

## ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У СИСТЕМАХ З МАСИВАМИ ЗАГЛИБЛЕНИХ МІКРОЕЛЕКТРОДІВ У ФОРМІ ДИСКУ

---

Розглядаються дифузійні процеси, що відбуваються у масивах заглиблених дискових мікроелектродів. Наводиться математична модель для дослідження цих процесів та пропонується використовувати квазіконформне відображення для чисельного розв'язку даної задачі. Отримані чисельні результати наводяться у вигляді часозалежних струмів, обчислених для різних кінцевих заглиблень.

### 1. Вступ

Масиви заглиблених мікро- та наноелектродів отримали широке застосування з розвитком методу їх виготовлення – літографії. Завдяки своїм особливим властивостям, масиви мікроелектродів (у формі дисків або смужок) використовуються для детектування та моніторингу навколишнього середовища, у фізіології для вивчення клітин та тканин тощо. Слід відзначити, що незважаючи на широке використання, теоретичних робіт щодо пояснення усіх їх властивостей ще дуже мало [1, 2]. Теорія систем з заглибленими одиночними мікроелектродами, а також підхід для чисельного моделювання відгуку системи для довільної геометрії заглиблення були запропоновані у нашій попередній роботі [3].

*Метою* даної роботи є дослідження залежностей відгуку системи від її геометричних параметрів, а також розробка чисельного підходу для моделювання дифузійних процесів у масивах мікроелектродів. Для досягнення цієї мети автор продовжує розвиток універсального підходу, запропонованого у [3], для дослідження поведінки масивів мікроелектродів з довільною геометрією системи на прикладі мікродисків. В основу цього чисельного підходу покладено застосування квазіконформного відображення для чисельного моделювання. Це дозволяє відображати область моделювання у одиничний квадрат, що спрощує обчислення цієї складної двовимірної проблеми у порівнянні з застосуванням реальних координат. Також застосування квазіконформного відображення вирішує проблему сингулярності навколо отвору заглиблення електродів, яка виникає через надзвичайно високі струми навкруги цієї точки і обумовлена складною геометрією системи. Ці дві переваги значно спрощують чисельний розв'язок проблеми та обумовлюють високу точність чисельних результатів.

### 2. Математична модель у реальних координатах

Розглянемо масив заглиблених дискових мікроелектродів, тобто систему, що складається з низки дискових мікроелектродів, які працюють одночасно. Будемо вважати спочатку, що всі електроди у масиві мають однакові характерні розміри. Тоді кожному електроду можна поставити у відповідність «комірку», в якій він знаходиться, яка характеризується такими геометричними параметрами:  $r_d$  – радіус електроду;  $\alpha$  – кут між поверхнею електроду та твірною кінцевого (чи циліндричного) заглиблення, в якому знаходиться електрод;  $h$  – висота заглиблення;  $r_c$  – радіус одиничної комірки з електродом;  $\beta$  – кут між поверхнею ізолятора та площиною симетрії, що оточує комірку з одиничним електродом (рис. 1). Радіус отвору кінцевого заглиблення  $r_p$  (див. рис. 1) є залежним параметром та обчислюється з наведених вище параметрів так:

$$r_p = r_d - h \operatorname{ctg}(\alpha). \quad (1)$$

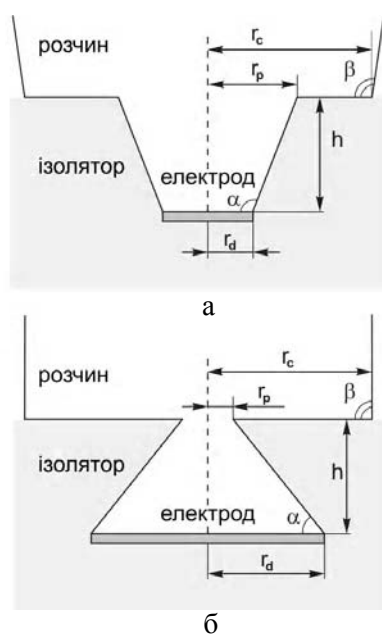


Рис. 1. Осьовий перетин комірки з заглибленим електродом з (а)  $\alpha, \beta > \pi/2$  та (б)  $\alpha < \pi/2, \beta = \pi/2$

Припустимо, що кожен з електродів працює в амперометричному режимі при постійному та однаковому для усіх електродів у масиві потенціалі (більш складні ситуації буде обговорено нижче), тобто на поверхні електроду відбувається реакція переносу електрона  $A \pm e \rightarrow B$  у дифузійно контрольованому режимі. В такому випадку для опису поведінки всієї системи достатньо дослідити поведінку однієї комірки, тому що сумарний відгук системи буде пропорційним відгуку одиничної комірки.

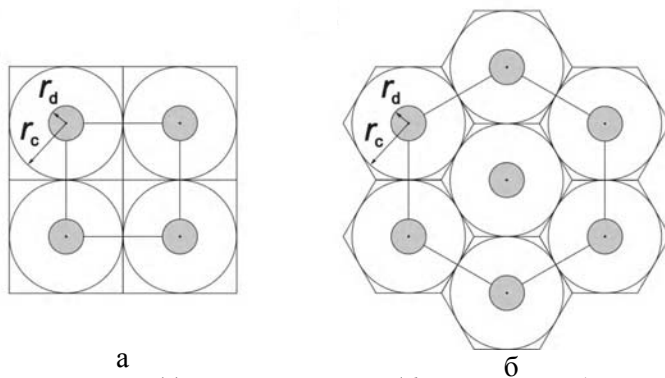


Рис. 2. Погляд зверху на квадратний (а) та гексагональний (б) масиви заглиблених електродів. Відповідними багатокутниками позначено реальну зону поширення дифузійного шару, колами позначено фактичну зону моделювання; штриховане коло – електрод

Комірка з одиничним електродом має осьову симетрію, тому математичну модель зручно формулювати у циліндричних координатах. Однак слід відзначити особливість, що виникає у цьому випадку. Розглянемо квадратний чи гексагональний масив заглиблених електродів (рис. 2) (випадок неструктурованого розподілу електродів чи електродів різного розміру буде обговорено нижче). Дифузійний шар кожного з електродів буде поширюватися в рамках відповідного багатокутника, квадрата (рис. 2,а) чи гексагону (рис. 2,б), тоді як формулювання проблеми у циліндричних координатах зменшує область, що розглядається, до кола, зображеного всередині відповідного багатокутника. Слід, однак, відзначити, що у роботах [1, 2, 4] було доведено, що вплив цих ділянок на відгук системи є малим і ним можна знехтувати, якщо розглядати кола з площею, що дорівнює площі відповідного багатокутника.

Для надання результатам більшої загальності математичну модель та результати наведемо у безрозмірному вигляді за допомогою таких безрозмірних змінних:

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad R = \frac{r}{r_d}, \quad Z = \frac{z}{r_d}, \quad \tau = \frac{Dt}{r_d^2}, \quad (2)$$

де  $r, z$  – просторові циліндричні координати;  $t$  – час;  $c = c(r, z, t)$  – концентрація генерованої на поверхні електроду речовини В;  $c_0$  – концентрація речовини А до початку експерименту;  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Математична модель для описаного вище процесу має вигляд:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial R} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}, \quad (3a)$$

початкові та граничні умови (див. рис. 1):

$$\tau = 0: \quad \forall R, Z; \quad C = 0; \quad (3б)$$

$$\tau > 0:$$

$$R = 0 \quad 0 < Z < \infty \quad \frac{\partial C}{\partial R} = 0; \quad (\text{вісь симетрії}) \quad (3в)$$

$$0 \leq R \leq 1, \quad Z = 0, \quad C = 1; \quad (\text{електрод}) \quad (3г)$$

$$\theta\left(\alpha - \frac{\pi}{2}\right) + \theta\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) R_p \leq R \leq \theta\left(\alpha - \frac{\pi}{2}\right) R_p + \theta\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right), \quad Z = R \operatorname{tg}(\alpha), \quad \frac{\partial C}{\partial n} = 0; \quad (\text{ізолятор}) \quad (3д)$$

$$R_p < R < R_c, \quad Z = H, \quad \frac{\partial C}{\partial Z} = 0; \quad (\text{ізолятор}) \quad (3е)$$

$$R_c \leq R < \infty, \quad Z = -R \operatorname{tg}(\beta), \quad \frac{\partial C}{\partial n} = 0; \quad (\text{площина симетрії}) \quad (3е)$$

$$R^2 + Z^2 \rightarrow \infty, \quad C \rightarrow 0, \quad (\text{нескінченно видалена точка}), \quad (3ж)$$

де  $H, R_c, R_p$  – безрозмірні аналоги відповідних розмірних параметрів;  $n$  – вектор одиничної нормалі;  $\theta(x)$  – функція Хевісайда.

Як було відзначено вище, для опису поведінки усього масиву мікроелектродів достатньо дослідити поведінку одного з електродів, що складають масив, у разі коли геометричні параметри усіх заглиблених електродів однакові. Якщо геометричні параметри електродів у масиві є різними, то маючи статистичний розподіл геометричних параметрів комірок одиничних електродів у масиві, необхідно обчислити відгук кожної з таких комірок (або зробити це з деяким кроком, якщо розподіл є неперервним) та просумувати всі відгуки з ваговими коефіцієнтами, що відповідають статистичному розподілу цих параметрів (див. також додаток у [5]).

### 3. Квазіконформне відображення

Область моделювання, що зображена на рис. 1, є досить складною для вирішення проблеми (3) у реальних координатах. Крім того, в околі точки (2) (рис. 3,а) спостерігаються великі градієнти концентрації, що призводить до накопичування похибок в цій області та розбіжності чисельного розв'язку у разі використання непристосованих обчислювальних сіток. Тому для чисельного розв'язку задачі (3) було запропоновано використовувати квазіконформне відображення [3]. У нашому випадку область моделювання є багатокутником, тому інтеграл Шварца-Кристофеля [6]:

$$X = K \int_0^\zeta \frac{(\zeta - u_2)^{1-\alpha/\pi}}{\sqrt{\zeta} (\zeta - 1)^{1-\alpha/\pi} (\zeta - u_3)^{1-\beta/\pi}} d\zeta \quad (4)$$

відображає багатокутник (що знаходиться у першому квадранті  $X$ -площини, з границею, позначеною неперервною лінією) на верхню півплощину (див. рис. 3), де  $X = R + iZ$ ,  $\zeta = u + iv$  – комплексні змінні;  $K$  – масштабувальний множник, що однозначно визначається геометрією системи;  $u_2$  та  $u_3$  є образами точок (2) та (3) на рис. 3,а. Зазначимо, що як відомо з

теорії конформних відображень [6], для будь-якого конформного відображення три дійсних параметри можуть бути задані довільно. Інтеграл (4) записано з такою відповідністю точок: початок координат та точка (1; 0) у  $\zeta$ -площині відображаються у початок координат (центр електроду) та точку (1; 0) (край електроду) в  $X$ -площині відповідно; нескінченно видалена точка у  $X$ -площині є образом нескінченно видаленої точки у  $\zeta$ -площині. Слід також відзначити, що незалежно від значень параметрів  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $H$  та  $R_c$  перетворення (4) буде відображати заданий багатокутник на верхню півплощину. При зміні зазначених параметрів будуть змінюватися параметри інтегралу, тобто  $K$ ,  $u_2$  та  $u_3$ .

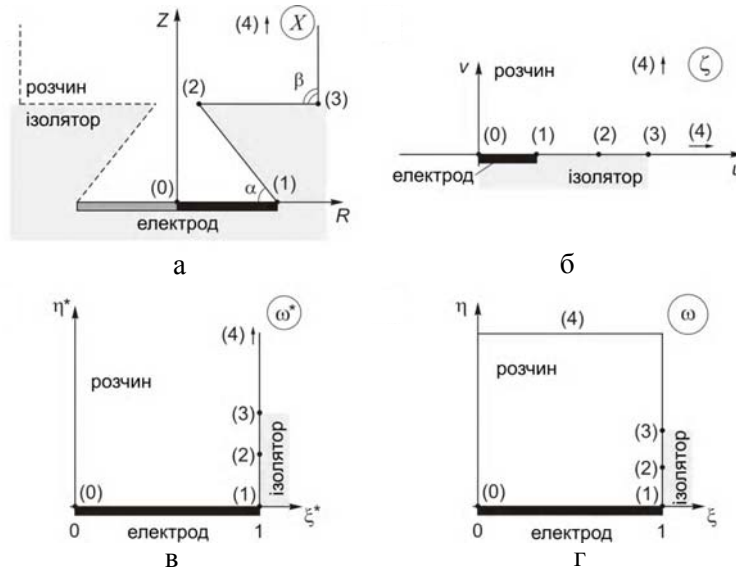


Рис. 3. Послідовність перетворень області моделювання. Область моделювання зображено: а – у реальних координатах; б – після застосування відображення (4); в – після застосування функції (5); г – після застосування додаткової функції стиснення (9)

Далі використання функції

$$\omega^* = \frac{2}{\pi} \arcsin(\sqrt{\zeta}), \quad (5)$$

де  $\omega^* = \xi^* + i\eta^*$ , відображає верхню півплощину  $\zeta$ - площини на напівнескінченну смугу у  $\omega$ -просторі з відрізком  $[0; 1]$  в основі (рис. 3,в). Нагадаємо, що ми явно використовуємо симетрію області моделювання і розглядаємо тільки область у першому квадранті  $X$ -площини ( $R \geq 0, Z \geq 0$ ) та її відповідні образи (див. рис. 3).

Зворотне відображення для функції (5) має вигляд:

$$\zeta = \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \omega^*\right). \quad (6)$$

Підставляючи останнє рівняння в інтеграл Шварца-Кристофеля (4), після деяких спрощень отримаємо:

$$X = \pi K \times \int_0^{\omega^*} \frac{(u_2 - \sin^2(\pi\omega^*/2))^{1-\alpha/\pi}}{(1 - \sin^2(\pi\omega^*/2))^{0.5-\alpha/\pi} (\sin^2(\pi\omega^*/2) - u_3)^{1-\beta/\pi}} d\omega^*. \quad (7)$$

Для визначення параметрів перетворення (7)  $K$ ,  $u_2$  та  $u_3$  для заданої геометрії системи необхідно розв'язати таку систему інтегральних рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi K \int_0^1 \frac{(u_3 - \sin^2(\pi \omega^*/2))^{1-\alpha/\pi}}{(1 - \sin^2(\pi \omega^*/2))^{0.5-\alpha/\pi} (\sin^2(\pi \omega^*/2) - u_3)^{1-\beta/\pi}} d\omega^* = 1, \\ \pi K \int_0^{u_2} \frac{(u_3 - \sin^2(\pi \omega^*/2))^{1-\alpha/\pi}}{(1 - \sin^2(\pi \omega^*/2))^{0.5-\alpha/\pi} (\sin^2(\pi \omega^*/2) - u_3)^{1-\beta/\pi}} d\omega^* = R_p + iH, \\ \pi K \int_0^{u_3} \frac{(u_3 - \sin^2(\pi \omega^*/2))^{1-\alpha/\pi}}{(1 - \sin^2(\pi \omega^*/2))^{0.5-\alpha/\pi} (\sin^2(\pi \omega^*/2) - u_3)^{1-\beta/\pi}} d\omega^* = R_c + iH. \end{array} \right. \quad (8)$$

Систему (8) було розв'язано чисельно за допомогою спеціальних методів чисельного інтегрування сингулярних інтегралів [7, 8] та методу золотого поділу [7].

Отримана область моделювання (рис. 3,в) є набагато зручнішою для чисельного моделювання, ніж область моделювання у реальних координатах (рис. 3,а). Крім того, у трансформованому просторі вирішено проблему з сингулярністю в околиці точки (2) (рис. 3,а) [3]. Але у разі використання  $\omega^*$ -простору для чисельного розв'язку виникає проблема залежності розмірів області моделювання від часу експерименту, що моделюється. Крім того, коли  $\beta = \pi/2$  (тобто коли масив електродів розташовано на площині), система не має стаціонарного режиму, тому область моделювання буде збільшуватися необмежено зі збільшенням часу експерименту.

Для розв'язання цієї проблеми була застосована додаткова функція стиснення вздовж координати  $\eta^*$ , що відображає необмежену смугу на замкнений прямокутник. Зрозуміло, що таких функцій існує безліч і обговорення щодо ефективності застосування різних функцій наведено у роботах [3, 9]. У даній роботі було застосовано таку функцію стиснення [3, 9, 10]:

$$\eta^* = f(\eta) = \frac{\eta}{1-\eta}, \quad \eta = f^{-1}(\eta^*) = \frac{\eta^*}{1+\eta^*}, \quad (9)$$

де  $\eta$  змінюється на відрізок  $[0; 1]$ .

Площини  $\omega$  та  $\omega^*$  пов'язані таким співвідношенням:

$$\omega = \xi + i\eta = \xi^* + if^{-1}(\eta^*). \quad (10)$$

Усі результати, описані нижче, отримані при обчисленні у  $\omega$ -просторі. Слід зазначити також, що суперпозиція відображень (4) та (6) є конформним відображенням, тоді як застосування функції (9) робить результативне відображення квазіконформним, тобто задовольняючим більш загальній еліптичній системі, ніж система Коші-Рімана [6].

Наведені вище викладки було проведено для масиву заглиблених мікродискових електродів. Але слід зазначити, що для побудови квазіконформного відображення ніякої специфічної інформації, крім осьового перетину системи, не використовувалося. У разі масиву з заглибленими мікросмужковими електродами перетин буде мати такий саме вигляд і тому наведене конформне відображення може бути застосовано для чисельного розв'язання задач масопереносу в системах з масивами заглиблених мікросмужкових електродів [3]. Зазначимо, що у цьому випадку математична модель буде іншою, тобто у рівнянні (3) буде відсутній радіальний член з першою похідною за  $R$ .

#### 4. Часткові випадки, коли $\alpha = \pi/2$ чи $\beta = \pi/2$

У частковому випадку, коли  $\alpha = \pi/2$  (тобто у випадку прямого циліндричного заглиблення), перетворення (7) дещо спрощується й має такий вигляд:

$$X = \pi K \int_0^{\omega^*} \frac{\sqrt{u_2 - \sin^2(\pi \omega^*/2)}}{(\sin^2(\pi \omega^*/2) - u_3)^{1-\beta/\pi}} d\omega^*. \quad (11)$$

Відзначимо, що випадок, коли  $\beta = \pi/2$  (тобто масив електродів розташований на площині, а не на скривленій поверхні), є найбільш розповсюдженим в експериментальній практиці [1, 2, 4]. Для цього випадку масштабувальний множник  $K$  можна визначити аналітично за допомогою такої стандартної процедури [6].

Якщо точка в площині  $X$  знаходиться на осі симетрії, то при її переміщенні паралельно осі  $R$  на площину симетрії (тобто на пряму, що виходить з точки (3) і паралельну осі  $Z$ , див. рис. 3,а) вона отримує приріст, рівний  $\Delta X = R_c$ . Цьому переміщенню (при  $Z \rightarrow \infty$ ) буде відповідати перехід вздовж кола нескінченного радіуса з центром у початку координат в площині  $\zeta$  (рис. 3,б). Використовуючи полярну форму запису комплексного числа  $\zeta = re^{i\varphi}$  та у граничному випадку, коли  $\zeta \rightarrow \infty$ , інтеграл (4) можна переписати так:

$$\Delta X = K \int_{C_R} \frac{d\zeta}{\zeta} = K \int_0^\pi i\varphi d\varphi = -K i \pi. \quad (12)$$

З останнього рівняння та попереднього спостереження отримуємо вираз для константи  $K$ :

$$K = \frac{R_c}{\pi} i. \quad (13)$$

Рівняння (13) виконується у разі, коли  $\beta = \pi/2$ , незалежно від значень решти геометричних параметрів системи.

### 5. Математична модель у перетворених координатах

Рівняння дифузії у  $\omega$ -площині має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} = \det J^* \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{1}{[f'(\eta)]^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \right] + \\ + \frac{1}{R(\xi, \eta)} \left[ \frac{\partial C}{\partial \xi} \frac{\partial \xi^*}{\partial R} + \frac{\partial C}{\partial \eta} \left\{ \frac{1}{f'(\eta)} \frac{\partial \eta^*}{\partial R} - \frac{f''(\eta)}{[f'(\eta)]^3} \right\} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

де  $\det J^*$  – якобіан перетворення (7):

$$\det J^* = \left( \frac{\partial \xi^*}{\partial R} \right)^2 + \left( \frac{\partial \xi^*}{\partial Z} \right)^2 = \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial R} \right)^2 + \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial Z} \right)^2, \quad (15a)$$

тут часткові похідні визначаються таким чином:

$$\frac{\partial \xi^*}{\partial R} = \frac{\partial \eta^*}{\partial Z} = \operatorname{Re} \left( \frac{d\omega}{dX} \right); \quad -\frac{\partial \xi^*}{\partial Z} = \frac{\partial \eta^*}{\partial R} = \operatorname{Im} \left( \frac{d\omega}{dX} \right); \quad R(\xi^*, \eta^*) = \operatorname{Re} X(\omega), \quad (15б)$$

$$\frac{d\omega}{dX} = \left[ \frac{dX}{d\omega} \right]^{-1} = \frac{1}{\pi K} \times \frac{\left( 1 - \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} \omega \right) \right)^{0.5 - \alpha/\pi} \left( \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} \omega \right) - u_3 \right)^{1 - \beta/\pi}}{\left( u_2 - \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} \omega \right) \right)^{1 - \alpha/\pi}}. \quad (15в)$$

Початкові та граничні умови у перетвореному просторі є такими (рис. 3,г):

$$\begin{aligned} \tau = 0: \\ 0 \leq \xi \leq 1, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad C = 0; \end{aligned} \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \tau > 0: \\ 0 \leq \xi \leq 1, \quad \eta = 0, \quad C = 1; \end{aligned} \quad (\text{електрод}) \quad (16б)$$

$$\xi = 0, \quad 0 \leq \eta < 1, \quad \frac{\partial C}{\partial \xi} = 0; \quad (\text{вісь симетрії}) \quad (16в)$$

$$\xi = 1, \quad 0 \leq \eta < 1, \quad \frac{\partial C}{\partial \xi} = 0; \quad (\text{ізолятор, площина симетрії}) \quad (16г)$$

$$0 \leq \xi \leq 1, \quad \eta = 1, \quad C = 0. \quad (\text{нескінченно видалена точка}) \quad (16д)$$

## 6. Струм

Струм, що протікає через одиничний електрод масиву, записується у безрозмірних координатах таким чином:

$$i(t) = 2\pi nFDc_0 r_d \int_0^1 \frac{\partial C}{\partial Z} R dR. \quad (17)$$

Після застосування перетворень (7) та (9) вираз для струму у перетворених координатах переписується як:

$$i(t) = 2\pi nFDc_0 r_d \int_0^1 \frac{\partial C}{\partial \eta} R(\xi, 0) d\xi. \quad (18)$$

Безрозмірний струм визначимо як відношення  $i(t)$  до стаціонарного струму мікродискового електрода:

$$\psi = \frac{i(t)}{4nFDc_0 r_d} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{f'(0)} \int_0^1 \frac{\partial C}{\partial \eta} R(\xi, 0) d\xi. \quad (19)$$

Для отримання відгуку всієї системи (тобто масиву) треба помножити відповідний вираз (18) чи (19) на кількість електродів у масиві.

## 7. Деталі чисельного моделювання

Задача (14), (16) розв'язувалася чисельно у  $\omega$ -просторі за допомогою методу змінних напрямків [11] та нерівномірної сітки за часом [12]. Усі результати було отримано на просторовій сітці  $N\xi \times N\eta = 200 \times 200$  точок та з наступними параметрами сітки за часом  $\Delta\tau_0 = 10^{-5}$ ,  $\mu = 10^{-3}$ , де  $\Delta\tau_0$  – початковий крок за часом та  $\mu$  – параметр, що контролює швидкість збільшення кроку сітки. Усі програми було написано на Borland Delphi 7 Enterprise Edition.

Задача, що досліджується, має осьову симетрію, тому рівняння дифузії у реальних та перетворених координатах має радіальний член  $R^{-1}(\xi, \eta)$ . Для виконання обчислень у  $\omega$ -просторі інтеграли (7) повинні бути обчислені для усіх вузлів обчислювальної сітки, крім тих, що знаходяться на границі області моделювання. Тому що інтеграл (7) не може бути вираженим через елементарні функції, його значення обчислювалися чисельно. Однак слід зазначити, що потрібна додаткова увага при обчисленні цього інтеграла, тому що (i) чисельні похибки в обчислених значеннях інтеграла можуть впливати на розв'язок всієї задачі; (ii) інтеграл (7) є сингулярним (тобто значення інтеграла є необмеженими у точках 0, 1 та  $u_3$ ); (iii) інтеграл повинен бути обчислений у комплексній площині. Для врахування пунктів (i)-(iii) було написано спеціальні процедури інтегрування у комплексній площині, що повертають значення інтеграла з зазначеною точністю. Ядром цих процедур є алгоритми, наведені у [7].

Для значного зменшення часу обчислень використовувалася адитивність інтеграла, тобто якщо координати вузла  $X_{i,j}$  (образ  $\omega_{i,j}$ , де  $i, j$  є індексами вузла за координатами  $\xi$  та  $\eta$  відповідно) було вже обчислено, то координати сусіднього вузла, наприклад,  $X_{i+1,j}$  можна знайти як

$$X_{i+1,j} = \pi K \left[ \int_0^{\omega_{i,j}} \frac{(u_3 - \sin^2(\pi\omega/2))^{1-\alpha/\pi}}{(1 - \sin^2(\pi\omega/2))^{0.5-\alpha/\pi}} d\omega + \int_{\omega_{i,j}}^{\omega_{i+1,j}} \frac{(u_3 - \sin^2(\pi\omega/2))^{1-\alpha/\pi}}{(1 - \sin^2(\pi\omega/2))^{0.5-\alpha/\pi}} d\omega \right], \quad (20)$$

використовуючи, таким чином, вже обчислені значення та зменшуючи кількість операцій, що значно зменшує час обчислень.

Слід однак відзначити, що кожен частковий інтеграл обчислюється з заданою точністю, що може призвести до накопичування похибок при використанні формули (20). Тому точність чисельного інтегрування повинна бути ретельно обраною. У даній роботі використовувалося значення  $10^{-7}$ . Воно було визнано придатним, тому що подальше покращення точності не приводило до зміни чисельних результатів.

## 8. Результати та їх обговорення

Розглянемо випадок, коли  $\alpha = \beta = \pi/2$ , тобто масив електродів з циліндричним заглибленням розташовано на площині. Очевидно, що на початку експерименту дифузійний шар, що створюється біля поверхні електрода, буде однаковим вздовж всього електрода і не залежатиме від радіальної координати. Тому струм, що спостерігається у системі, буде Котрелівським (тобто струмом, що спостерігається на планарному електроді), що у безрозмірному вигляді визначається таким рівнянням [13]:

$$\psi(\tau) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\tau}}, \quad (21)$$

що у розмірних термінах означає пропорційність струму площі електрода ( $\pi r_d^2$ ) та зворотну пропорційність  $\sqrt{t}$ .

Далі, коли розмір дифузійного шару збільшиться до висоти заглиблення, в якому знаходиться електрод, ефекти двовимірної дифузії [2, 13] змусять відхилитися струм від планарної поведінки. Але коли розмір дифузійного шару буде дорівнювати відстані декількох ( $h + r_c$ ), відгук системи буде знову Котрелівським (бо розподіл концентрації знову не буде залежати від радіальної координати), але пропорційним площі «комірки» одиничного електрода у масиві ( $\pi r_c^2$ ) [1-2], тобто задовольнятиме такому безрозмірному рівнянню:

$$\psi(\tau) = \frac{R_c^2}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\tau}}. \quad (22)$$

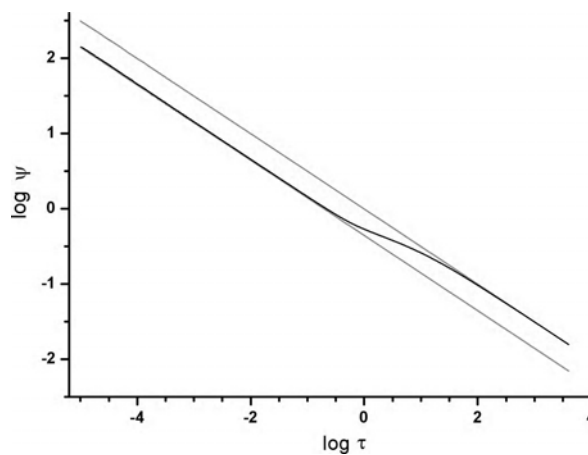


Рис. 4. Логарифмічна залежність струму від часу. Товста лінія – обчислений струм для  $H = 1$ ;

$R_c = 1,5$ ;  $\alpha = \beta = \pi/2$ ; тонкі лінії – граничні Котрелівські струми, обчислені за (21) та (22)

Підтвердження цього якісного аналізу зображено на рис. 4, де наведено обчислений струм для таких геометричних параметрів:  $H = 1$ ;  $R_c = 1,5$ ;  $\alpha = \beta = \pi/2$ , а також зображено два граничних Котрелівських струми, що обчислено за рівняннями (21) та (22). На рис. 4 також чітко виявлено перехід, обумовлений двовимірною дифузією в околі отвору заглиблення.

Для підтвердження точності отриманих чисельних результатів було досліджено чисельну збіжність обчислених струмів. Для цього було обчислено часову залежність струму (аналогічну тій, що зображено на рис. 4) у системі з фіксованою геометрією на послідовності сіток [14]. Струм, отриманий на сітці  $N\xi \times N\eta = 800 \times 800$ , вважався точним і відносна похибка ( $\varepsilon = 100\% \times (\psi - \psi_{800}) / \psi_{800}$ , де  $\psi_{800}$  – струм обчислений на сітці  $800 \times 800$ ) чисельних розв'язків, отриманих на менш щільних сітках, обчислювалася відносно цього розв'язку. Результати цієї процедури для масиву електродів з параметрами  $H = 1$ ,  $R_c = 1,5$ ,  $\alpha = \beta = \pi/2$  зображено на рис. 5. З цього рисунка можна бачити, що навіть сітка  $N\xi \times N\eta = 100 \times 100$  є

задовільною, але для більшої впевненості для всіх наведених результатів використовувалася сітка  $N\xi \times N\eta = 200 \times 200$ . Похибка обчисленого струму на такій сітці не перевищує 0,35% протягом всього розглянутого часового інтервалу.

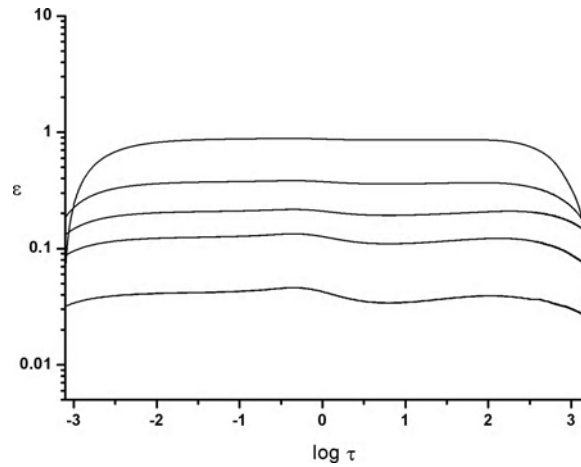


Рис. 5. Відносна похибка для струму, зображеного на рис. 4, що обчислено на послідовності сіток (зверху вниз): 100, 200, 300, 400 та 600

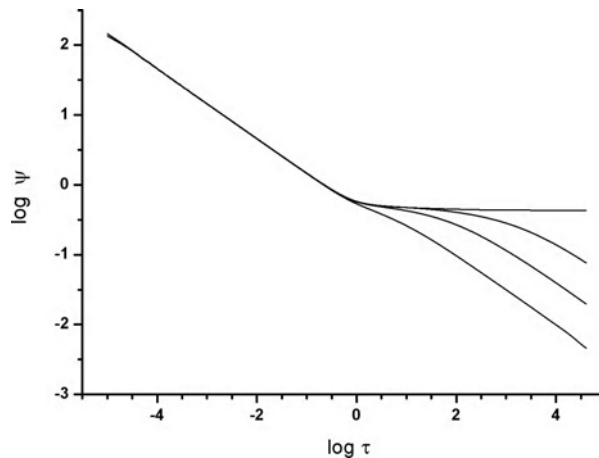


Рис. 6. Обчислений струм для  $H = 1$ ,  $\alpha = \beta = \pi/2$  та різних значень параметра  $R_c$  (знизу вгору):  
 $R_c = 1,5; 3; 6$  та  $R_c \rightarrow \infty$

Іншим граничним випадком у поведінці масивів електродів є тенденція відгуку системи до відгуку одиничного електрода у разі зростання відстані між електродами у масиві, тобто параметра  $R_c$ . На рис. 6 наведені струми системи, обчислені при збільшенні значення параметра  $R_c$ , а саме для  $R_c = 1,5; 3$  та 6. Інші геометричні параметри були фіксовані:  $H = 1$ ,  $\alpha = \beta = \pi/2$ . Також на рис. 6 наведена гранична поведінка одиничного електрода, обчисленого при тих же самих параметрах  $H$ ,  $\alpha$  та  $\beta$ .

Слід відзначити, що, як відомо, одиничні заглиблені мікродискові електроди мають стаціонарний режим [3]. Цей режим чітко спостерігається на рис. 6 (тобто незмінність струму при великих значеннях  $\tau$ ). Струми, обчислені у масивах заглиблених мікроелектродів, наближаються до струму одиничного електрода зі збільшенням  $R_c$ , але з часом Котрелівський режим набирає чинності і відгуки двох систем відхиляються один від одного. Але чим більше значення параметра  $R_c$ , тим пізніше це відбувається. Тому вказана вище тенденція спостерігається, що є додатковим доказом вірності отриманих чисельних розв'язків.

На рис. 7 та 8 наведено залежності струму за часом для випадку, коли кут  $\alpha \neq \pi/2$ . Розглядання таких систем є важливим з практичної точки зору, тому що вони мають значні застосування, як у разі, коли  $\alpha < \pi/2$  [15-16], так і з  $\alpha > \pi/2$  [17]. Отримані залежності також демонструють гнучкість застосованого підходу, тому що він дозволяє обчислювати відгуки систем з різною геометрією, змінюючи тільки параметри перетворення.

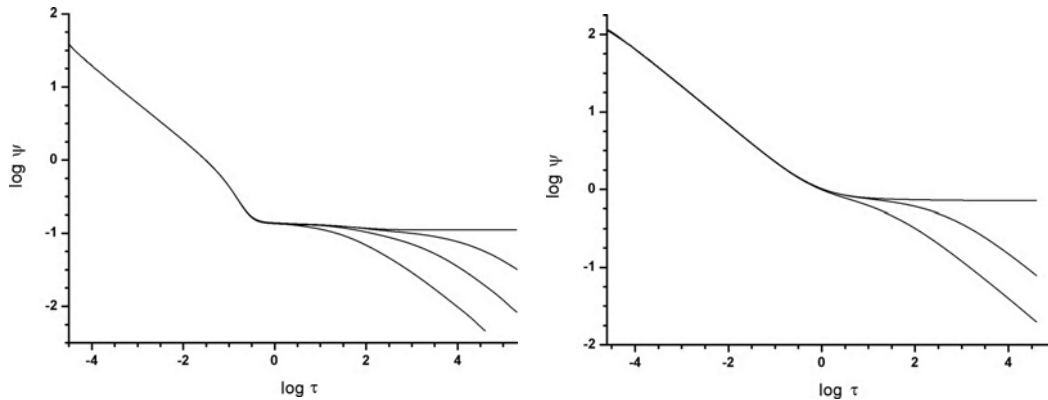


Рис. 7. Обчислений струм для  $H = 0,75$ ,  $\alpha = \pi/4$ ,  $\beta = \pi/2$  та різних значень параметра  $R_c$  (знизу вгору):  $R_c = 1,5; 3; 6$  та  $R_c \rightarrow \infty$   
 Рис. 8. Обчислений струм для  $H = 1$ ,  $\alpha = 3\pi/4$ ,  $\beta = \pi/2$  та різних значень параметра  $R_c$  (знизу вгору):  $R_c = 3; 6$  та  $R_c \rightarrow \infty$

На рис. 7 наведено обчислені результати для масиву мікродискових електродів з  $\alpha = \pi/4$ . Як і у попередньому випадку, на початку експерименту незалежно від значення параметра  $R_c$  чітко спостерігається Котрелівський режим, за яким, однак, слідує досить різке падіння струму і тільки після нього спостерігається перехід до другого Котрелівського режиму. Падіння струму пояснюється зменшенням отвору пори, коли  $\alpha = \pi/4$  (див. рис.1,б). Тому, коли дифузійний шар досягає отвору пори, швидкість масопереносу частинок до/від електрода уповільнюється відносно первісного значення на початку експерименту, викликаючи досить різку зміну струму. Надалі, коли у отворі пори встановлюється стаціонарний режим, спостерігається перехід від сферичної дифузії (що відповідає стаціонару в отворі пори) до планарної дифузії (що відповідає другому Котрелівському режиму), який спричиняє вгнутість кожної кривої струму, помітну в діапазоні  $1 \leq \log \tau \leq 4$ , залежно від значення параметра  $R_c$ .

Поведінка струму в системах з  $\alpha > \pi/2$  є подібною розглянутій для систем з  $\alpha = \pi/2$ , за винятком того, що амплітуда струму є збільшеною та перехід між Котрелівськими режимами є коротшим. Перше пояснюється більш сприятливими умовами для масопереносу через більший отвір заглиблення. Друге – меншим контрастом двовимірної дифузії у перехідному режимі, що також обумовлено збільшенням кута в отворі пори. Згадані особливості легко помітні на рис. 8, де зображені безрозмірні струми, обчислені для системи з  $\alpha = 3\pi/4$ .

## 9. Висновки

Досліджено процеси дифузійного масопереносу в системах з масивами заглиблених дискових мікроелектродів. Математичну модель було сформульовано та чисельно розв'язано за допомогою побудованого квазіконформного відображення. Застосування квазіконформного відображення вирішує проблему сингулярності навколо отвору заглиблення мікроелектрода та спрощує область моделювання, в якій здійснюються обчислення. Крім того, заключна область моделювання є замкненою та однаковою для усіх можливих значень геометричних параметрів, які описують масив мікроелектродів, що значно спрощує та уніфікує процес чисельного розв'язку задачі. Це дозволило вперше отримати відгуки масивів дискових мікроелектродів, розташованих у конічних заглибленнях з різними кутами нахилу бокової стінки.

Отримані чисельні результати було перевірено на чисельну збіжність, а також на узгодженість з низкою граничних випадків. Проведений аналіз продемонстрував збіжність та точність отриманих результатів. Результати обчислень наведено у формі корисних залежностей для порівняння з експериментальними даними та визначення фізико-хімічних (початкова концентрація, дифузійні коефіцієнти тощо) та геометричних параметрів експериментальних систем.

**Список літератури:** 1. *Amatore C., Savuiant J.-M., Tessier D.* Charge transfer at partially blocked surfaces. A model for the case of microscopic active and inactive sites // *J. Electroanal. Chem.* 1983. V. 147. P. 39-51. 2. *Amatore C.*, *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*, in: I. Rubinstein, M. Dekker (Eds.), *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, New York, 1995 (Chapter 4). 3. *Amatore C., Oleinick A., Svir I.* Construction of optimal quasi-conformal mappings for the 2D numerical simulation of diffusion at microelectrodes. Part 2. Application to recessed or protruding electrodes and their arrays // *J. Electroanal. Chem.* 2006. V. 597. P. 77-85. 4. *Chevallier F.G., Fietkau N., Campo J. del, Mas R., Mucoz F. X., Jiang L., Jones T.G.J., Compton R.G.* Experimental cyclic voltammetry at partially blocked electrodes: Elevated cylindrical blocks: Significantly blocked and non-flat electrodes can appear to show one-dimensional diffusion // *J. Electroanal. Chem.* 2006. V.596(1). P. 25-32. 5. *Amatore C.* Theoretical trends of diffusion-reaction into tubular nano- and mesoporous structures: A general physicochemical and physicomathematical modeling // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14(18). P. 5449-5464. 6. *Лаврентьев М.А., Шабам Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с. 7. *Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P.* Numerical recipes in C: The art of scientific computing. 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1992. 994 p. 8. *Driscoll T.A., Trefethen L.N.* Schwarz-Christoffel mapping, Cambridge University Press, 2002. 132 p. 9. *Amatore C., Oleinick A.I., Svir I.* Construction of optimal quasi-conformal mappings for the 2D-numerical simulation of diffusion at microelectrodes. Part 1: Principle of the method and its application to the inlaid disk microelectrode // *J. Electroanal. Chem.* 2006. V.597. P. 69-76. 10. *Verbrugge M.W., Baker D.R.* Transient diffusion and migration to a disk electrode // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 4572-4580. 11. *Флетчер К.* Вычислительные методы в динамике жидкости. М.: Мир. 1991. Т.1. 502 с. 12. *Amatore C., Svir I.* A new and powerful approach for simulation of diffusion at microelectrodes based on overlapping sub-domains: application to chronoamperometry at the microdisk // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 557. P. 75-90. 13. *Bard A.J. and Faulkner L.R.* *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* John Wiley & Sons: N-Y. 2002. 834 p. 14. *Пухтмайер Р., Мортон К.* Разностные методы решения краевых задач. М.: Мир. 1972. 418 с. 15. *Zhang B., Zhang Y., White H.S.* The nanopore electrode // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 6229-6238. 16. *Lee S., Zhang Y., White H.S., Harrel C.C., Martin C.R.* Electrophoretic capture and detection of nanoparticles at the opening of a membrane pore using scanning electrochemical microscopy // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 6108-6115. 17. *Aguiar F.A., Gallant A.J., Rosamond M.C., Rhodes A., Wood D., Katakya R.* Conical recessed gold microelectrode arrays produced during photolithographic methods: Characterisation and causes // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9(5). P. 879-885.

Надійшла до редколегії 05.12.2008

**Олійник Олександр Ігорович**, канд. техн. наук, старший науковий співробітник, докторант науково-дослідної лабораторії математичного та комп'ютерного моделювання ХНУРЕ. Наукові інтереси: чисельне та математичне моделювання фізико-хімічних та біологічних процесів. Адреса: Україна, 61166, Харків, пр. Леніна, 14, тел. 702-09-69.