УДК 541.138:535.379

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПРОЦЕССОВ В КАНАЛЕ С ЛАМИНАРНЫМ ПОТОКОМ

СВИРЬ И.Б.

Описываются два численных подхода с применением метода переменных направлений для решения задачи конвективно-диффузионных процессов, которые протекают в канале с двумя неподвижными микрополосками-электродами. Один из подходов – численное моделирование с автоматически определяемой сеткой в зависимости от геометрических размеров системы микрополоски-канал и задаваемых параметров моделирования. Другой представляет собой использование неравномерной сетки по всем координатам – пространственным и по времени. Оба подхода мы использовали для исследования электрогенерированной хемилюминесценции (ЭХЛ) в процессе импульсного нестационарного электролиза, когда на каждой из микрополосок генерируются противоположно заряженные частицы, а в канале созданы условия ламинарного направленного потока.

Введение

Теория двойных электродов хорошо представлена для макроэлектродов в статьях [1-6], где диффузия в направлении потока полностью исключена. Некоторые из последних публикаций [7,8] посвящены микрополоскам-электродам в канале, где осевая диффузия может быть значительной и доминантной при малых скоростях потока в канале. Алден и Комптон [10-14] предложили использовать многосеточный метод, как альтернативу сильнонеявному методу [15], для эффективного и стабильного решения стационарной конвективно-диффузионной задачи [16,17], где первая микрополоска в канале – ниже по потоку – является "генератором", а вторая – выше по потоку – "детектором". Соотношение между током детектора и генератора определяет эффективность вычислений.

Рассмотрим два численных подхода для решения задачи конвективно-диффузионных процессов, протекающих в канале с двумя неподвижными микрополосками-электродами. Один из подходов – численное моделирование с автоматически определяемой сеткой в зависимости от геометрических размеров системы микрополоски/канал и задаваемых параметров моделирования. Другой представляет собой использование неравномерной сетки по всем координатам – пространственным и по времени. Оба подхода мы использовали для исследования ЭХЛ в процессе импульсного нестационарного электролиза, когда на каждой из микрополосок генерируются противоположно заряженные частицы, а в канале созданы условия ламинарного направленного потока. Электроды неподвижны и расположены очень близко друг от друга для создания оптимальных условий протекания ЭХЛ-реакций.

Модель

Электролиз органических и металлоорганических соединений может сопровождаться свечением вблизи приэлектродной области, называемым ЭХЛ [18]-[20].

Схема реакций для описываемой модели выглядит следующим образом:

$$A_g - e \rightarrow A^+, \text{ (первый электрод)}, \quad (1)$$

$$A^+ \xrightarrow{k_1} B,$$

$$A_g + e \rightarrow A^-, \text{ (второй электрод)}, \quad (2)$$

$$A^- \xrightarrow{k_2} C,$$

$$A^+ + A^- \xrightarrow{k_{bi}} {}^1A^* + A_g, \quad (3)$$

$${}^1A^* \xrightarrow{k_f} \gamma_{ECL} + A_g. \quad (4)$$

В процессе электродных реакций (1)-(2) происходит образование из исходного вещества A_g противоположно заряженных частиц – катион-радикалов A^+ – вблизи поверхности первой микрополоски-электрода, и анион-радикалов A^- на второй микрополоске (рис.1). Реакция рекомбинации образовавшихся частиц (3) представляет собой рождение синглет-возбужденных состояний ${}^1A^*$, которые являются эмиттерами ЭХЛ. В ходе мономолекулярной реакции (4) происходит испускание квантов ЭХЛ γ_{ECL}.

На рис. 1 представлена система координат для канала с направленным потоком раствора и с двумя микрополосками-электродами. Считаем, что в растворе содержится достаточное количество электролита для того, чтобы нивелировать процессы миграции, а также что w – ширина электродов

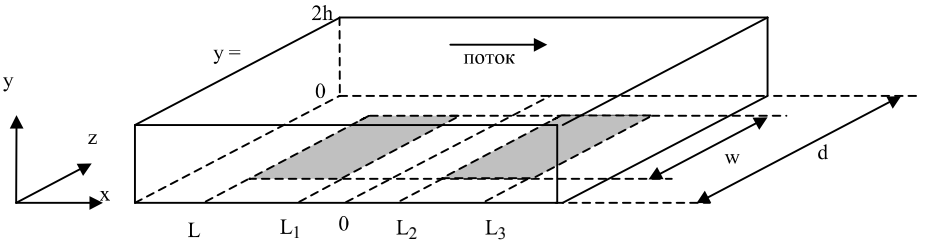


Рис. 1. Схема координат для канала с направленным потоком раствора и двумя микрополосками-электродами

значительно больше, чем их длина, т.е. $w >> x_{el}$ и $w >> x_{e2}$, где $x_{el} = L_1 - L$, $x_{e2} = L_3 - L_2$, что позволяет исключить координату z как несущественную. Таким образом, наши вычисления представляют собой решение двухмерной задачи. Поток направлен как показано на рис. 1.

Математическая модель уравнений (1) - (4) представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = D_+\left[\frac{\partial^2 C^+}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C^+}{\partial y^2}\right] - V_x \frac{\partial C^+}{\partial x} - \frac{C^+}{\tau_+} - k_{bi} C^+ C^- ; \quad (5)$$

$$\frac{\partial C^-}{\partial t} = D_-\left[\frac{\partial^2 C^-}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C^-}{\partial y^2}\right] - V_x \frac{\partial C^-}{\partial x} - \frac{C^-}{\tau_-} - k_{bi} C^+ C^- ; \quad (6)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D_*\left[\frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C^*}{\partial y^2}\right] - V_x \frac{\partial C^*}{\partial x} - \varphi\frac{C^*}{\tau_*} + k_{bi} C^+ C^- , \quad (7)$$

где C^+, C^-, C^* – концентрации частиц A^+, A^-, A^* соответственно; D_+, D_-, D_* – коэффициенты диффузии частиц A^+, A^-, A^*; k_{bi} – константа скорости бимолекулярной реакции (3); V_x – скорость потока жидкости в канале вдоль координаты x; φ – коэффициент квантового флуоресцентного выхода; τ_+, τ_-, τ_* – время жизни частиц A^+, A^-, A^* соответственно. Наличие в модели времен жизни электрогенерированных частиц (τ_+, τ_-) показывает возможность их участия в последующих второстепенных химических реакциях с константами скорости псевдо-первого порядка $k_1 = \frac{1}{\tau_+}$ и $k_2 = \frac{1}{\tau_-}$; k_f – константа скорости псевдо-мономолекулярной гомогенной "световой" реакции (4) $k_f = \frac{1}{\tau_*}$.

Скорость потока жидкости V_x вдоль оси *x* является параболической в условиях ламинарного течения [21, 22]. Уравнение для параболического потока

$$V_x = V_0\left(1 - \frac{(h-y)^2}{h^2}\right),$$

где V_0 – скорость потока в середине канала; h – полувысота ячейки канала (по координате y). Следует помнить, что $V_y = V_z = 0$.

Соответственно,

$$V_x = V_0\left(1 - \frac{(h-y)^2}{h^2}\right) = \frac{3V_f}{4hd}\left(1 - \frac{(h-y)^2}{h^2}\right). \quad (8)$$

Начальные и граничные условия для системы уравнений (5)-(7) следующие:

$t = 0$ все x :

$y \ge 0$ $C^+(x,y,0) = C^-(x,y,0) = C^*(x,y,0) = 0$;

$t > 0$ $-\infty < x < L$:

$y = 0$ $\frac{\partial C^+(x,0,t)}{\partial y} = \frac{\partial C^-(x,0,t)}{\partial y} = \frac{\partial C^*(x,0,t)}{\partial y} = 0$;

$L \le x \le L_1$: $C^+(x,0,t) = C_0$; $C^-(x,0,t) = C^*(x,0,t) = 0$;

$L_1 < x < L_2$:

$$\frac{\partial C^+(x,0,t)}{\partial y} = \frac{\partial C^-(x,0,t)}{\partial y} = 0;\ C^*(x,0,t) = 0;$$

$L_2 \le x \le L_3$:

$$C^+(x,0,t) = 0; C^-(x,0,t) = C_0;\ C^*(x,0,t) = 0; \quad (9)$$

$x > L_3$: $\frac{\partial C^+(x,0,t)}{\partial y} = \frac{\partial C^-(x,0,t)}{\partial y} = 0;\ C^*(x,0,t) = 0$;

все x :

$y = 2h$ $\frac{\partial C^+(x,2h,t)}{\partial y} = \frac{\partial C^-(x,2h,t)}{\partial y} = \frac{\partial C^*(x,2h,t)}{\partial y} = 0$;

$x \to \infty$:

все y : $C^+(x,y,t) = C^-(x,y,t) = C^*(x,y,t) = 0$;

где C_0 – начальная концентрация раствора электролита.

Мгновенные токи на первом и втором электродах мы находили из следующих соотношений:

$$i_{up}(t) = -nFw\int_L^{L_1}\left(D_+\left.\frac{\partial C^+}{\partial y}\right|_{y=0} - D_-\left.\frac{\partial C^-}{\partial y}\right|_{y=0}\right)dx , \quad (10)$$

$$i_{down}(t) = -nFw\int_{L_2}^{L_3}\left(D_-\left.\frac{\partial C^-}{\partial y}\right|_{y=0} - D_+\left.\frac{\partial C^+}{\partial y}\right|_{y=0}\right)dx , \quad (11)$$

где F – константа Фарадея; *n* – количество электронов, участвующих в электродной реакции (1) и (2).

Мгновенную интенсивность ЭХЛ [20] определяли как

$$I_{ECL}(t) = N_A \Phi_{ECL} k_f w \int_0^{2h}\int_{-\infty}^{\infty} C^*(x,y,t)\,dx\,dy , \quad (12)$$

здесь Φ_{ECL} – эффективность ЭХЛ, которая соответствует выбранному органолюминофору; N_A – число Авогадро.

Подход 1. Автоматически выбираемая сетка.

Область решений.

Длительность электролиза T_e определяется пользователем программ.

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

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

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

где x_{up} – протяжённость области перед первым электродом; x_{gap} – длина щели между двумя электродами ($x_{gap} = L_2 - L_1$); x_{down} – протяжённость области после второго электрода.

Основные используемые в процессе моделирования соотношения:

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

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

здесь $x_e = \max(x_{e1}, x_{e2})$; $D = \max(D_+, D_-, D_*)$;

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

3) для ограничения размеров вычислительной области применялось неравенство

$$V_{max}T_e + \sqrt{DT_e} \le n\,x_e, \text{ где } n = 10,$$

которое позволяет ограничить длительность электролиза при остальных фиксированных параметрах, а следовательно, ограничить и размеры пространственной области, которые зависят от длительности электролиза.

Нормированная модель.

Введем следующие безразмерные параметры:

$$c^+ = \frac{C^+}{C_0},\ c^- = \frac{C^-}{C_0},\ c^* = \frac{C^*}{C_0};$$

$$v_x = \frac{V_x}{\sqrt{k_{bi}C_0D_+}};\ X = xK;\ Y = yK;\ T = k_{bi}C_0\,t,$$

где $K = \sqrt{\frac{k_{bi}C_0}{D_+}}$;

$$\vartheta_+ = k_{bi}C_0\tau_+,\ \vartheta_- = k_{bi}C_0\tau_-,\ \vartheta_* = k_{bi}C_0\tau_*.$$

Нормированная система нелинейных уравнений теперь имеет вид:

$$\frac{\partial c^+}{\partial T} = \frac{\partial^2 c^+}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c^+}{\partial Y^2} - v_x\frac{\partial c^+}{\partial X} - \frac{c^+}{\vartheta_+} - c^+c^-, \quad (13)$$

$$\frac{\partial c^-}{\partial T} = \frac{D_-}{D_+}\left[\frac{\partial^2 c^-}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c^-}{\partial Y^2}\right] - v_x\frac{\partial c^-}{\partial X} - \frac{c^-}{\vartheta_-} - c^+c^-, \quad (14)$$

$$\frac{\partial c^*}{\partial T} = \frac{D_*}{D_+}\left[\frac{\partial^2 c^*}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c^*}{\partial Y^2}\right] - v_x\frac{\partial c^*}{\partial X} - \varphi\frac{c^*}{\vartheta_*} + c^+c^- \quad (15)$$

с начальными и граничными условиями:

$t = 0$ все X:

$Y \ge 0$ $c^+(X,Y,0) = c^-(X,Y,0) = c^*(X,Y,0) = 0$;

$t > 0$ $X < LK$:

$Y = 0$ $\frac{\partial c^+(X,0,T)}{\partial Y} = \frac{\partial c^-(X,0,T)}{\partial Y} = \frac{\partial c^*(X,0,T)}{\partial Y} = 0$;

$LK \le X \le L_1K$:

$c^+(X,0,T) = 1;\ c^-(X,0,T) = c^*(X,0,T) = 0$;

$L_1K < X < L_2K$:

$\frac{\partial c^+(X,0,T)}{\partial Y} = \frac{\partial c^-(X,0,T)}{\partial Y} = 0;\ c^*(X,0,T) = 0$;

$L_2K \le X \le L_3K$:

$c^+(X,0,T) = 0;\ c^-(X,0,T) = 1;\ c^*(X,0,T) = 0$;

$X > L_3K$:

$\frac{\partial c^+(X,0,T)}{\partial Y} = \frac{\partial c^-(X,0,T)}{\partial Y} = 0;\ c^*(X,0,T) = 0$;

все X:

$Y = 2hK$ $\frac{\partial c^+(X,2hK,T)}{\partial Y} = \frac{\partial c^-(X,2hK,T)}{\partial Y} = \frac{\partial c^*(X,2hK,T)}{\partial Y} = 0$;

$X \to \infty$:

все Y: $c^+(X,Y,T) = c^-(X,Y,T) = c^*(X,Y,T) = 0$. (16)

Мгновенные токи на первом и втором электродах имеют, соответственно, вид:

$$i_{up}(T) = -nFC_0w\int_{LK}^{L_1K}\left(D_+\left.\frac{\partial c^+}{\partial Y}\right|_{Y=0} - D_-\left.\frac{\partial c^-}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)dX, \quad (17)$$

$$i_{down}(T) = -nFC_0w\int_{L_2K}^{L_3K}\left(D_-\left.\frac{\partial c^-}{\partial Y}\right|_{Y=0} - D_+\left.\frac{\partial c^+}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)dX. \quad (18)$$

Интенсивность ЭХЛ:

$$I_{ECL}(T)=\frac{N_A\Phi_{ECL}k_f C_0 w}{K^2}\int_0^{2hK}\int_{-\infty}^{\infty}c^*(X,Y,T)\,dX\,dY \quad (19)$$

Подход 2. Неравномерная сетка по всем координатам.

Преобразование координат:

по координате x:

$$\varphi=\tanh\left(\alpha\frac{x}{x_\alpha}\right);\qquad x=\frac{x_\alpha}{\alpha}\operatorname{arctanh}\varphi, \quad (20)$$

где α – регулируемый коэффициент сжатия сетки, $x_\alpha=2x_e+x_{gap}$. Пасторе с соавторами [23] предложил использовать функцию гиперболического тангенса для расширения по оси x для задач потока в канале;

по координате y:

$$\psi=\ln\left(1+\beta\frac{y}{y_{max}}\right);\qquad y=\frac{y_{max}}{\beta}\left(e^{\psi}-1\right) \quad (21)$$

по координате t:

$$\Theta=\ln\left(1+\gamma\frac{t}{T_e}\right);\qquad t=\frac{T_e}{\gamma}\left(e^{\Theta}-1\right), \quad (22)$$

где β и γ – коэффициенты сжатия сетки, которые выбираются пользователем программ. Эти преобразования предложил Фельдберг [24]. Мы их используем для экспоненциального расширения сетки по координатам *x* и *t*.

Значения геометрических параметров в новых координатах имеют вид:

$$L\to\lambda=\tanh\left(\alpha\frac{L}{x_\alpha}\right);\quad L_1\to\lambda_1=\tanh\left(\alpha\frac{L_1}{x_\alpha}\right);$$

$$L_2\to\lambda_2=\tanh\left(\alpha\frac{L_2}{x_\alpha}\right);\quad L_3\to\lambda_3=\tanh\left(\alpha\frac{L_3}{x_\alpha}\right);$$

$$y_{max}\to\psi_{max}=\ln(1+\beta).$$

Математическая модель в преобразованных координатах.

Производная по времени (t) в соответствии с (22):

$$\frac{\partial}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial\Theta}\cdot\frac{d\Theta}{dt}=\frac{\gamma}{T_e}e^{-\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}; \quad (23)$$

по координате x в соответствии с (20):

$$\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial\varphi}\cdot\frac{d\varphi}{dx}=\frac{\alpha}{x_\alpha}\left(1-\varphi^2\right)\frac{\partial}{\partial\varphi}; \quad (24)$$

и

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}=\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\cdot\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\frac{\partial}{\partial\varphi}\cdot\frac{d^2\varphi}{dx^2}=$$

$$=\frac{\alpha^2}{x_\alpha^2}\left(1-\varphi^2\right)^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}-2\frac{\alpha^2}{x_\alpha^2}\varphi\left(1-\varphi^2\right)\frac{\partial}{\partial\varphi}; \quad (25)$$

по координате y в соответствии с (21):

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}=\frac{\partial^2}{\partial\psi^2}\cdot\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2+\frac{\partial}{\partial\psi}\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{\beta^2}{y_{max}^2}e^{-2\psi}\left(\frac{\partial^2}{\partial\psi^2}-\frac{\partial}{\partial\psi}\right). \quad (26)$$

Система дифференциальных уравнений (5) - (7) в преобразованных координатах теперь имеет вид:

$$\frac{\gamma}{T_e}e^{-\Theta}\frac{\partial c^+}{\partial\Theta}=D_+\left[\frac{\alpha^2}{x_\alpha^2}\left(1-\varphi^2\right)\left(\left(1-\varphi^2\right)\frac{\partial^2c^+}{\partial\varphi^2}-2\varphi\frac{\partial c^+}{\partial\varphi}\right)+\frac{\beta^2}{y_{max}^2}e^{-2\psi}\left(\frac{\partial^2c^+}{\partial\psi^2}-\frac{\partial c^+}{\partial\psi}\right)\right]-$$

$$-\frac{\alpha}{x_\alpha}\left(1-\varphi^2\right)V_\varphi\frac{\partial c^+}{\partial\varphi}-\frac{c^+}{\tau_+}-K_b\,c^+c^-; \quad (27)$$

$$\frac{\gamma}{T_e}e^{-\Theta}\frac{\partial c^-}{\partial\Theta}=D_-\left[\frac{\alpha^2}{x_\alpha^2}\left(1-\varphi^2\right)\left(\left(1-\varphi^2\right)\frac{\partial^2c^-}{\partial\varphi^2}-2\varphi\frac{\partial c^-}{\partial\varphi}\right)+\frac{\beta^2}{y_{max}^2}e^{-2\psi}\left(\frac{\partial^2c^-}{\partial\psi^2}-\frac{\partial c^-}{\partial\psi}\right)\right]-$$

$$-\frac{\alpha}{x_\alpha}\left(1-\varphi^2\right)V_\varphi\frac{\partial c^-}{\partial\varphi}-\frac{c^-}{\tau_-}-K_b\,c^+c^-; \quad (28)$$

$$\frac{\gamma}{T_e}e^{-\Theta}\frac{\partial c^*}{\partial\Theta}=D_*\left[\frac{\alpha^2}{x_\alpha^2}\left(1-\varphi^2\right)\left(\left(1-\varphi^2\right)\frac{\partial^2c^*}{\partial\varphi^2}-2\varphi\frac{\partial c^*}{\partial\varphi}\right)+\frac{\beta^2}{y_{max}^2}e^{-2\psi}\left(\frac{\partial^2c^*}{\partial\psi^2}-\frac{\partial c^*}{\partial\psi}\right)\right]-$$

$$-\frac{\alpha}{x_\alpha}\left(1-\varphi^2\right)V_\varphi\frac{\partial c^*}{\partial\varphi}-\frac{c^*}{\tau_*}+K_b\,c^+c^-, \quad (29)$$

где $K_b=k_{bi}C_0$,

$$V_\varphi=V_0\left(1-\frac{1}{h^2}\cdot\left[h-\beta^{-1}y_{max}\left(e^{\psi}-1\right)\right]^2\right).$$

Начальные и граничные условия:

$\Theta=0$ все φ :

$\psi\ge0$ $\quad c^+(\varphi,\psi,0)=c^-(\varphi,\psi,0)=c^*(\varphi,\psi,0)=0$;

$\Theta>0$ $\quad -1<\varphi<\lambda$:

$$\psi = 0 \qquad \frac{\partial c^+(\varphi,0,\Theta)}{\partial\psi} = \frac{\partial c^-(\varphi,0,\Theta)}{\partial\psi} = \frac{\partial c^*(\varphi,0,\Theta)}{\partial\psi} = 0;$$

$\lambda \le \varphi \le \lambda_1$:

$$c^+(\varphi,0,\Theta) = 1; c^-(\varphi,0,\Theta) = c^*(\varphi,0,\Theta) = 0;$$

$\lambda_1 < \varphi < \lambda_2$:

$$\frac{\partial c^+(\varphi,0,\Theta)}{\partial\psi} = \frac{\partial c^-(\varphi,0,\Theta)}{\partial\psi} = 0;\ c^*(\varphi,0,\Theta) = 0;$$

$\lambda_2 \le \varphi \le \lambda_3$:

$$c^+(\varphi,0,\Theta) = 0; c^-(\varphi,0,\Theta) = 1;\ c^*(\varphi,0,\Theta) = 0;$$

$\varphi > \lambda_3$:

$$\frac{\partial c^+(\varphi,0,\Theta)}{\partial\psi} = \frac{\partial c^-(\varphi,0,\Theta)}{\partial\psi} = 0;\ c^*(\varphi,0,\Theta) = 0;$$

все φ $\psi = \psi_{max}$:

$$\frac{\partial c^+(\varphi,\psi_{max},\Theta)}{\partial\psi} = \frac{\partial c^-(\varphi,\psi_{max},\Theta)}{\partial\psi} = \frac{\partial c^*(\varphi,\psi_{max},\Theta)}{\partial\psi} = 0;$$

$\varphi = 1$ все ψ :

$$c^+(\varphi,\psi,\Theta) = c^-(\varphi,\psi,\Theta) = c^*(\varphi,\psi,\Theta) = 0. \qquad (30)$$

Мгновенные токи в преобразованных координатах на первом и втором электродах соответственно вычислялись из следующих уравнений:

$$i_{up}(\Theta) = -nFC_0 w \frac{\beta x_\alpha}{\alpha y_{max}} \times$$

$$\times \int_{\lambda}^{\lambda_1} \left(D_+ \left.\frac{\partial c^+}{\partial\psi}\right|_{\psi=0} - D_- \left.\frac{\partial c^-}{\partial\psi}\right|_{\psi=0} \right) \frac{d\varphi}{1-\varphi^2}; \qquad (31)$$

$$i_{down}(\Theta) = -nFC_0 w \frac{\beta x_\alpha}{\alpha y_{max}} \times$$

$$\times \int_{\lambda_2}^{\lambda_3} \left(D_- \left.\frac{\partial c^-}{\partial\psi}\right|_{\psi=0} - D_+ \left.\frac{\partial c^+}{\partial\psi}\right|_{\psi=0} \right) \frac{d\varphi}{1-\varphi^2}. \qquad (32)$$

Мгновенная интенсивность ЭХЛ в преобразованных координатах имеет вид:

$$I_{ECL}(\Theta) = N_A \Phi_{ECL} k_f C_0 w \frac{x_\alpha y_{max}}{\alpha\beta} \times$$

$$\times \int_0^{\psi_{max}} \int_{-1}^{1} c^*(\varphi,\psi,\Theta) \frac{e^\psi}{1-\varphi^2} d\varphi\, d\psi. \qquad (33)$$

Результаты и обсуждение

Для проверки правильности произведенных вычислений мы сравнивали результаты, полученные при моделировании системы двух микрополосок-электродов в канале с нашими численными решениями, полученными для одной полоски в канале [29]. Такое сравнение является корректным, когда скорость бимолекулярных реакций равна нулю (k_{bi}=0), а геометрические размеры канала и электродов одинаковы. Сравнивался вычисленный ток для обеих задач. Наша идея состояла в следующем: создать такие условия электролиза, когда взаимодействие между двумя противоположно заряженными частицами отсутствует.

Следовательно, ток в таком случае будет находиться из уравнения ($x_{el} = x_{e2}$):

$$i(t) = -nFwD_+ \int_L^{L_1} \left.\frac{\partial C^+}{\partial y}\right|_{y=0} dx =$$

$$= -nFwD_- \int_{L_2}^{L_3} \left.\frac{\partial C^-}{\partial y}\right|_{y=0} dx. \qquad (34)$$

Табл. 1 содержит основные параметры для численного моделирования, которые использовались для обеих задач в целях сравнительного анализа. Табл. 2 показывает вычисленные токи для обеих задач и полученный процент сходимости. Сравнение полученных численных результатов двух задач дало прекрасную сходимость – маленький процент ошибок для задачи канал с двумя полосками – меньше, чем 0,1587% при различных значениях скорости потока в канале.

Таблица 1

Основные параметры, используемые в расчетах

Длина первого электрода	$x_{e1} = L_1 - L$	5 мкм
Длина щели между электродами	$x_{gap} = L_2 - L_1$	1 мкм
Длина второго электрода	$x_{e2} = L_3 - L_2$	5 мкм
Ширина электрода	w	0,087 см
Ширина канала	d	0,2 см
Высота канала	2h	0,0116 см
Коэффициент диффузии	D	$1 \cdot 10^{-5}$ см^2 с$^{-1}$
Начальная концентрация	C_0	$1 \cdot 10^{-6}$ моль см$^{-3}$
Длительность электролиза	T	0,001 с
Размер сетки по времени	NT	1000
Коэффициент сжатия сетки по *x* - координате	A	1
Коэффициент сжатия сетки по *y* - координате	β	0,01
Коэффициент сжатия сетки по *t* - координате	γ	10

На рис. 2,3 показаны распределения вычисленных интенсивностей ЭХЛ во времени оси и по координате x.

Рис. 2 демонстрирует развитие интенсивности свечения ЭХЛ от первых моментов электролиза до приближения ее к своему стационарному значению в последние мгновения электролиза (T = 0,01 с).

Таблица 2

Вычисленные токи для задач: канал с двумя электродами-микрополосками и канал с одним электродом-микрополоской

Скорость потока v_f, см^3 с$^{-1}$	Вычисленный ток, мкА		Ошибки сходимости, %
	одна микрополоска	две микрополоски	
0,0005	0,37189	0,37242	0,1425
0,001	0,37199	0,37252	0,1425
0,005	0,37519	0,37575	0,1493
0,01	0,38429	0,38490	0,1587

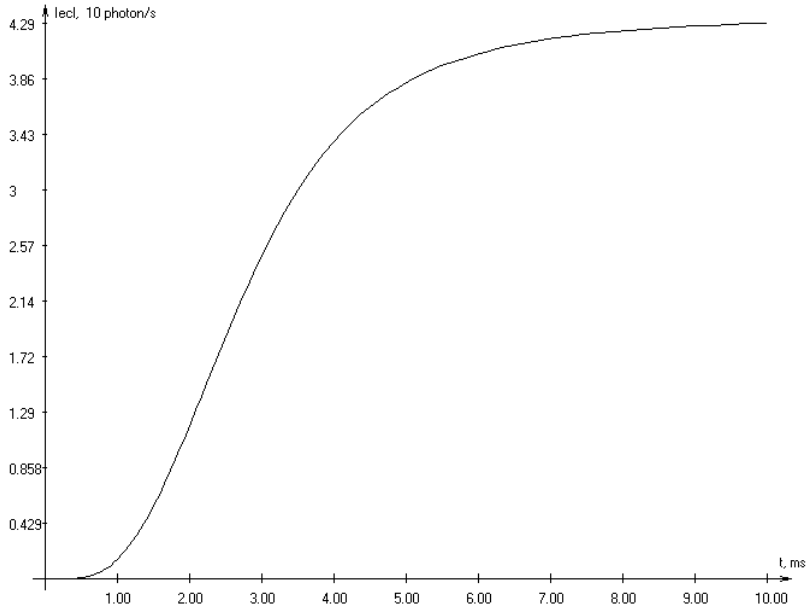


Рис. 2. Распределение интенсивности ЭХЛ вдоль оси времени для параметров из табл. 1 и $x_{el} = x_{gap} = x_{e2} = 3$ мкм; $v_f = 0{,}005$ см^3/с; T = 0,01 с

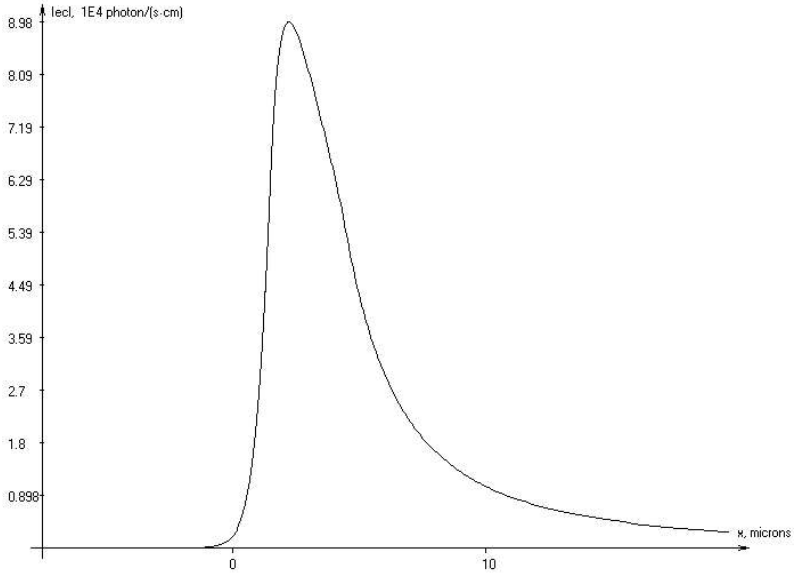


Рис. 3. Распределение интенсивности ЭХЛ вдоль оси x для параметров из табл. 1 и $x_{el} = x_{gap} = x_{e2} = 3$ мкм; $v_f = 0.01$ см^3/ с; T = 0,008 с

На рис. 3 показано распределение интенсивности ЭХЛ вдоль оси *x*, уравнение для вычисления которой имеет вид:

$$I_{ECL}(x,t) = N_A \Phi_{ECL} k_f w \int_0^{2h} C^*(x,y,t)dy . \quad (35)$$

Все программы написаны с использованием среды Delphi 5 и были исполнены на ПК с процессором Intel Pentium II 350 MHz.

Выводы

Задачи конвективно-диффузионного массопереноса в канале с двумя микрополосками-электродами в условиях нестационарного электролиза могут быть успешно решены применением метода переменных направлений с использованием неравномерных сеток по всем направлениям, а также равномерной автоматически выбираемой сетки. Численное моделирование было проведено применительно к исследованию возможности реализации ЭХЛ в описанной системе канал с двумя микрополосками-электродами.

Мы использовали программу с автоматически выбираемой сеткой для оптимизации выбора размера сетки по трем направлениям (*x, y, t*), чтобы затем применить программу с неравномерной сеткой по всем направлениям для получения эффективного, точного и стабильного численного решения на границе электрод/раствор, где протекают основные реакции образования и рекомбинации электрогенерированных частиц.

Вычисленные токи с использованием неравномерных сеток по всем координатам для задачи канал с двумя микрополосками-электродами мы сравнивали с нашими недавними решениями для одной микрополоски в канале [29]. Вычисленные токи, полученные в программе для двух микрополосок в канале, дали прекрасную сходимость с токами, полученными в программе с одной микрополоской в канале (табл.2). Сходимость составила менее чем 0,1587%. В обеих задачах применялись одинаковые неравномерные сетки по всем трем координатам с регулируемыми параметрами сжатия сеток по *координате x* ($\alpha = 1$), по *координате y* ($\beta = 0{,}01$) и по *координате t* ($\gamma = 10$).

Основной вывод следующий: первый подход дает пользователю программ возможность оценить, каков должен

быть размер сетки, автоматический выбор которой по программе зависит от задаваемых пользователем основных геометрических параметров канала, микрополосок-электродов, длительности электролиза, скорости потока, а также физико-химических параметров эксперимента – коэффициентов диффузии всех частиц, начальной концентрации и т.п. Второй подход позволяет пользователю, учитывая знания о размерах сетки по всем координатам, применить неравномерные сетки, которые дают сгущение сетки на границах электродов и как следствие более точные решения в тех областях, где происходят ЭХЛ реакции. Сочетание двух подходов дадут необходимую точность решений и экономию компьютерного времени исполнения программ.

Литература: 1. *Braun R.*, J. Electroanal. Chem., 19, 1968. P.23. 2 *Matsuda H.*, J. Electroanal. Chem., 16, 1965. P.153. 3. *Aoki K. and Matsuda H.*, J.Electroanal. Chem., 94, 1978. P.157. 4. *Cook R. N.*, D. Phil. Thesis, University of Oxford, 1973. P. 313. 5. *Compton R.G and Stearn G.M.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84. 1988. P.4349. 6. *Compton R.G., Coles B.A. and Fisher A.C.*, J. Phys. Chem., 98 (1994) 2441. 7. *Rees N.V., Dryfe R.A.W., Cooper J.A., Coles B.A., Compton R.G, Davies S.G. and McCarthy T.D.*, J. Phys. Chem., 99 (1995) 7096. 8. *Rees N.V., Alden J.A., Dryfe R.A.W., Compton R.G. and Coles B.A.*, J. Phys. Chem., 99 (1995) 14813. 9. *Alden J.A. and Compton R.G.*, J. Electroanal. Chem., 404 (1996), 27. 10. *McCarthy G.J.*, Investigation into the Multigrid Code MGD1, Harwell Rep. AERE-R 10889, 1983. 11. *Wesseling P.*, Multigrid Methods, Lecture Notes in Mathematics, no. 960, Springer-Verlag, Berlin, 1982, p.614. 12. *Wesseling P.*, SIAM J. Sci. Stat. Comput., 3. 1982. P.387. 13. *Bramble J.H.*, Multigrid Methods, Pitman Research Notes in Mathematics Series, no. 294, Longman, Harlow, 1993. 14. *Paddon D.J. and Holstein H.*, Multigrid Methods for Integral and Differential Equations, Clarendon Press, Oxford, 1983. 15. *Alden J.A. and Compton R.G.*, J. Electroanal. Chem., 415 (1996), 1. 16. *Gerisher H., Mattes I. and Braun R.*, J. Electroanal. Chem., 10 (1965) 553. 17. *Compton R.G., Coles B.A., Gooding J.J., Fisher A.C. and Cox T.I.*, J. Phys. Chem., 98. 1994. P.2446. 18. *Faulkner L.R., Tachikawa H., Bard A.J.,* J. Amer. Chem. Soc., no.3, 94 (1972) 691. 19. *Tachikawa H., Bard A.J.*, J. Chem. Phys. Lett., no.2, 26 (1974) 246. 20. *Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожицкий Н.Н./* / Итоги науки и техники. ВИНИТИ. Сер. Радиац. химия. Фотохимия. 1979. №2.135 с.21. *Levich G.*, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962. 22. *Lйvкque M.*, Ann. Mines. Mem. Ser. 1928, 12/13, 201. 23. *Pastore L., Magno F., Amatore C.A.*, J. Electroanal. Chem., 301, (1991), 1. 24. *Feldberg S.W.*, J. Electroanal. Chem., 127, (1981), 1. 25. *Heinze J. and Stцrzbach M.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90 (1986) 1043. 26. *Heinze J.*, Electroanalysis, 124 (1981) 73. 27. *Thomas L.H.*, Elliptic problems in linear difference equations over a network, Watson Sci. Comput. Lab. Rept.,Columbia University, New York, 1949. 28. *Bruce G.H., Peaceman D.W., Rachford H.H., Rice J.D.*, Trans. Am. Inst. Min. Engrs (Petrol Div.), 198 (1953) 79. 29. *Свирь И.Б., Клименко А.В. и Комптон Р.Г.* / Радиоэлектроника и информатика. 2000, № 2. С. 29-33.

Поступила в редколлегию 30.11.2000

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

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

УДК 621.3

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ LRC-СХЕМ АКТИВНОЙ ПОЛОСОВОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРЕСЕЛЕКТОРОВ РАДИОСИГНАЛОВ

КОРНИЛОВСКАЯ Н.В.

Приводятся результаты исследований параметров и характеристик одной из разновидностей LRC-схем активных полосовых фильтров. Показывается, что, в отличие от RC-схем такого же назначения, жёстких требований по отношению к точности подбора комплектующих нет, их количество в рассматриваемых LRC-схемах меньше, чем в RC-схемах, и поэтому они проще в монтаже и отладке. С точки зрения минимального искажения спектров применяемых сигналов АЧХ и ФЧХ рассматриваемых LRC-схем лучше, чем RC-схем. Предложенные к рассмотрению LRC-схемы легко перестраиваются по частоте, полосе пропускания, коэффициенту прямоугольности.

В радиотехнической схемотехнике сегодня доминирующее положение занимают RC-схемы частотной селекции [1]. LC-схемы не получили такого широкого распространения, так как катушки индуктивности имеют целый ряд недостатков, самым существенным из которых является плохая технологичность. Однако LC-схемы обладают гораздо большими потенциальными возможностями частотной селекции, чем RC-схемы. В RC-схемах используется зависимость от частоты только одного элемента, а в LC-схемах – двух элементов, причём эта зависимость взаимообратная. Это соображение можно подтвердить сравнением основных RC-схем частотной селекции двойного Т-образного моста и моста Вина со схемами на основе LC-резонансного контура. В LC-схемах меньше комплектующих, поэтому они проще в сборке и отладке. Кроме того, они значительно проще обеспечивают требуемую избирательность.

В [1] отмечается следующее. "Введение в конструкцию катушек индуктивности даёт возможность создать фильтр с любой желаемой близостью участка характеристики в полосе пропускания к гори-