообразных геометрических форм описаны авторами в ряде публикаций [1-10]. Данная работа является своего рода систематизацией всех программ, включенных в “ECL-PACKAGE”, и перечислением всех численных подходов и методов, которые применялись в процессе моделирования ЭХЛ на различных микроэлектродах. Основные транспортные диффузионные и конвективно-диффузионные уравнения представлены для всех микроэлектродных форм ниже. В пакет включена программа, использующая новый подход, предложенный Свирь и Головенко [7] для моделирования микродиска в сферических координатах.

В процессе численного решения одномерных и двумерных диффузионных и конвективно-диффузионных задач мы использовали следующие методы и подходы:

– для микросферы (одномерная задача) – трехслойная чисто неявная схема конечных разностей в сочетании с неравномерными сетками по пространственной координате (конформное отображение [11] и экспоненциально расширяющаяся сетка [12]) и времени [2,5], а также метод конечных элементов с неравномерной сеткой по пространственной координате;

– для микродиска в цилиндрических координатах (двухмерная задача) – метод переменных направлений в сочетании с трансформацией пространственных координат, предложенной Аматором [13];

– для микродиска в сферических координатах (двухмерная задача) – метод переменных направлений [7];

– для микрополосок в канале (двухмерная задача) - метод переменных направлений с неравномерными сетками по всем координатам (пространственным и времени) [9], а также с автоматически выбираемыми сетками по всем направлениям в зависимости от задаваемых физико-химических параметров и геометрии канала и микрополосок-электродов [14].

Основные уравнения массопереноса**:**

– микросфера

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right];$$

– микродиск

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right];$$

– микродиск (в сферических координатах)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 C}{\partial \Theta^2} + \frac{1}{r^2 tg\Theta}\frac{\partial C}{\partial \Theta}\right];$$

– микрополоски-электроды в канале

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right] - v_x\frac{\partial C}{\partial x},$$

где v_x – скорость потока в канале, определяемая уравнением [15]:

$$v_x = v_0\left(1 - \frac{(y-h)^2}{h^2}\right),$$

здесь v_0 – скорость потока посредине высоты канала; h – полувысота канала; C – концентрация; D – коэффициент диффузии.

Трансформации координат и конформные отображения

Сферический электрод

1. Конформное отображение

Преобразование, предложенное Аматором и Фоссетом [11], было использовано для отображения полубесконечной области в замкнутую область – отрезок [0,1]:

$$\Gamma = 1 - \frac{r_s}{r},$$

где r – пространственная координата; r_s – радиус сферы.

Мгновенная интенсивность ЭХЛ в новых координатах:

$$I_{ECL}(T) = N_A \cdot \Phi_{ECL} \cdot 4\pi \cdot r_s^3 \int_0^1 C^*(\Gamma, T)\frac{1}{(1-\Gamma)^4}d\Gamma.$$

2. Экспоненциально-расширяющаяся сетка

Была применена трансформация, предложенная Фельдбергом:

$$\xi = 1 - \exp\left(-\alpha\frac{r}{r_{max}}\right),$$

где α – коэффициент сжатия; $r_{max} = r_s + L$, $L = 6\cdot\sqrt{D\cdot T_e}$ – глубина диффузионного проникновения; T_e – длительность электролиза.

Интенсивность ЭХЛ в преобразованных координатах имеет вид:

$$I_{ECL}(T) = N_A \cdot \Phi_{ECL} \cdot 4\pi \cdot \frac{r_s^3}{\alpha^3}\int_{\xi_0}^1 C^*(\xi, T)\frac{\ln^2(1-\xi)}{(1-\xi)}d\xi.$$

Микродисковый электрод

Конформное отображение, предложенное Аматором и Фоссетом [13]:

$$R = \frac{\left(1-\Theta^2\right)^{1/2}}{\cos\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)}, \quad Z = \Theta\cdot tg\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right).$$

Авторами [8, 10] было предложено обратное преобразование:

$$\Gamma = \frac{2}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{2Z}{\sqrt{2+2\sqrt{Z^4+2Z^2+2R^2Z^2+1-2R^2+R^4}-2Z^2-2R^2}},$$

$$\Theta = \frac{1}{2}\sqrt{2+2\sqrt{Z^4+2Z^2+2R^2Z^2+1-2R^2+R^4}-2Z^2-2R^2}.$$

Мгновенная интенсивности ЭХЛ имеет вид:

$$I_{ECL}(T) = 4\pi\,\Phi_{ECL}\,N_A\,r_d^3\int_0^1\int_0^1 C^*(\Theta,\Gamma,T)\,R\,|detJ|\;d\Theta\,d\Gamma,$$

здесь $|detJ| = -\frac{\pi}{2}\frac{\Theta^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)\left(1-\Theta^2\right)}{\cos^3\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)\left(1-\Theta^2\right)^{1/2}}$ – якобиан преобразования; r_d – радиус диска.

Микродисковый электрод (сферические координаты)

Область моделирования:

$$r_s \le r \le r_{max} = r_s + 6\cdot\sqrt{D\,T_e};$$

$$0 \le \Theta \le \Theta_{max} = \frac{r_d + 6\cdot\sqrt{D\,T_e}}{r_s},$$

здесь r_d – радиус диска.

Мгновенная интенсивность определялась как

$$I_{ECL}(T) = 2\pi\,N_A\,\Phi_{ECL}\int_0^{\Theta_{max}}\int_{r_s}^{r_{max}} C^*(r,\Theta,T)\,r^2\sin\Theta\,dr\,d\Theta.$$

Микрополоски-электроды в канале (декартовы координаты)

1. Равномерная сетка с автоматическим выбором шага по пространственным координатам в зависимости от геометрических и физических параметров.

Область моделирования

Области численных решений по координатам *x* и *y* следующие:

$$1)\quad 0 \le y \le y_{max},\ y_{max} = \begin{cases} 5\sqrt{DT_e} & \text{если } 5\sqrt{DT_e} < 2h, \\ 2h & \text{если } 5\sqrt{DT_e} \ge 2h; \end{cases}$$

$$2)\quad -x_{up} - x_{e1} - \frac{x_{gap}}{2} \le x \le \frac{x_{gap}}{2} + x_{e2} + x_{down},$$

где x_{up} – протяжённость области перед первым электродом; x_{e1} – длина первого электрода-микрополоски; x_{gap} – длина щели между двумя электродами; x_{e2} – длина второго электрода-микрополоски; x_{down} – протяжённость области после второго электрода.

Основные используемые в процессе моделирования соотношения:

$$x_{up} = L = \begin{cases} \left|V_{max}T_e - \sqrt{DT_e}\right|, & \text{если} \left|V_{max}T_e - \sqrt{DT_e}\right| > 0{,}5x_e \\ 0{,}5x_e, & \text{если} \left|V_{max}T_e - \sqrt{DT_e}\right| \le 0{,}5x_e \end{cases};$$

$$x_{down} = V_{max}T_e + \sqrt{DT_e},$$

где $x_e = \max(x_{e1}, x_{e2})$;

$$V_{max} = \begin{cases} V_0, & \text{если } y_{max} \ge h \\ V_0\left[1 - \dfrac{(h - y_{max})^2}{h^2}\right] & \text{если } y_{max} < h \end{cases}.$$

3) Для ограничения размеров вычислительной области применялось неравенство

$$V_{max}T_e + \sqrt{DT_e} \le n\,x_e \quad (n = 10).$$

Длительность электролиза T_e определялась пользователем программ.

Мгновенную интенсивность ЭХЛ определяли как

$$I_{ECL}(t) = N_A \Phi_{ECL} w \int_0^{2h} \int_{-\infty}^{\infty} C^*(x, y, t)\,dx\,dy,$$

где w – ширина электродов-микрополосок.

2. Неравномерная сетка.

По координате x (прямое и обратное преобразования):

$$\varphi = \text{th}\left(\alpha \frac{x}{x_\alpha}\right),\quad x = \frac{x_\alpha}{\alpha}\,\text{arcth}\,\varphi,$$

здесь α – регулируемый коэффициент сжатия сетки, $x_\alpha = 2x_e + x_{gap}$ ($x_{e1} = x_{e2} = x_e$). Пасторе с соавторами [16] предложил использовать функцию гиперболического тангенса для расширения по оси x для задач потока в канале;

по координате y (прямое и обратное преобразования):

$$\psi = \ln\left(1 + \beta \frac{y}{y_{max}}\right),\quad y = \frac{y_{max}}{\beta}\left(e^{\psi} - 1\right);$$

по координате t (прямое и обратное преобразования):

$$\tau = \ln\left(1 + \gamma \frac{t}{T_e}\right),\quad t = \frac{T_e}{\gamma}\left(e^{\tau} - 1\right),$$

где β и γ – коэффициенты сжатия сетки, которые выбираются пользователем программ. Эти преобразования предложил Фельдберг [17].

Мгновенная интенсивность ЭХЛ в преобразованных координатах имеет вид:

$$I_{ECL}(\tau) = N_A \Phi_{ECL} w \frac{x_\alpha y_{max}}{\alpha\beta} \int_0^{\psi_{max}} \int_{-1}^{1} C^*(\varphi, \psi, \tau) \frac{e^{\psi}}{1 - \varphi^2}\,d\varphi\,d\psi.$$

Литература: 1. *Свирь И.Б.* // Радиоэлектроника и информатика. 1999. № 1. С. 17 - 21. **2.** *Svir I.B., Oleinick A.I. and Compton R.G.* // Радиоэлектроника и информатика. 2000. № 1. С. 28 - 32. **3.** *Свирь И.Б.* // Радиоэлектроника и информатика. 1999. №. 4. С. 15 - 17. **4**. *Свирь И.Б., Клименко А.В.* // Радиоэлектроника и информатика. 1999. № 2. С. 26 - 30. **5.** *Svir I. B., Oleinick A. I. and Compton R. G.* // Радиотехника. 2000, № 116. С. 114 – 120. **6.** *Svir I.B., Lawrence N., Compton R. G.* // АСУ и приборы автоматики. 2000. № 111. С. 60 - 66. **7.** *Svir I. B., Golovenko V. M.* // Electrochemistry Communications. 2000. Vol. 3, no. 1. P. 11 – 15. **8.** *Свирь И. Б.* // Радиоэлектроника и информатика. 2000. № 3. С. 37 – 42. **9.** *Свирь И. Б., Клименко А.В.* // АСУ и приборы автоматики. 2000. №112. С. 41 - 50. **10**. *Svir I. B., Oleinick A. I.* // Electroanal. Chem. 2001.Vol. 499/1. P. 30 – 38. **11**. Amatore C.A., Fosset B. // Anal. Chem. 1996, no.68. P. 4377. **12**. *Feldberg S.W. and Goldstein C.* // J. Electroanal. Chem. 1995. Vol. 397. P. 1. **13**. *Amatore C.A., Fossett B.* // J. Electroanal. Chem. 1992, no. 328. P. 21. **14.** *Svir I. B., A. V. Klimenko A. V. and Compton R. G.* // Радиоэлектроника и информатика. 2000. № 2. С. 28 – 33. **15.** *Levich G.* // Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962. **16.** *Pastore L., Magno F., Amatore C.A.* // J. Electroanal. Chem., 1991. Vol. 301. P.1. **17**. *Feldberg S.W.* // J. Electroanal. Chem., 1981. Vol.127. P.1.

Поступила в редколлегию 19.03.2001

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Стоян Ю.Г.

Свирь Ирина Борисовна, канд. физ.-мат. наук, заведующая лабораторией математического и компьютерного моделирования, докторант кафедры биомедицинской электроники ХТУРЭ. Научные интересы: численное моделирование электрохимических процессов. Адрес: Украина, 61166, Харьков, пр. Ленина, 14, тел. 40-93-64.