



МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КИНЕТИКИ В ЯЧЕЙКЕ С МИКРОСФЕРИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОДОМ

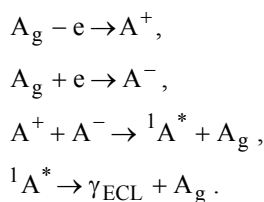
СВИРЬ И.Б.

Предлагается математическое численное моделирование электрохимических процессов с использованием неравномерной сетки для решения задачи диффузионного массопереноса в электрохемилюминесцентной ячейке с микросферическим электродом в условиях нестационарного биполярного импульсного электролиза.

1. Введение. Физико-химическая модель ЭХЛ

Электролиз растворов-электролитов сложных органических и металлоорганических соединений – электрохемилюминофоров – может сопровождаться эмиссией света из приэлектродной области, а именно электрохемилюминесценцией (ЭХЛ) [1-4]. Во многих случаях кванты ЭХЛ (γ_{ECL}) испускаются при излучательной дезактивации синглет-возбужденных молекул ($^1A^*$) электрохемилюминофора (A_g) – продуктов сильно экзотермических реакций переноса электрона между электрогенерированными частицами: анион- (A^-) и катион-радикалами (A^+).

Физико-химическую модель ЭХЛ можно представить в виде схемы реакций:



В данной работе мы рассмотрим диффузионную кинетику массопереноса в ЭХЛ ячейке с микросферическим электродом при биполярном импульсном нестационарном электролизе.

Микросфера в ЭХЛ ячейке электризуется биполярными импульсами напряжения с амплитудами, достаточными для образования восстановленных и окисленных форм органолуминофора. Данную модель электролиза можно разделить на две временные фазы (рис. 1): первая – анодная, когда к электроду приложен положительный импульс напряжения; вторая – катодная фаза, соответствует отрицательному импульсу.

2. Математическая модель

Анодная фаза ($A_g - e \rightarrow A^+$) - T_1 .

Диффузионный массоперенос описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 C^+}{\partial r^2} + \frac{2D_+}{r} \frac{\partial C^+}{\partial r} - \frac{C^+}{\tau_+}, \quad (1)$$

$$C^+ + C_g = C_0, \quad (2)$$

где N^+ и C_g – концентрации частиц A^+ и A_g ; D_+ – коэффициент диффузии катион-радикалов; C_0 – начальная концентрация люминофора; τ_+ – время жизни A^+ ,

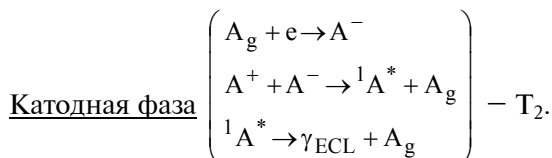
с начальными

$$t = 0 \quad r \geq r_0 \quad {}_1C^+(r, t) = 0 \quad (3)$$

и граничными условиями:

$$\begin{aligned} t > 0 \quad r = r_0 \quad {}_1C^+(r_0, t) &= C_0; \\ r \rightarrow \infty \quad {}_1C^+(\infty, t) &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь r_0 – радиус сферы; r – пространственная координата.



Катодная фаза характеризуется приведенными выше кинетическими уравнениями (2)-(4), а следовательно, соответствующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^+(r, t)}{\partial t} &= D_+ \frac{\partial^2 C^+(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2D_+}{r} \frac{\partial C^+(r, t)}{\partial r} - \\ &- k_{bi} C^+(r, t) C^-(r, t) - \frac{C^+(r, t)}{\tau_+}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C^-(r, t)}{\partial t} = D_- \frac{\partial^2 C^-(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2D_-}{r} \frac{\partial C^-(r, t)}{\partial r} -$$

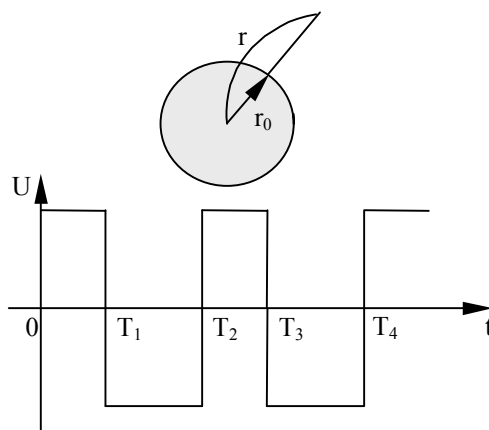


Рис. 1. Схема системы координат сферического электрода и биполярного импульсного возбуждения

$$-k_{bi}C^+(r,t)C^-(r,t) - \frac{C^-(r,t)}{\tau_-}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial C^*(r,t)}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 C^*(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2D_*}{r} \frac{\partial C^*(r,t)}{\partial r} + k_{bi}C^+(r,t)C^-(r,t) - \frac{C^*(r,t)}{\tau_*}, \quad (7)$$

$$C^+ + C^- + C^* + C_g = C_0, \quad (8)$$

где C^- и C^* - концентрации частиц A^- и ${}^1A^*$; D_- , D_* - коэффициенты диффузии A^- и ${}^1A^*$; τ_- и τ_* - время жизни частиц A^- и ${}^1A^*$; k_{bi} - константа скорости бимолекулярных взаимодействий

с начальными

$$t = T_1 \quad r \geq r_0 \quad \begin{aligned} {}_2C^+(r,t) &= {}_1C^+(r,t); \\ {}_2C^-(r,t) &= {}_2C^-(r,t) = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

и граничными условиями:

$$t > T_1 \quad r = r_0 \quad \begin{aligned} {}_2C^+(r_0,t) &= 0; \quad {}_2C^-(r_0,t) = C_0; \\ {}_2C^*(r_0,t) &= 0; \end{aligned} \\ r \rightarrow \infty \quad \begin{aligned} {}_2C^+(\infty,t) &\rightarrow 0; \quad {}_2C^-(\infty,t) \rightarrow 0; \\ {}_2C^*(\infty,t) &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Анодная фаза $\left(\begin{array}{l} A_g - e \rightarrow A^+ \\ A^+ + A^- \rightarrow {}^1A^* + A_g \\ {}^1A^* \rightarrow \gamma_{ECL} + A_g \end{array} \right) - T_3.$

Вторая анодная фаза отличается от первой кинетическими уравнениями, что влечет за собой изменение системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial C^+(r,t)}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 C^+(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2D_+}{r} \frac{\partial C^+(r,t)}{\partial r} - k_{bi}C^+(r,t)C^-(r,t) - \frac{C^+(r,t)}{\tau_+}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial C^-(r,t)}{\partial t} = D_- \frac{\partial^2 C^-(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2D_-}{r} \frac{\partial C^-(r,t)}{\partial r} - k_{bi}C^+(r,t)C^-(r,t) - \frac{C^-(r,t)}{\tau_-}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial C^*(r,t)}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 C^*(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2D_*}{r} \frac{\partial C^*(r,t)}{\partial r} + k_{bi}C^+(r,t)C^-(r,t) - \frac{C^*(r,t)}{\tau_*}, \quad (13)$$

$$C^+ + C^- + C^* + C_g = C_0, \quad (14)$$

с начальными

$$t = T_2 \quad r \geq r_0 \quad \begin{aligned} {}_3C^+(r,t) &= {}_2C^+(r,t); \\ {}_3C^-(r,t) &= {}_2C^-(r,t); \end{aligned} \quad (15)$$

$${}_3C^*(r,t) = {}_2C^*(r,t)$$

и граничными условиями:

$$t > T_2 \quad r = r_0 \quad \begin{aligned} {}_3C^+(r_0,t) &= C_0; \quad {}_3C^-(r_0,t) = 0; \\ {}_3C^*(r_0,t) &= 0; \end{aligned} \quad (16) \\ r \rightarrow \infty \quad \begin{aligned} {}_3C^+(\infty,t) &\rightarrow 0; \quad {}_3C^-(\infty,t) \rightarrow 0; \\ {}_3C^*(\infty,t) &\rightarrow 0. \end{aligned}$$

Следующая катодная фаза (T_4) описывается теми же уравнениями, что и предыдущая анодная фаза (T_3), но с другими начальными и граничными условиями, которые обусловлены разнополярными импульсами возбуждения данного периодического процесса и т.д.

Для получения более точных результатов в данной задаче нами использовалась неравномерная сетка, которая была получена путем применения конформного отображения, предложенного Аматором и Фоссетом [5,6] для задач одномерной диффузии в замкнутом пространстве

$$\Gamma = 1 - \frac{r_0}{r}. \quad (17)$$

Произведем необходимые нормировки уравнений, после чего математическая модель примет следующий вид:

анодная фаза

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = \gamma^2 \frac{\partial^2 C^+}{\partial \Gamma^2} - C^+, \quad (18)$$

$$C_g + C^+ = 1, \quad (19)$$

где

$$\gamma^2 = \frac{(1-\Gamma)^2}{r_0}, \quad (20)$$

с начальными и граничными условиями:

$$t = 0 \quad \Gamma \geq 0 \quad {}_1C^+(\Gamma,t) = 0, \quad (21)$$

$$t > 0 \quad \begin{aligned} \Gamma = 0 \quad {}_1C^+(0,t) &= 1; \\ \Gamma \rightarrow 1 \quad {}_1C^+(1,t) &\rightarrow 0, \end{aligned} \quad (22)$$

катодная фаза

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = \gamma^2 \frac{\partial^2 C^+}{\partial \Gamma^2} - C^+C^- - C^+K_+, \quad (23)$$

$$\frac{\partial C^-}{\partial t} = \frac{D^-}{D^+} \gamma^2 \frac{\partial^2 C^-}{\partial \Gamma^2} - C^+C^- - C^-K_-, \quad (24)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{D^*}{D^+} \gamma^2 \frac{\partial^2 C^*}{\partial \Gamma^2} - C^+C^- - C^*K_*, \quad (25)$$

$$C_g + C^+ + C^- + C^* = 1, \quad (26)$$

где $K_+ = \frac{1}{\tau^+ k_{bi} C_0}$, $K_- = \frac{1}{\tau^- k_{bi} C_0}$, $K_* = \frac{1}{\tau^* k_{bi} C_0}$,

с начальными и граничными условиями:

$$t = T_1 \quad \Gamma \geq 0 \quad {}_2C^+(\Gamma, t) = {}_1C^+(\Gamma, t);$$

$${}_2C^-(\Gamma, t) = {}_2C^-(\Gamma, t) = 0, \quad (27)$$

$$t > T_1 \quad \Gamma = 0 \quad {}_2C^+(0, t) = 0; \quad {}_2C^-(0, t) = 1;$$

$${}_2C^*(0, t) = 0;$$

$$\Gamma \rightarrow 1 \quad {}_2C^+(1, t) \rightarrow 0; \quad {}_2C^-(1, t) \rightarrow 0;$$

$${}_2C^*(1, t) \rightarrow 0. \quad (28)$$

Решение теперь ищется в области $\Gamma \in [0; 1]$, $t \in [0; T_n]$.

3. Численное моделирование

Для численного решения применялась схема Кранка-Николсона [7].

Конечно-разностное представление уравнения (18) имеет вид:

$$\frac{C_j^{+(n+1)} - C_j^{+(n)}}{\Delta t} = \gamma^2 \left[\frac{C_{j-1}^{+(n+1)} - 2C_j^{+(n+1)} + C_{j+1}^{+(n+1)}}{2\Delta\Gamma^2} + \frac{C_{j-1}^{+(n)} - 2C_j^{+(n)} + C_{j+1}^{+(n)}}{2\Delta\Gamma^2} \right] - \frac{C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}}{2}.$$

Проведя преобразования, получим:

$$\bar{C}_{j-1}^{+(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} \right) + \bar{C}_j^{+(n+1)} \left(1 + \gamma^2 S + \frac{\Delta t}{2} \right) + \bar{C}_{j+1}^{+(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} \right) =$$

$$= \bar{C}_{j-1}^{+(n)} \left(\gamma^2 \frac{S}{2} \right) + \bar{C}_j^{+(n)} \left(1 - \gamma^2 S - \frac{\Delta t}{2} \right) + \bar{C}_{j+1}^{+(n)} \left(\gamma^2 \frac{S}{2} \right), \quad (29)$$

где

$$S = \frac{\Delta t}{\Delta\Gamma^2}. \quad (30)$$

Далее уравнение (29) решается с использованием алгоритма Томаса [7].

Получив концентрации $C_j^{+(n+1)}$, $j = \overline{1, NG}$, вычислим:

$$C_g^{(n+1)} = 1 - C_j^{+(n+1)}, \quad j = \overline{1, NG}.$$

Дискретизированные уравнения (23) и (24) будут выглядеть следующим образом:

$$\frac{C_j^{+(n+1)} - C_j^{+(n)}}{\Delta t} = \gamma^2 \frac{C_{j-1}^{+(n+1)} - 2C_j^{+(n+1)} + C_{j+1}^{+(n+1)}}{2\Delta\Gamma^2} +$$

$$+ \gamma^2 \frac{C_{j-1}^{+(n)} - 2C_j^{+(n)} + C_{j+1}^{+(n)}}{2\Delta\Gamma^2} - \frac{1}{4} (C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}) *$$

$$* \frac{1}{4} (C_j^{-(n+1)} + C_j^{-(n)}) - K_+ \frac{C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}}{2},$$

$$\frac{C_j^{-(n+1)} - C_j^{-(n)}}{\Delta t} = \frac{D^-}{D^+} \gamma^2 \frac{C_{j-1}^{-(n+1)} - 2C_j^{-(n+1)} + C_{j+1}^{-(n+1)}}{2\Delta\Gamma^2} +$$

$$+ \frac{D^-}{D^+} \gamma^2 \frac{C_{j-1}^{-(n)} - 2C_j^{-(n)} + C_{j+1}^{-(n)}}{2\Delta\Gamma^2} - \frac{1}{4} (C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}) *$$

$$* \frac{1}{4} (C_j^{-(n+1)} + C_j^{-(n)}) - K_- \frac{C_j^{-(n+1)} + C_j^{-(n)}}{2}. \quad (31)$$

Сформированная из (31) нелинейная система 2NG переменных имеет вид:

$$C_{j-1}^{+(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} \right) + C_j^{+(n+1)} \left(1 + \gamma^2 S + \frac{\Delta t}{4} (C_j^{-(n+1)} + C_j^{-(n)}) + \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta t K_+}{2} \right) + C_{j+1}^{+(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} \right) = C_{j-1}^{+(n)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} \right) +$$

$$+ C_j^{+(n)} \left(1 + \gamma^2 S + \frac{\Delta t}{4} (C_j^{-(n+1)} + C_j^{-(n)}) + \frac{\Delta t K_+}{2} \right) +$$

$$+ C_{j+1}^{+(n)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} \right), \quad j = \overline{1, NG}$$

$$C_{j-1}^{-(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} S_m \right) + C_j^{-(n+1)} \left(1 + \gamma^2 S S_m + \frac{\Delta t}{4} (C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}) + \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta t K_-}{2} \right) + C_{j+1}^{-(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} S_m \right) = C_{j-1}^{-(n)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} S_m \right) +$$

$$+ C_j^{-(n)} \left(1 + \gamma^2 S S_m + \frac{\Delta t}{4} (C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}) + \frac{\Delta t K_-}{2} \right) +$$

$$+ C_{j+1}^{-(n)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} S_m \right), \quad j = \overline{1, NG}, \quad (32)$$

где $S_m = \frac{D^-}{D^+}$.

Система (32) решается методом Ньютона. Начальным приближением на каждом следующем временном шаге являются значения $C^+(\Gamma, t)$, $C^-(\Gamma, t)$ на предыдущем слое.

Разностное уравнение (25) примет вид:

$$\frac{C_j^{*(n+1)} - C_j^{*(n)}}{\Delta t} = \frac{D^*}{D^+} \gamma^2 \left(\frac{C_{j-1}^{*(n+1)} - 2C_j^{*(n+1)} + C_{j+1}^{*(n+1)}}{2\Delta\Gamma^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{C_{j-1}^{*(n)} - 2C_j^{*(n)} + C_{j+1}^{*(n)}}{2\Delta\Gamma^2} \right) + \frac{1}{4} (C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}) *$$

$$* (C_j^{-(n+1)} + C_j^{-(n)}) - K_* \frac{C_j^{*(n+1)} + C_j^{*(n)}}{2}. \quad (33)$$

Получаем систему, решение которой дает нам необходимые концентрации:

$$\bar{C}_{j-1}^{*(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} S_s \right) + \bar{C}_j^{*(n+1)} \left(1 + \gamma^2 S S_s + \frac{\Delta t K_*}{2} \right) + \bar{C}_{j+1}^{*(n+1)} \left(-\gamma^2 \frac{S}{2} S_s \right) =$$

$$= \bar{C}_{j-1}^{*(n)} \left(\gamma^2 \frac{S}{2} S_s \right) + \bar{C}_j^{*(n)} \left(1 - \gamma^2 S S_s - \frac{\Delta t K_*}{2} \right) + \bar{C}_{j+1}^{*(n)} \left(\gamma^2 \frac{S}{2} S_s \right) +$$

$$+ \frac{\Delta t}{4} (C_j^{+(n+1)} + C_j^{+(n)}) (C_j^{-(n+1)} + C_j^{-(n)}), \quad j = \overline{1, NG}, \quad (34)$$

где $S_s = \frac{D^*}{D^+}$, и которая решается алгоритмом Томаса.

4. Результаты и выводы

В результате вычислений получены численные значения концентраций для всех частиц, участвующих в образовании эмиттеров ЭХЛ, а также значения токов и интенсивности ЭХЛ.

Ток электролиза рассчитывали из следующего уравнения:

$$i = FD 4\pi r_0^2 \left(\left. \frac{\partial C^-}{\partial r} \right|_{r=r_0} - \left. \frac{\partial C^+}{\partial r} \right|_{r=r_0} \right), \quad (35)$$

а мгновенную интенсивность ЭХЛ находили как [8,9]

$$I_{ECL} = \Phi_{ECL} \cdot 4\pi \int_{r_0}^{\infty} C^*(r, t) r^2 dr,$$

где Φ_{ECL} — эффективность ЭХЛ.

Написанная программа дает возможность моделировать распределение концентраций всех частиц, участвующих в процессе образования эмиттеров ЭХЛ (рис.2), токов (рис.3) и интенсивности ЭХЛ (рис.4) в зависимости от задаваемых физико-химических (коэффициентов диффузии, скоростей бимолекулярных реакций, начальной концентрации и т.п.) и временных параметров (времени жизни частиц, длительностей периодов и их количества), а также от геометрических размеров электрода (радиуса сферы).

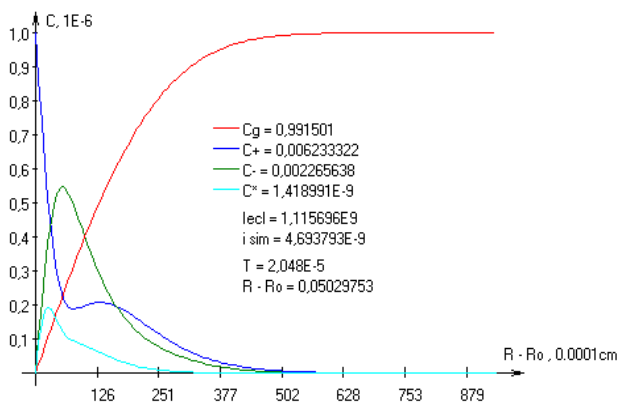


Рис. 2. График вычисленных значений концентраций при радиусе сферы $r_0 = 0,001$ см

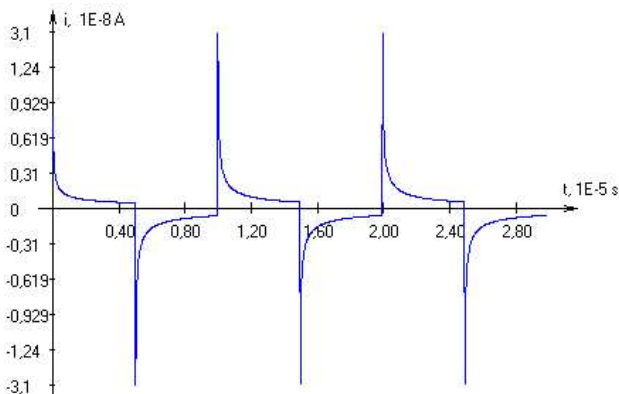


Рис. 3. График вычисленных значений тока при радиусе сферы $r_0 = 0,001$ см

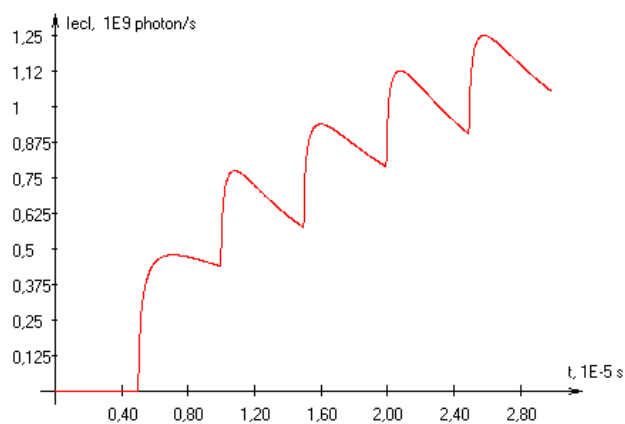


Рис. 4. График вычисленных значений мгновенной интенсивности при радиусе сферы $r_0 = 0,001$ см

Реализация численного решения с использованием конформного отображения (Γ) позволила получить более точные решения поставленной задачи, а также увеличить область допустимых решений при значительном уменьшении радиуса микросферы в сравнении с ранее описанным моделированием [10].

Литература: 1. Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожницкий Н.Н. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. 1979. № 2. 135с. 2. Бых А.И., Рожницкий Н.Н. Электрохемилюминесценция органолюминофоров/ Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1983. Т.47, №7. С.1360. 3. Бых А.И., Рожницкий Н.Н. Электрохемилюминесценция и ее научно-техническое применение/ Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1987. Т. 51, №3. С.584. 4. Faulkner L.R., Bard A.J. In: Electroanalytical Chem. #10/ Ed. A.J. Bard. N.-Y.: Marcel Dekker. 1977. P.1-95. 5. Amatore C.A., Fosset B. / Anal. Chem. 1996. Vol.68. P. 4377. 6. Amatore C.A., Fosset B. / J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 328. P. 21. 7. C.A.J. Fletcher Computational Techniques for Fluid Dynamics / Springer. Berlin. 1991. Vol. 1. P. 552. 8. Бых А.И., Головенко В.М., Рожницкий Н.Н. Транспорт вещества в электрохемилюминесцирующих растворах. Энергонедостаточные ЭХЛ-реакции в условиях одномерной диффузии в ячейке с неподвижными электродами/ Электрохимия. 1987. Т.27. Вып.8. С.1069. 9. Бых А.И., Свирь И.Б. Моделирование кинетики массопереноса в ЭХЛ-элементе/ Электромагнитные волны и электронные системы. М.: 1998. №4. С. 32. 10. Свирь И.Б., Клименко А.В. Компьютерное моделирование диффузионных электрохемилюминесцентных процессов при биполярном импульсном электролизе / Радиоэлектроника и информатика. 1999. № 2. С. 26-30.

Поступила в редколлегию 12.12.99

Рецензент: д-р техн. наук Гиль Н.И.

Свирь Ирина Борисовна, канд. физ.-мат. наук, докторант кафедры биомедицинской электроники ХТУРЭ, зав. лабораторией математического и компьютерного моделирования. Научные интересы: численное моделирование электрохимических процессов. Адрес: Украина, 61166, Харьков, пр. Ленина, 14, тел. 69-66-44, e-mail: svir@kture.kharkov.ua.