



ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕРАВНОМЕРНОЙ СЕТКИ

СВИРЬ И. Б., КЛИМЕНКО А. В., СЛИПЧЕНКО А. Н.

Представляется численное решение диффузионной электрогенерированной хемилюминесцентной задачи чисто неявными двух- и трехслойными методами конечных разностей с использованием экспоненциально расширяющейся сетки. Описывается модификация обобщенного алгоритма Томаса для решения пятидиагональных систем линейных уравнений. Результатом проведенных теоретических исследований является компьютерная математическая программа, позволяющая моделировать ЭХЛ процессы в условиях нестационарного биполярного импульсного электролиза для предсказания и объяснения экспериментальных данных.

1. Физико-химическая модель

Электролиз растворов-электролитов сложных органических и металлоорганических соединений – электрохемилюминофоров – может сопровождаться эмиссией света из приэлектродной области, а именно электрохемилюминесценцией (ЭХЛ) [1-5]. Во многих случаях кванты ЭХЛ (ϵ_{ECL}) испускаются при излучательной дезактивации синглет-возбужденных молекул ($^1A^*$) органолюминофора (A_g) – продуктов сильноэкзотермических реакций переноса электрона (РПЭ) между электрогенерированными частицами: анион- (A^-) и катион-радикалами (A^+).

Рассмотрим решение задачи полубесконечной линейной диффузии при биполярном импульсном возбуждении с паузами между положительными и отрицательными импульсами. Данная публикация является дальнейшим развитием идей численного моделирования, опубликованных в наших предшествующих статьях [6-8]. Результаты проведенного численного моделирования с неравномерной сеткой мы сравнивали с результатами наших исследований данной задачи с равномерной сеткой [8].

Рабочий электрод в ЭХЛ ячейке электризуется биполярными импульсами напряжения с амплитудами, достаточными для образования восстановленных и окисленных форм органолюминофора. Данную модель процессов электролиза можно разделить на три временные фазы: анодную, когда к электроду приложен положительный импульс напряжения; паузу и катодную фазу (рис.1).

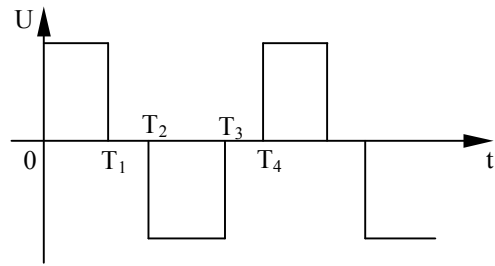


Рис. 1. Схема биполярного импульсного возбуждения с паузами между импульсами (длительность периода $T_p = T_4$, т.е. период состоит из анодной фазы, двух пауз и катодной фазы)

2. Математические модели

Математические модели, соответствующие выделенным временным фазам электролиза, представляют собой модифицированные уравнения 2-го закона Фика для полубесконечной линейной диффузии.

Первая анодная фаза: $A_g \xrightarrow{k_{het}^a} A^+ + e$

характеризуется кинетическим уравнением образования катион-радикалов (A^+) в прямой электродной реакции.

Во время анодной фазы длительностью T_1 диффузионный массоперенос катион-радикалов (A^+) и частиц исходного вещества – органолюминофора (A_g) описывается уравнениями:

$$\frac{\partial c^+(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c^+(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$c^+(x,t) + c_g(x,t) = c_0, \quad (2)$$

где c^+ и c_g – концентрации частиц A^+ и A_g соответственно; D – коэффициент диффузии (коэффициенты диффузии всех частиц, присутствующих в растворе, одинаковы); c_0 – начальная концентрация люминофора A_g . Уравнение (2) характеризует закон сохранения массы, а также наличие в растворе только двух частиц в течение анодной фазы.

Начальные и граничные условия:

$$t = 0; \quad x \geq 0: \quad c_g = c_0; \quad c^+ = 0, \quad (3)$$

$$0 < t \leq T_1; \quad x = 0: \quad D \frac{\partial c_g(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_{het}^a c_g(x,t) \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

$$x \rightarrow \infty: \quad c_g(x,t) \rightarrow c_0; \quad c^+(x,t) \rightarrow 0, \quad (5)$$

здесь k_{het}^a – константа скорости гетерогенного взаимодействия во время анодной фазы.

Первая пауза: $A^+ + e \xrightarrow{k_{het}^b} A_g$

характеризуется обратной электродной реакцией с переходом катион-радикалов в исходное состояние.

Паузу между двумя поляризующими импульсами вводят для создания оптимальных распределений концентраций частиц в электрохимической ячейке, что позволяет учесть в расчетах конечное время переформирования емкости двойного электрического слоя (ДЭС) на границе рабочий электрод-раствор. При этом зона ЭХЛ реакций отодвигается от рабочего электрода, что обычно приводит к повышению интенсивности свечения [1]. Поведение частиц во время паузы можно описать уравнениями (1) и (2) из анодной фазы.

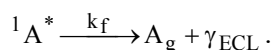
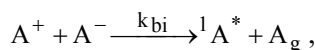
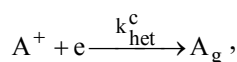
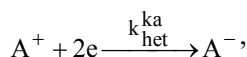
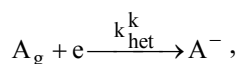
Граничные условия:

$$T_1 < t \leq T_2, x = 0: D \frac{\partial c^+(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_{\text{het}}^b c^+(x, t) \Big|_{x=0}, \quad (6)$$

$$x \rightarrow \infty: c_g(x, t) \rightarrow c_0; c^+(x, t) \rightarrow 0, \quad (7)$$

где k_{het}^b – константа скорости гетерогенных взаимодействий во время паузы.

Катодная фаза характеризуется следующей схемой реакций:



Во время катодной фазы диффузионный массоперенос частиц, присутствующих в растворе, описывается уравнениями:

$$\frac{\partial c^+(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c^+(x, t)}{\partial x^2} - k_{\text{bi}} c^+(x, t) \cdot c^-(x, t), \quad (8)$$

$$\frac{\partial c^-(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c^-(x, t)}{\partial x^2} - k_{\text{bi}} c^+(x, t) \cdot c^-(x, t), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^*(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c^*(x, t)}{\partial x^2} - \phi k_f c^*(x, t) + \\ + k_{\text{bi}} c^+(x, t) \cdot c^-(x, t), \end{aligned} \quad (10)$$

$$c^+(x, t) + c^-(x, t) + c_g(x, t) + c^*(x, t) = c_0. \quad (11)$$

Здесь c^- и c^* – концентрации частиц A^- и ${}^1A^*$; k_{bi} – константа скорости бимолекулярных взаимодействий; k_f – константа скорости первого порядка излучательной дезактивации эмиттера; ϕ – квантовый выход флуоресценции органолюминофора [5,9].

Граничные условия:

$$t > T_2; x \geq 0: D_- \frac{\partial c^-(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -k_{\text{het}}^k c_g(x, t) \Big|_{x=0} - k_{\text{het}}^{ka} c^+(x, t) \Big|_{x=0}, \quad (12)$$

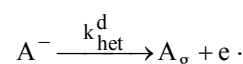
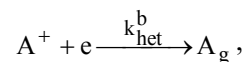
$$D_+ \frac{\partial c^+(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_{\text{het}}^c c^+(x, t) \Big|_{x=0}, \quad (13)$$

$$c^*(x, t) \Big|_{x=0} = 0 \quad (\text{для всех фаз электролиза}), \quad (14)$$

$$x \rightarrow \infty: c^-(x, t) \rightarrow 0; c^*(x, t) \rightarrow 0, \quad (15)$$

где k_{het}^k и k_{het}^{ka} – константы скоростей гетерогенных реакций во время катодной фазы.

Вторая и последующие паузы характеризуются следующими кинетическими уравнениями:



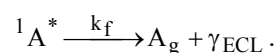
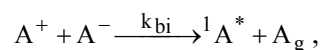
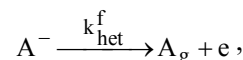
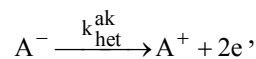
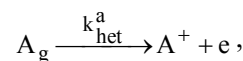
Во время второй и последующих пауз диффузионный массоперенос частиц, присутствующих в растворе, описывается уравнениями (8)-(11) с граничными условиями:

$$nT_p + T_1 < t \leq nT_p + T_2 \quad \text{или} \quad nT_p + T_3 < t \leq (n+1)T_p,$$

$$x = 0: D \frac{\partial c^+(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_{\text{het}}^b c^+(x, t) \Big|_{x=0}, \quad (16)$$

$$D \frac{\partial c^-(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_{\text{het}}^d c^-(x, t) \Big|_{x=0}. \quad (17)$$

Вторая и последующие анодные фазы характеризуются следующей схемой реакций:



Процесс массопереноса во второй и последующих анодных фазах описывается системой уравнений (8)-(11) со следующими граничными условиями:

$$nT_p < t \leq nT_p + T_1,$$

$$D \frac{\partial c^+(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -k_{\text{het}}^a c_g(x,t) \Big|_{x=0} - k_{\text{het}}^{\text{ak}} c^-(x,t) \Big|_{x=0}, \quad (18)$$

$$D \frac{\partial c^-(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_{\text{het}}^f c^-(x,t) \Big|_{x=0}. \quad (19)$$

Фарадеевский ток вычислялся как

$$i_F(t) = -nFS_w \left(D_+ \frac{\partial c^+}{\partial x} \Big|_{x=0} - D_- \frac{\partial c^-}{\partial x} \Big|_{x=0} \right), \quad (20)$$

где F – константа Фарадея; n – количество перенесенных электронов; S_w – площадь рабочего электрода.

Мгновенная интенсивность ЭХЛ рассчитывалась по уравнению [9]:

$$I_{\text{ECL}}(t) = \Phi_{\text{ECL}} \cdot S_w \int_0^{\infty} c^*(x,t) dx, \quad (21)$$

здесь Φ_{ECL} – эффективность ЭХЛ [1]; концентрация $c^*(x,t)$ определялась в процессе решения уравнения (10).

3. Неравномерная сетка

3.1. Преобразование координат

Введём нормированные концентрации всех частиц, присутствующих в растворе:

$$C^+ = \frac{c^+}{c_0}; \quad C^- = \frac{c^-}{c_0}; \quad C^* = \frac{c^*}{c_0}; \quad C_g = \frac{c_g}{c_0}.$$

Для получения более точного численного решения вблизи электрода (в зоне наибольших значений градиентов концентраций) было применено преобразование, предложенное Фельдбергом [10], по координате x вида:

$$\xi = \ln \left(1 + \alpha \frac{x}{x_{\text{max}}} \right),$$

где α – параметр, регулирующий скорость расширения сетки; $x = \frac{x_{\text{max}}}{\alpha} (e^\xi - 1)$; $T = \frac{t}{T_p}$.

Теперь первая и вторая производные имеют вид:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \xi} \frac{d\xi}{dx} = \frac{\alpha}{x_{\text{max}}} e^{-\xi} \frac{\partial C}{\partial \xi}; \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \left(\frac{d\xi}{dx} \right)^2 + \frac{\partial C}{\partial \xi} \frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{\alpha^2}{x_{\text{max}}^2} e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} - \frac{\partial C}{\partial \xi} \right). \quad (23)$$

3.2. Математическая модель в преобразованных координатах

Математическая модель в преобразованных координатах выглядит следующим образом:

первая анодная фаза – основные уравнения:

$$\frac{\partial C^+}{\partial T} = d \cdot e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 C^+}{\partial \xi^2} - \frac{\partial C^+}{\partial \xi} \right), \quad (24)$$

$$C^+ + C_g = 1; \quad (25)$$

где $d = \frac{D \cdot T_p \cdot \alpha^2}{x_{\text{max}}^2}$.

Граничные условия:

$$\frac{D \cdot \alpha}{x_{\text{max}}} \frac{\partial C_g}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = k_{\text{het}}^a C_g \Big|_{\xi=0}. \quad (26)$$

Первая пауза – основные уравнения те же (24), (25) с граничными условиями:

$$\frac{D \cdot \alpha}{x_{\text{max}}} \frac{\partial C^+}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = k_{\text{het}}^b C^+ \Big|_{\xi=0}. \quad (27)$$

Первая катодная фаза – основные уравнения теперь выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial C^+}{\partial T} = d \cdot e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 C^+}{\partial \xi^2} - \frac{\partial C^+}{\partial \xi} \right) - k_1 C^+ C^-, \quad (28)$$

$$\frac{\partial C^-}{\partial T} = d \cdot e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 C^-}{\partial \xi^2} - \frac{\partial C^-}{\partial \xi} \right) - k_1 C^+ C^-, \quad (29)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} = d \cdot e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 C^*}{\partial \xi^2} - \frac{\partial C^*}{\partial \xi} \right) + k_1 C^+ C^- - k_2 C^*, \quad (30)$$

$$C^+ + C^- + C^* + C_g = 1, \quad (31)$$

где $k_1 = k_{bi} \cdot C_0 \cdot T_p$; $k_2 = \phi \cdot k_f \cdot T_p$.

Граничные условия:

$$\frac{D \cdot \alpha}{x_{\text{max}}} \frac{\partial C^-}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = -k_{\text{het}}^k C_g \Big|_{\xi=0} - k_{\text{het}}^{\text{ka}} C^+ \Big|_{\xi=0}; \quad (32)$$

$$\frac{D \cdot \alpha}{x_{\text{max}}} \frac{\partial C^+}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = k_{\text{het}}^c C^+ \Big|_{\xi=0}. \quad (33)$$

Вторая и последующие паузы – основные уравнения те же (24), (25) с граничными условиями:

$$\frac{D \cdot \alpha}{x_{\text{max}}} \frac{\partial C^+}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = k_{\text{het}}^b C^+ \Big|_{\xi=0}; \quad (34)$$

$$\frac{D \cdot \alpha}{x_{\text{max}}} \frac{\partial C^-}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = k_{\text{het}}^d C^- \Big|_{\xi=0}. \quad (35)$$

Вторая и последующие анодные фазы – основные уравнения (28)–(31) с граничными условиями:

$$\frac{D \cdot \alpha}{x_{\text{max}}} \frac{\partial C^+}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = -k_{\text{het}}^a C_g \Big|_{\xi=0} - k_{\text{het}}^{\text{ak}} C^- \Big|_{\xi=0}; \quad (36)$$

$$x_i = f_i' - d_i' \cdot x_{i+1} - e_i' \cdot x_{i+2}; \quad i = N-2, N-3, \dots, 1 \quad (43)$$

5. Результаты и выводы

Рис. 2 и 3 представляют собой графики вычисленных значений интенсивности ЭХЛ и токов с использованием равномерной [8] и неравномерной сетки по координате x .

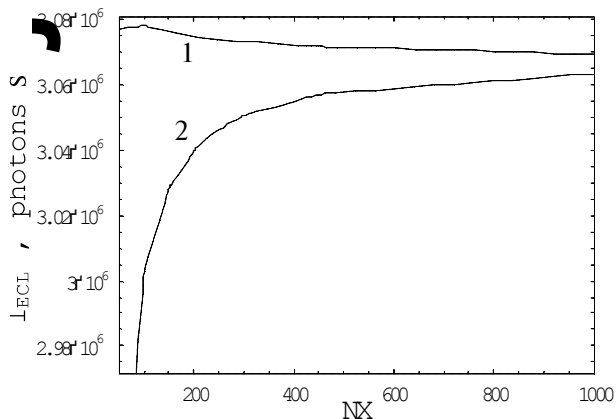


Рис. 2. Вычисленные значения интенсивности ЭХЛ с использованием: 1 – неравномерной сетки по координате x ($\alpha = 2$); 2 – равномерной сетки x [8]

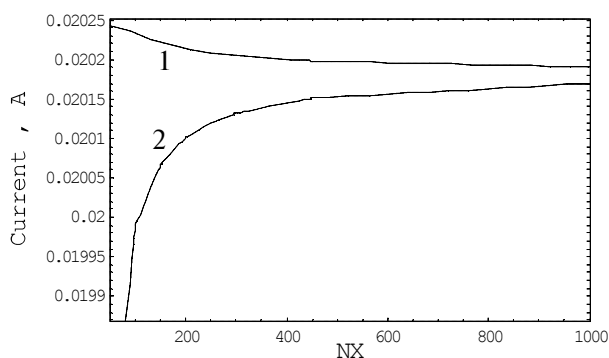


Рис. 3. Вычисленные значения токов с использованием: 1 – неравномерной сетки по координате x ($\alpha = 2$); 2 – равномерной сетки x [8]

С увеличением сетки по x обе кривые – равномерная и неравномерная сетка – стремятся к своему предельному значению. Однако, как видно из рис. 2 и 3, значения токов и интенсивностей свечения ЭХЛ, полученные с использованием неравномерной сетки, имеют гораздо большую скорость сходимости к предельному значению (после 5 периодов), чем подобное моделирование с использованием равномерной сетки. В процессе численного моделирования мы исследовали величину регулируе-

мого параметра сжатия α и нашли, что $\alpha = 2$ является оптимальным для данной задачи.

Основные параметры представленного моделирования были выбраны для рубрена в качестве рабочего вещества – органолюминофора и показаны на рис. 4.

Программы разработаны с использованием Delphi 5 и входят в большой пакет компьютерных программ “ECL-PACKAGE”, предназначенный для пользователя – электрохимика, исследующего ЭХЛ на различных макро- и микроэлектродах при различных условиях электролиза. Разработанный нами коммерческий пакет программ “ECL-PACKAGE” имеет: легкий ввод, изменение физико-химических и других параметров (размеры сетки и т.п.); вывод на экран монитора динамично меняющихся двумерных и трехмерных графиков, представляющих собой расчетные профили концентраций всех частиц (присутствующих в растворе); их численных значений (в любой указанной с помощью маркера точке пространства вблизи электрода); а также графики и численные значения интенсивности ЭХЛ и токов для всех фаз электролиза.

Литература: 1. Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожницкий Н.Н. Электрохемилюминесценция растворов органических соединений. М.: Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. 1979. № 2. 135 с. 2. Бых А.И., Рожницкий Н.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1983. № 47. С. 1360. 3. Бых А.И., Рожницкий Н.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1987. № 51. С. 584. 4. Faulkner L.R., Bard A.J. In; Electroanalytical Chem. № 10 / Ed. A.J. Bard. N-Y: Marcel Dekker. 1977. 95p. 5. Бых А.И., Головенко В.М., Рожницкий Н.Н. // Электрохимия. 1987. Т. 27. Вып. 8. С. 1069. 6. Бых А.И., Свирь И.Б. // Электромагнитные волны и электронные системы. Москва (Россия). 1998. № 4. С. 32. 7. Свирь И.Б. // Радиоэлектроника и информатика. 1999. № 1. С. 17. 8. Свирь И.Б., Клименко А.В. // Радиоэлектроника и информатика. 1999. № 2. С. 26. 9. Рожницкий Н.Н., Головенко В.М. // Электрохимия. 1991. Т. 27. Вып. 2. С. 197. 10. Feldberg S.W. J. Electroanal. Chem. 1981. № 127. P. 1.

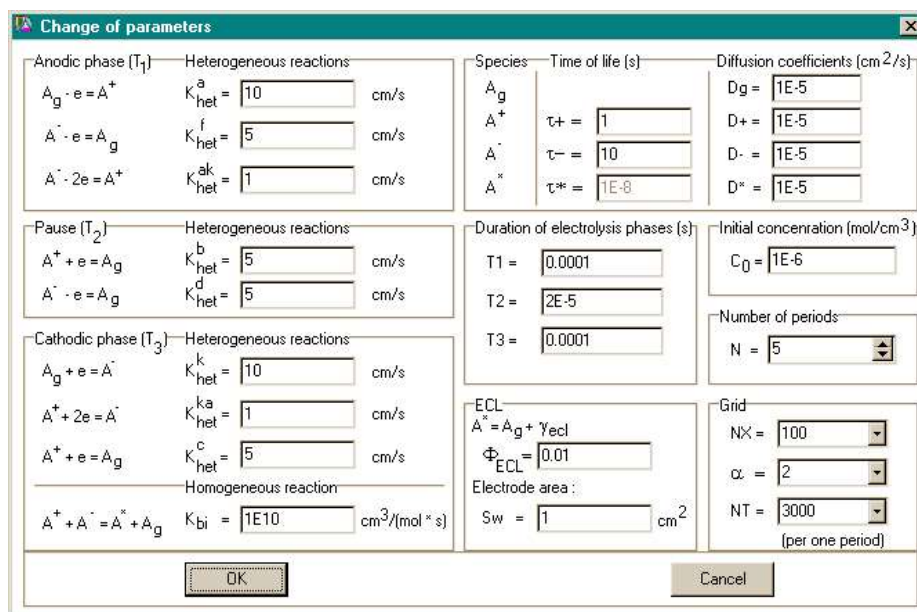


Рис. 4. Программное окно задания и изменения параметров для численного моделирования

Поступила в редколлегию 12.09.2000

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

Свирь Ирина Борисовна, канд. физ.-мат. наук, заведуюча 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.

Клименко Алексей Викторович, студент (ПМ96-1) ф-та прикладной математики и менеджмента ХТУРЭ,

инженер лаборатории математического и компьютерного моделирования. Научные интересы: аналитическое и численное решение уравнений математической физики. Адрес: Украина, 61166, Харьков, пр. Ленина, 14, тел. 40-93-64.

Слипченко Александр Николаевич, студент (ПМ98-1) ф-та прикладной математики и менеджмента ХТУРЭ, техник лаборатории математического и компьютерного моделирования. Научные интересы: физика, численное моделирование, программирование. Адрес: Украина, 61166, Харьков, пр. Ленина, 14, тел. 40-93-64.

УДК 537.5+53.08

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВОЛОГОСТІ ТА ТЕМПЕРАТУРИ НА ЕФЕКТ ВЗАЄМОДІЇ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА З ФОТОЕМУЛЬСІЄЮ

ТЕРЕЩЕНКО В. Л.

Отримання прихованого зображення поверхні твердого тіла при його взаємодії з фотоемульсією покладено в основу нового методу дослідження напівпровідників та металів – методу хемографії. Встановлено, що вологість та температура значною мірою впливають на ефект взаємодії поверхні твердого тіла з фотоемульсією. Сформульовано основні принципи побудови апаратури для дослідження конфігурації теплових полів на основі методу хемографії.

Експериментально встановлено, що контактна взаємодія деяких твердих тіл з фотопластинкою за певних умов приводить до створення в фотоемульсії прихованого зображення їх поверхні [1, 2]. Цей ефект покладено в основу нового методу дослідження поверхні напівпровідників, металів та композитних матеріалів, реєстрації гетерогенних реакцій на поверхні твердих тіл – методу хемографії (“хемо” – хімічно, “графо” – пишу) [2].

Зовні ефект нагадує дію радіоактивних матеріалів на фоточутливий шар, але, як з'ясувалося у ході проведених експериментів, він не пов'язаний з радіоактивністю зразків або емісією фотонів чи електронів [1-3].

Той факт, що сцинтилятори не реагували на наявність контрольних зразків, дозволив відхилити аргументи про жорстке випромінювання та частинки високих енергій. Електричне поле (500 В/см), магнітне поле (2 кЕ) не відхиляли “промені” на шляху довжиною 1 см. Це означає, що не може бути й мови про повільні заряджені частинки. Шар повітря товщиною близько 1 см не завадив цим “променям”, а щільне оптично прозоре середовище (флюорит, плівка лавсану) повністю їх затримувало. Отже, ні ультрафіолет, ні видиме світло не можуть бути причиною почорніння фотоемульсії.

Дослідження стану поверхні контрольного зразка кремнію за допомогою Оже-спектроскопії і зразка, який втратив свою хемографічну активність після

дії відповідних чинників, показало, що хемографічна активність втрачається внаслідок окислення поверхні.

Таким чином, було зроблено висновок, що ефект ґрунтується на хімічній взаємодії молекул бромистого срібла з продуктами гетерогенних реакцій окислювального характеру, що протікають на поверхні деяких твердих тіл, а спостереження хемографічного ефекту дозволяє досліджувати специфіку окислення різних матеріалів у тих чи інших умовах.

Так, в результаті проведених експериментів з'ясовано, що у звичайних кімнатних умовах хемографічна активність зразків кремнію зберігається на рівні 50% від початкової понад 25 годин, у сухій атмосфері ексикатора цей час збільшується до 100 годин, а у вакуумі ($p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст.) – до 500 годин. Хемографічна активність міді зберігається на рівні 50% від початкової понад 20 діб і на рівні 25% від початкової понад 48 діб при окисленні в тих же умовах.

Абсолютно точно встановити елементний склад продуктів, спроможних до реакції з бромистим сріблом, поки що не вдалося. В оточуючій тверде тіло атмосфері вони перебувають в наднизьких концентраціях, що, до речі, і заважає проведенню ідентифікації. За проведеними оцінками їх концентрація знаходиться в інтервалі $10^{-16} - 10^{-12}$ м.ч. [1-3] і відповідає тому граничному випадку розбавлення, коли ймовірність зустрічі молекули, емітованої поверхнею твердого тіла, з собою подібною за час спостереження близька до нуля. Молекули опиняються в стані молекул-одиначок, їх поведінка у хімічних реакціях зводиться до окремих актів взаємодії і, можливо саме завдяки зміні в такій ситуації енергетичних параметрів, може суттєво відрізнятись від поведінки в аналогічних реакціях, коли молекули знаходяться в оточенні подібних до себе. Реагентоздатність проявляють навіть взагалі інертні молекули, наприклад, оксидів [4].

Слід зазначити, що трансформація властивостей, яка відбувається при переході до ультранизьких концентрацій, відокремлює широке коло різних явищ, об'єднаних новим напрямком у науці – фізхімією наднизьких концентрацій. Аналіз результатів проведених досліджень хемографічного ефекту схиляє до висновку, що саме трактовка природи цього явища з позицій фізхімії наднизьких концентрацій є найбільш ймовірною, бо ще не