

## ЕCL-PACKAGE – ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА МИКРОЭЛЕКТРОДАХ

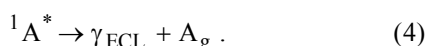
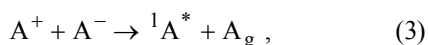
СВИРЬ И.Б.

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

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

- сферическом;
- микродисковом;
- микрополосках в канале

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



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

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

ственной характеристикой испускающих световых квантов и отвечает за формирование спектра ЭХЛ.

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

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

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

### Основные методы и подходы

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

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

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

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

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

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

Основные уравнения массопереноса:

– микросфера

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

– микродиск

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

– микродиск (в сферических координатах)

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

– микрополоски-электроды в канале

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

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

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

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

### Трансформации координат и конформные отображения

#### Сферический электрод

##### 1. Конформное отображение

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

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

где  $r$  – пространственная координата;  $r_s$  – радиус сферы.

Мгновенная интенсивность ЭХЛ в новых координатах:

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

##### 2. Экспоненциально-расширяющаяся сетка

Была применена трансформация, предложенная Фельдбергом:

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

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

Интенсивность ЭХЛ в преобразованных координатах имеет вид:

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

#### Микродисковый электрод

Конформное отображение, предложенное Аматоном и Фоссетом [13]:

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

Авторами [8, 10] было предложено обратное преобразование:

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

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

Мгновенная интенсивности ЭХЛ имеет вид:

$$I_{ECL}(\Gamma) = 4\pi \Phi_{ECL} N_A r_d^3 \iint_{00} C^*(\Theta, \Gamma, T) R |\det J| d\Theta d\Gamma,$$

$$\text{здесь } |\det J| = -\frac{\pi}{2} \frac{\Theta^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)(1-\Theta^2)}{\cos^3\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)(1-\Theta^2)^{1/2}} \text{ – якобиан}$$

преобразования;  $r_d$  – радиус диска.

#### Микродисковый электрод (сферические координаты)

Область моделирования:

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

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

здесь  $r_d$  – радиус диска.

Мгновенная интенсивность определялась как

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

*Микрополоски-электроды в канале (декартовы координаты)*

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

*Область моделирования*

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

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

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

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

Основные используемые в процессе моделирования соотношения:

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

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

где  $x_e = \max(x_{e1}, x_{e2})$ ;

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

3) Для ограничения размеров вычислительной области применялось неравенство

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

Длительность электролиза  $T_e$  определялась пользователем программ.

Мгновенную интенсивность ЭХЛ определяли как

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

где  $w$  – ширина электродов-микрополосок.

2. Неравномерная сетка.

*По координате  $x$  (прямое и обратное преобразования):*

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

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

*по координате  $y$  (прямое и обратное преобразования):*

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

*по координате  $t$  (прямое и обратное преобразования):*

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

где  $\beta$  и  $\gamma$  – коэффициенты сжатия сетки, которые выбираются пользователем программ. Эти преобразования предложил Фельдберг [17].

Мгновенная интенсивность ЭХЛ в преобразованных координатах имеет вид:

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

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

Поступила в редколлегию 19.03.2001

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

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