Академія наук України
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОБУДУВАННЯ

На правах рукопису

СВІРЬ ІРИНА БОРИСІВНА

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МАСОПЕРЕНОСУ В ЕЛЕМЕНТАХ РІДИННО-ФАЗНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

05.13.18 - теоретичні основи математичного моделювання, чисельні методи та комплекси програм

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Харків - 1994

АВ 30.007

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Харківському державному технічному університеті радіоелектроніки на кафедрі теоретичної електротехніки й електроніки.

Науковий керівник – професор, доктор фізико-математичних наук Бих Анатолій Іванович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор Дикарев Вадим Анатолійович;

кандидат фізико-математичних наук, доцент Звягінцев Анатолій Олександрович.

Провідна організація – НВО "Хартрон", Міністерство машинобудування, військово-промислового комплексу та конверсії України, м.Харків

Захист відбудеться "18" 05 1994 р. о 14 год. в ауд. № 1112 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 016.22.02 при Інституті проблем машинобудування АН України, 310046, Харків-46, вул. Пожарського, 2/10.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем машинобудування АН України, 310046, Харків-46, вул. Пожарського, 2/10.

Автореферат розісланий "01" 04 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук Шейко Т.І.

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00756519 (X)

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

АВ-30.007

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення та дослідження математичних моделей процесів виникнення та кінетики явища електрохемілюмінесценції (ЕХЛ), суть якого полягає у виникненні хемілюмінесценції під час електролізу розчинів складних органічних сполук, дозволяє розвинути перспективні напрями у сучасній функціональній мікроелектроніці - рідинно-фазній електроніці під час створення оптохемотронних елементів. В ЕХЛ-елементі, що перетворює електричну енергію в світлову, є два канали (електрохімічний та оптичний), які можна використовувати для виконання задач перетворення, передачі, відтворення та зберігання інформації.

Явище ЕХЛ відомо з середини 60-х років. У зарубіжній періодичній пресі більша частина робіт присвячена дослідженню фізико-хімічних аспектів ЕХЛ і лише в деяких розглянуті її характеристики та галузі застосування. Вивчення можливостей практичного застосування ЕХЛ почалось лише в останні роки. У нашій країні дослідження ЕХЛ проводилось в НВО "Монокристалреактив" під керівництвом Б.М.Красовицького та Л.Я.Малкеса (синтез і дослідження органолюмінофорів), в ІХФ АН Росії та ВХ ІХ АН Росії під керівництвом Р.Ф.Васильєва та В.П.Казакова (дослідження механізмів і кінетики ЕХЛ), ІФ Беларусі під керівництвом А.М.Рубінова та В.І.Томіна (дослідження механізмів ЕХЛ і можливості створення ОКГ), МРІ та РНДІфізпроблем (розробка ЕХЛ-випромінювачів).

Щоб розширити можливості практичного застосування ЕХЛ, які обмежені, насамперед, відсутністю повної та надійної теорії цього явища, до функціональних аспектів якої відносяться проблеми транспорту речовини, кінетика та механізм реакцій, що супроводжують ЕХЛ, визначення області їх найбільш ймовірного проходження й оцінка факторів, що сприяють ефективному перетворенню енергії електролізу в світло, необхідно розробити та дослідити математичні моделі процесів виникнення та кінетики ЕХЛ, розподіл заряду в зоні рекомбінації для об'ємних ЕХЛ-елементів і в так званих тонких шарах (безелектролітні ЕХЛ-елементи).

Важливим етапом сучасного теоретичного дослідження є за-

стосування чисельних методів і обчислювальної техніки для математичного моделювання процесів в ЕХЛ-елементах різної конструкції (з електродом у формі диска, диска з кільцем та плоского електрода) для створення приладів і пристроїв з поліпшеними світлотехнічними, енергетичними та часовими параметрами; оптимізувати хід експериментальних досліджень.

Дисертаційна робота виконувалась в період з 1985р. по 1993р. у Харківському інституті радіоелектроніки на кафедрі теоретичних основ електротехніки відповідно до таких планів наукових і дослідних робіт: д/б теми №206 (№ д.р.01890088541) "Дослідження ЕХЛ з метою розробки та створення оптохемотронних приладів і пристроїв", д/б теми №206-1 (№д.р.01931039100) згідно з Наказом Міносвіти України від 31.03.92 №68 за Програмою №5 "Дослідження рідинно-фазної електрохемілюмінесценції з метою створення методів аналізу гетерогенності провідних поверхонь".

Саме грунтуючись на практичній важливості й актуальності створення та дослідження математичних моделей процесів ЕХЛ із застосуванням обчислювальної техніки та чисельних методів дослідження для розробки пристроїв і приладів рідинно-фазної електроніки була розпочата ця робота та сформульовані її основні задачі.

Метою роботи є створення та дослідження математичних моделей кінетики процесів ЕХЛ, що протікають в об'ємних і тонкошарових елементах різної конструкції при різних умовах збудження ЕХЛ, для розробки приладів і пристроїв рідинно-фазної електроніки.

Задачі дослідження:

- розвинути теорію дифузійної та дифузійно-конвективної кінетики ЕХЛ аналітичними та чисельними методами для різних режимів збудження (імпульсний електроліз) елементів різної конструкції (з електродом у формі диска, диска з кільцем, плоского та у вигляді штиря) і провести порівняння отриманих результатів з відомими експериментальними залежностями;

- розробити алгоритми розв'язання математичних моделей процесів конвективного та дифузійно-конвективного масопереносу для елементів з обертовим дисковим електродом (ОДЕ) і конвективного масопереносу для елементів з плоским електро-

дом, що виникає під час прокачування активного середовища; одержати просторові та часові характеристики розподілу реагентів реакції переносу електрона (РПЕ); порівняти два види конвекції;

- провести чисельне моделювання процесів масопереносу в елементах з ОДЕ та з обертовим дисковим електродом з кільцем (ОДЕК); провести порівняльний аналіз отриманих результатів;
- створити та дослідити математичну модель тонкошарової безелектролітної комірки при стаціонарних умовах електролізу.

Методи досліджень: аналітичні та чисельні із застосуванням засобів обчислювальної техніки, а також класичного апарата математичної фізики.

Наукова новизна роботи:

1. Розроблено алгоритм дослідження математичної моделі процесів дифузійного масопереносу, що приводять до ЕХЛ, під час біполярного імпульсного електролізу в елементі з нерухомими електродами.

2. У межах поставленої математичної моделі розв'язано рівняння процесів масопереносу, що супроводжують ЕХЛ, в елементі з ОДЕ та елементі з прокачуванням активного середовища уздовж плоского нерухомого електрода.

3. Визначено залежності швидкості РПЕ та положення центру області рекомбінації в елементі з ОДЕ під час біполярного імпульсного електролізу.

4. Наведено алгоритм дослідження математичної моделі процесів масопереносу в елементі з ОДЕК новим методом.

5. Створено математичну модель тонкошарової безелектролітної комірки при стаціонарних умовах електролізу та алгоритм її розв'язку.

Ступінь новизни результатів, отриманих автором:

- результати є новими (розділ 4);
- окремі результати не нові (розділи 1,2,3).

Особистий внесок автора. У роботах, написаних у співавторстві, автору належать:/1/ - розробка алгоритму розв'язку математичної моделі конвективного та конвективно-дифузійного масопереносу в елементі з ОДЕ з нерухомим електродом під час прокачування активного середовища, аналітичне розв'язання рівняння розподілу заряду у межах гідродинамічного і дифузійного

шарів; /2-4,7,8/ - автором розроблена математична модель тонкошарової (ТШ)-безелектролітної комірки при стаціонарних умовах електролізу та проведено чисельне моделювання поставленої задачі; /5/ - автором написана програма обчислення тета-функцій Якобі з дійсними та комплексними аргументами; /6/ - отримані (чисельно) залежності швидкості РІЕ та положення області рекомбінації в елементі з ОДЕ під час біполярного імпульсного електролізу.

Обгрунтованість і вірогідність наукових результатів зумовлюється застосуванням класичного апарата математичної фізики, математичного апарата аналітичних і чисельних методів для розв'язання задач просторово-часового розподілу реагентів і продуктів ЕХЛ-реакцій, розробкою математичних моделей електрохімічних процесів для ЕХЛ-елементів з ОДЕ та з ОДЕК, використанні чисельного моделювання для вивчення дифузійної та конвективної кінетики ЕХЛ при різних режимах збудження. Вірогідність результатів підтверджується також і фізичною наочністю, збігом ряду окремих положень кінетики дифузійно-конвективного масопереносу з аналітичними та чисельними результатами інших дослідників і деякими експериментальними даними.

Наукова цінність та практичне значення роботи полягає у дальшому розвитку теорії кінетики ЕХЛ завдяки створенню та розв'язанню математичних моделей процесів, що супроводжують ЕХЛ, близьких до реальних, з відтворюваними результатами завдяки вірно вибраним чисельним методам, що дозволяє розробити та створити оптохемотронні прилади та пристрої рідинно-фазної електроніки з поліпшеними енергетичними, світлотехнічними та часовими параметрами; прогнозувати, а також оптимізувати хід експерименту.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Ш всесоюзній конференції з електрохімічних методів аналізу (м.Томськ,1989), на Ш всесоюзній нараді з хемілюмінесценції (м.Рига,1990), на XII всесоюзній нараді з електрохімії органічних сполук (м.Караганда, 1990), на Міжнародній конференції з аналітичної хімії (Німеччина, м.Лейпціг,1991).

Публікації: за темою дисертації опубліковано 8 робіт, із них 2 статті, 5 тез доповідей, І оригінальна програма опубліко-

кована та прийнята до Держфонду алгоритмів і програм СРСР та УкрРФАП.

Структура й обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновку, списку літератури, що містить 100 найменувань, 39 рисунків, 4 таблиць, усього 152 сторінки.

ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі розглянуто загальні відомості про ЕХЛ та ЕХЛ-елементи. Процеси, що приводять до ЕХЛ, можна подати у вигляді послідовно розділених за часом гетерогенних і гомогенних реакцій переносу електрона (РПЕ), в результаті яких відбувається утворення різноіменно заряджених іон-радикалів A^+ (катіонів) та A^- (аніонів) органолюмінофора A_0 (ЕХАОЛ), потім завдяки дифузії чи конвекції електрогенеровані частинки вступають в реакцію переносу електрона з виділенням енергії, достатньої для переводу однієї із реагуючих частинок в електронно-збуджений стан $^1A^*$, випромінювання з якого можна спостерігати у вигляді квантів ЕХЛ ($\gamma_{ЕХЛ}$). Звичайно ЕХЛ реалізується у розчинах-електролітах під час електролізу біполярною імпульсною напругою з амплітудами, достатніми для генерування редокс-станів робочої речовини (органолюмінофора).

Процес ЕХЛ у значній мірі зумовлюється транспортом реагентів гомогенної РПЕ від міжфазної межі (місця їх народження) в зону реакції, зустрічним потоком частинок (продуктів цих реакцій) і деякими іншими видами руху, в яких можуть брати участь заряджені частинки (міграція під дією подвійного електричного шару (ПЕШ)),а також переміщуванням розчину за рахунок конвекції. У цьому розділі розглянуто моделювання дифузійної кінетики ЕХЛ, транспортних явищ в ЕХЛ-елементах грунтуючись на другому законі Фіка для півнескінченної лінійної дифузії незаряджених частинок:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \qquad (I)$$

де C - концентрація незаряджених частинок, $\mathcal{D}$ - коефіцієнт дифузії цих частинок.

Інтенсивність ЕХЛ обчислювали як число квантів, випромі-

нюваних з одиниці об'єму за одиницю часу,

$$I_{ЕХЛ} = \varphi_{ЕХЛ} \cdot K_{бі} C^{+} C^{-} , \qquad (2)$$

де $\varphi_{ЕХЛ}$ – квантова ефективність ЕХЛ, $K_{бі}$ – бімолекулярна константа швидкості, C^{+} і C^{-} – концентрації частинок A^{+} та A^{-} відповідно.

Моделювався процес дифузійного масопереносу в об'ємному ЕХЛ-елементі з нерухомим циліндричним електродом, який поляризують біполярними зсунутими за часом імпульсами напруги, за умовою відсутності в елементі міграції та природної конвекції, коли транспорт частинок зумовлюється лише дифузією. Процес електролізу можна розділити на три фази: анодну (окислення), паузу та катодну фазу (відновлення), які повторюються за часом. Оскільки діаметр електрода достатньо малий, торцевими втратами можна знехтувати і обмежитися двома змінними: x – відстанню від осі циліндра і часом t, що минув від початку електролізу.

Математична модель процесу дифузійного масопереносу в елементі за даних умов являє собою системи диференціальних рівнянь другого порядку в частинних похідних з початковими та межовими умовами для кожної фази електролізу.

Перші дві фази електролізу: анодна та пауза, що є підготовчими, являють собою систему лінійних диференціальних рівнянь другого порядку параболічного типу:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} , \qquad (3)$$

$$\frac{\partial C^{+}}{\partial t} = D_{+} \frac{\partial^2 C^{+}}{\partial x^2} - \frac{C^{+}}{\tau_{+}} , \qquad (4)$$

з різними початковими та межовими умовами для кожної фази електролізу; де C_g – концентрація частинок A_g ; D_{+} і D_g – коефіцієнти дифузії частинок A^{+} і A_g ; τ_{+} – час життя частинки A^{+}.

Чисельне розв'язання цієї лінійної задачі здійснювалось методом скінченних різниць. Використовувалась неявна схема Кранка-Ніколсона, внаслідок притаманного їй другого порядку точності за часовим кроком ця схема становить основу популярного методу розв'язання параболічних рівнянь в частинних похідних і є безумовно стійкою схемою.

Система диференціальних рівнянь з початковими та межовими умовами, що описує катодну фазу електролізу, є нелінійною

задачею:

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 C^+}{\partial x^2} - K_{бі} C^+ C^- \quad , \qquad (5)$$

$$\frac{\partial C^-}{\partial t} = D_- \frac{\partial^2 C^-}{\partial x^2} - K_{бі} C^+ C^- \quad , \qquad (6)$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} + K_{бі}^g C^+ C^- + K_f C^* \, , \qquad (7)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} + K_{бі}^* C^+ C^- - \frac{C^*}{\tau_f} \quad , \qquad (8)$$

де C^* - концентрація частинок $^1A^*$; D_* - коефіцієнт дифузії частинок $^1A^*$; $K_{бі}^g$, $K_{бі}^*$, K_f -константи швидкості відповідних реакцій; τ_f - час життя частинки $^1A^*$.

Чисельне розв'язання даної системи нелінійних диференціальних рівнянь здійснювалось ітераційними методами. Використовувався метод Якобі, асимптотична швидкість збіжності якого дорівнює $(1-\mu_m)$, де μ_m - максимальне власне значення блочної матриці Якобі. Для прискорення збіжності ітераційної схеми використовувався метод Чебишева.

Проведене чисельне моделювання перших двох фаз електролізу показало, що праві частини рівнянь (3) і (4), в яких присутні члени, що описують процеси народження або зникнення частинок, не впливають на стійкість скінченно-різницевих схем. Стійкість перевірялась методом енергетичних нерівностей. Розв'язання рівнянь (5)-(8), проведене за методом Якобі, досягалось за 400 ітерацій, за методом прискореної збіжності - за 30 ітерацій. Програми написані на Фортрані.

Результати обчислень показали, що отримані просторово-часові розподіли C^+, C^-, C_g і C^* добре погоджуються з експериментальними даними різних авторів (зокрема Фолкнера), що дозволяє судити про адекватність математичної моделі дифузійного масопереносу, що розглядається, реальним процесам, які протікають в ЕХЛ-елементі під час біполярного імпульсного збудження, а також коректності алгоритму її дослідження, що пропонується.

Це, в свою чергу, дозволяє використовувати дану математичну модель для оптимізації режиму збудження елемента, а також прогнозування ходу експерименту, для дальшого вивчення впливу

дифузії на процес виникнення ЕХЛ.

У другому розділі досліджувались процеси конвективного та дифузійно-конвективного масопереносу в об'ємних ЕХЛ-елементах, а також порівнювались два види конвекції, що виникає під час руху електрода чи під час прокачування електроліту вздовж нерухомого електрода. В об'ємних ЕХЛ-елементах з нерухомими електродами в умовах дифузійного масопереносу активної речовини інтенсивність і стабільність світіння звичайно невисокі. Це пояснюється істотним зменшенням концентрації молекул органолюмінофора в приелектродній області, накопиченням поблизу електрода продуктів хімічних реакцій, що гасять ЕХЛ, та забрудженням ними поверхні електрода. Проведений аналіз шляхів поліпшення параметрів ЕХЛ-елементів показав, що найбільш ефективним є використання конвективного масопереносу в цих елементах. Створення в ЕХЛ-елементах умов конвективного масопереносу дозволяє усунути вищеперелічені труднощі, що досягається застосуванням обертового дискового електрода (ОДЕ) або під час прокачування електроліту вздовж електрода.

У цьому розділі розв'язана задача дифузійно-конвективного масопереносу в ЕХЛ-елементах з ОДЕ під час біполярного імпульсного електролізу для випадку, що часто трапляється в практиці, коли швидкість гомогенних реакцій переносу заряду контролюється швидкістю доставлення частинок до поверхні електрода та їх відведення до приелектродної області, де найбільш імовірне виникнення емітерів ЕХЛ в реакціях рекомбінації. Розв'язуючи систему диференціальних рівнянь дифузійно-конвективного масопереносу поблизу поверхні ОДЕ, визначається положення центру області рекомбінації катіон- та аніон-радикалів як відстань d від поверхні ОДЕ, де концентрації цих частинок рівні між собою:

$$\frac{1}{d}\Big|_{t>\tau_f} = 1{,}46\,\alpha^{1/3}\,erf\left[1{,}877\,D\alpha^{2/3}(t-\tau_f)\right]^{1/2} + 2\exp\left[-1{,}877\,D\alpha^{2/3}(t-\tau_f)\right] / \left/ \left[\pi D(t-\tau_f)\right]^{1/2} - 0{,}73\,\alpha^{1/3}\,erf\left(1{,}877\,D\alpha^{2/3}t\right)^{1/2} - \exp\left(-1{,}877\,D\alpha^{2/3}t\right) / (\pi Dt)^{1/2}, \right. \quad (9)$$

$\alpha = a_2\omega^{3/2}\nu^{-1/2}D^{-1}$, де $a_2 = 0{,}51$; ω - кутова швидкість обертання диска; ν - кінематична в'язкість; $erf(y)$ - інтеграл імовірності.

Одержані результати показали, що зі збільшенням швидкості обертання дискового електрода ω область рекомбінації на-

ближується до поверхні ОДЕ і зі збільшенням тривалості електролізу зостається практично нерухомою, відображуючи той факт, що при великих швидкостях обертання електрода положення області рекомбінації повністю визначається конвективним рухом середовища.

Швидкість реакції переносу електрона N у зоні рекомбінації в умовах дифузійно-конвективного масопереносу можна визначити як потік електрогенерованих частинок через площину, що проходить через координату $z = d$ та паралельну поверхні ОДЕ у припущенні, що константа швидкості рекомбінації є достатньо високою

$$N = SD \lim_{z \to d} \frac{\partial C^+}{\partial z} = -SD \lim_{z \to d} \frac{\partial C^-}{\partial z} = SD \left. \frac{\partial \delta}{\partial z} \right|_{z=d} , \qquad (10)$$

де S - площа електрода; $\delta = (C^+ - C^-)/C$, де C^+ і C^- - концентрації реагентів РПЕ, C - початкова концентрація речовини-люмінофора.

Розроблено алгоритм розв'язання математичної моделі процесу конвективно-дифузійного масопереносу в ЕХЛ-елементах з проточним електролітом і з ОДЕ під час квазістаціонарного збудження елемента з надлишком частинок окислювача (відновника). У певному наближенні одержано вираз для просторово-часового розподілу частинок ЕХАОЛ в ЕХЛ-елементі з прокачуванням активного середовища вздовж плоского нерухомого електрода поблизу пограничного гідродинамічного та дифузійного шарів:

$$C^+(\eta,t) = C/2 \; \exp(-a\eta^3/6)\left[\exp(-\eta\sqrt{6}\,)\,\mathrm{erfc}(\eta/2\sqrt{6/\kappa_1 t}\,) - \sqrt{\kappa_1 t}\,) + \right.$$

$$\left. + \exp(\eta\sqrt{6}\,)\,\mathrm{erfc}(\eta/2\sqrt{6/\kappa_1 t}\,) + \sqrt{\kappa_1 t}\,)\right] , \qquad (11)$$

де $a = \alpha\sqrt{\nu}/2D$, $\alpha = 1{,}33$; $\eta = y/2\sqrt{U_0/\nu x}$; y - координата, що є нормальною до поверхні електрода; $6 = (4\kappa_1\nu^2/DU_0^2)\mathrm{Re}$, де U_0 - швидкість прокачування розчину; Re - число Рейнольдса ($\mathrm{Re} = \frac{U_0 x}{\nu}$).

Аналіз рівняння (II) показує, що вираз у квадратних дужках описує дифузійну складову масопереносу частинок на електродах, що обтікаються розчином, а член $\exp(a\eta^3/6)$ - конвективну складову. У початкові моменти часу електролізу превалює дифузійне доставлення частинок до поверхні електрода, а при тривалому часі - конвективне. При $t \to \infty$:

$$C^+(\eta,t) \simeq C \cdot \exp(-a\eta^3/6 - \eta\sqrt{6}\,). \qquad (12)$$

Час встановлення стаціонарного режиму розподілу C^+ в нормальному напрямку до електрода дорівнює $\tau_y = 5y/\sqrt{\kappa_1 D}$. Істотний внесок конвективної складової масопереносу починає відчуватися (10%) на відстанях $y = 6 \cdot 10^{-4}$ см ($x = 0{,}1$ см, $v_0 = 100$ см/с).

Аналогічне аналітичне моделювання проведено для ЕХЛ-елемента з ОДЕ. Слід відзначити, що стаціонарний розподіл C^+ у більшій мірі визначається кінетичними параметрами (константою κ_1), ніж дифузійним рухом частинок, тобто глибина проникнення частинок A^+ $\mu e = \sqrt{D/\kappa_1}$, і тут конвективне перенесення не є істотним. В той же час зміна реагентів ЕХЛ-реакцій, що не зазнають хімічних перетворень (A_2), відбувається у межах дифузійного шару, і при великих швидкостях масопереносу активного середовища його дифузійна та конвективна складові становляться порівнянними, що виявляється у помітному збагаченні приелектродного шару молекулами A_2.

Таким чином, значне збільшення $I_{ЕХЛ}$ та довговічності роботи ЕХЛ-елементів з конвективним рухом розчину, що спостерігаються експериментально, одержує достатньо повне теоретичне пояснення у межах математичної моделі дифузійно-конвективного масопереносу, де здійснюється збагачення приелектродного шару молекулами органолюмінофора та збільшується швидкість доставлення частинок в область, де найбільш імовірні гомогенні РПЕ з утворенням емітера ЕХЛ.

У третьому розділі досліджувалась математична модель обертового дискового електрода з кільцем (ОДЕК). Тут наведено моделювання ОДЕК новим чисельним методом, запропонованим Фельдбергом для розв'язання фізико-хімічних задач, що був використаний автором для розв'язання задачі конвективно-дифузійного масопереносу в елементі з ОДЕК, для моделювання процесів ЕХЛ.

Алгоритм, що застосовується, об'єднує експліцитні вирази розподілу концентрації частинок $C(j,i)$ (явний вигляд), а також імпліцитні вирази для $C(j,i)$ (неявний вигляд), що дає ряд переваг проти застосування лише явних або неявних схем методів скінченних різниць, а саме: зберігає стабільність з більшими значеннями $\bar{\beta}$, ніж з можливими $\bar{\beta}$ при звичайному методі ($\bar{\beta} = \beta \Delta x \Delta t = a_2 \omega^{-1/2} \gamma^{-1/2} \Delta x \Delta t$); обмеження $\bar{D} \leq 0{,}5$ ($\bar{D} = D \Delta t / \Delta x^2$) для ОДЕ може бути зменшене, що є неможливим для ОДЕК; рівняння скінченних різниць можуть бути розв'язані без звертання

до матриці інверсії, потрібної під час використання неявних схем; нема часових побудов, які б були потрібні для знову обчислених значень $C(j,i)$; зберігається гнучкість і простота явних схем; точно описана часова залежність методу для стаціонарного стану. Для стаціонарного стану часова залежність і стабільність досягалась при $\tilde{D} > 0{,}5$ шляхом використання модифікованого методу (використовувалась лише неявна схема).

Отримані результати добре погоджуються з даними обчислень Албері та Хічмана. Для того щоб заощадити машинний час, дані обчислень для ОДЕ зберігали. Час лічіння залежить від потрібної точності обчислень. У даних розрахунках точність обчислень не перевищувала 10^{-3}, що допомогло заощадити час обчислень. Розрахунки виконувались на IBM (XT)-PC програмами, написаними на Фортрані, з використанням сопроцесора 8087, що збільшує швидкість лічіння у 6 разів.

У четвертому розділі досліджувались процеси, що приводять до ЕХЛ, і протікають у тонкошарових безелектролітних комірках (ТШ-комірках). На відміну від традиційних ЕХЛ-комірок, ці комірки є плоскими тонкошаровими відсіками з відстанню від 10 до 100 мкм між електродами, наповненими розчинами, які не містять електроліт, використовуючи розчини з низькою полярністю, такі як ефір чи ефірно-лужні сполуки.

Проведене математичне моделювання процесу іон-іонної рекомбінації, що супроводжується народженням емітера ЕХЛ, з метою вияснення деяких особливостей ЕХЛ у тонких шарах показало, що струм електролізу підпорядковується виразу:

$$i = nFSD \cdot \partial C/\partial x \Big|_{x \to 0} , \qquad (13)$$

де n - потік електронів, що переносяться; S - площа поверхні робочого електрода; $C_p = (C^+ - C^-)$ - різниця концентрацій, що дорівнює

$$C_p = \frac{C}{d} \int_{d-x_0}^{x} \theta_0 \left(\frac{u}{2d} , \frac{tD}{d^2} \right) du , \qquad (14)$$

де $\theta_0(v,x)$ - тета-функція Якобі; d - товщина ЕХЛ-комірки; x - координата вздовж осі, що є перпендикулярною до поверхні обох електродів комірки; F - число Фарадея.

Потік реагуючих частинок у зоні рекомбінації:

$$N = SD \lim_{x \to x_0} \partial C_p/\partial x , \qquad (15)$$

де положення зони рекомбінації (d) зумовлюється виразом : $C|_{x=x_0} = 0$, тобто

$$\int_{d-x_0}^{x} \theta_0\left(\frac{u}{2d}, \frac{tD}{d^2}\right) du = 0 \quad . \tag{I6}$$

Маючи рівність коефіцієнтів дифузії $D = D_+ = D_-$ - рівність (I6) виконується, коли $x_0 = d/2$. Швидкість переносу електронів у цьому випадку

$$\mathcal{N} = \frac{2SDC}{d}\,\theta_0\left(\frac{1}{4}, \frac{tD}{d^2}\right) . \tag{I7}$$

Для стаціонарних умов ($t \to \infty$): $\mathcal{N}_{ст} = 2SDC/d$, тобто між потоками частинок на поверхні поділу фаз і в зоні рекомбінації при стаціонарному електролізі існує лінійний зв'язок.

Координатний розподіл реагуючих частинок та емітера ЕХЛ розраховували, використовуючи чисельні методи, які застосовували для задач дифузійного масопереносу. Результати розрахунків показують, що частинки дифундують від поверхні електродів до зони рекомбінації, прямуючи до свого стаціонарного розподілу. Поблизу $x_0 = d/2$ зосереджено емітер ЕХЛ, розподіл якого має трапецоїдний характер і займає область $\sim 0{,}1\,d$.

Особливий інтерес приділявся розгляду не вивченого раніш зміннострумового режиму збудження ТШ-комірки. Розрахунки проводились чисельними методами скінченних різниць, із результатів яких видно, що основний внесок в інтенсивність випромінювання вносять емітери ЕХЛ, зосереджені поблизу поверхні електродів. Наведений аналіз пояснює електрохімічну поведінку ТШ-комірки, погоджуючись з експериментальними даними, і достатньо добре описує поведінку ЕХЛ. Розрахунки проводились як аналітичними, так і чисельними методами з використанням ЕОМ, програмами, що написані на Фортрані.

Висновок. Сформульовані результати роботи і висновки за цими результатами щодо розвитку досліджень.

Висновки:

I. Одержало подальший розвиток математичне моделювання процесів електрохемілюмінесценції, близьких до реальних, для

дифузійного та дифузійно-конвективного масопереносу, яке дозволяє прогнозувати яскраво-енергетичні та часові параметри ЕХЛ-елементів.

2. Отримані результати доводять можливість застосування запропонованого чисельного моделювання також до задач тепломасообміну, оскільки наведена математична модель дифузійного масопереносу адекватно описує цей процес.

3. Одержані чисельно залежності швидкості РПЕ і положення області рекомбінації в елементі з ОДЕ при біполярному імпульсному збудженні показують можливість одержання більш яскравого та стабільного світіння, ніж в елементах з нерухомими електродами.

4. Розроблені алгоритми розв'язання математичних моделей процесів конвективного і конвективно-дифузійного масопереносу в елементах з ОДЕ та з прокачуванням активного середовища вздовж плоского електрода дозволяють судити про вплив конвекції на утворення ЕХЛ.

5. Проведене чисельне моделювання процесів конвективно-дифузійного масопереносу в елементі з ОДЕК новим методом має деякі програмні та кінетичні обмеження, збільшує стабільність і швидкість обчислення, зберігаючи гнучкість і простоту програмування.

6. Створена математична модель ТШ-комірки і запропонований алгоритм її дослідження дозволяє судити про поведінку реагентів і продуктів ЕХЛ-реакцій в умовах стаціонарного електролізу.

7. Отримані результати математичного моделювання добре погоджуються з результатами різних дослідників та з деякими експериментальними даними.

Опубліковані роботи за темою дисертації:

I. Головенко В.М., Свирь И.Б. Кинетика массопереноса в электрохемилюминесцентных ячейках с движением активной среды/ Харьк. ин-т радиоэлектроники.-Харьков, I987.-I7с.-Деп. в ВИНИТИ I3.07.87, № II(I93).

2. Головенко В.М., Чепелева Л.В., Свирь И.Б. Электрохемилюминесцентный анализ в объемных и тонкослойных ячейках:

ЛНБ ім. В. Стеф... ...Укра...

Ав 30.007

Тез. докл. Ш всесоюз. конф.
лиза.-Томск.-1989.-С.71.
3. Головенко В.М., Рож
ктрохемилюминесценции в без
//Журн. прикл. спектроскопии.-1989.-Т.51,№5 - С.773-777.
4. Головенко В.М., Свирь И.Б., Рожицкий Н.Н. Численное и аналитическое моделирование поведения эмиттеров электрохемилюминесценции в тонких слоях безэлектролитных растворов: Тез. докл. Ш всесоюз. совещ. по хемилюминесценции.-Рига.-1990.-С.41.
5. Головенко В.М., Свирь И.Б. Программа вычисления тета-функций Якоби с вещественными и комплексными аргументами/Госфонд алгор. и программ СССР.-№ 50890000811.-36 с., РФАП УССР № Д6359 от 1.03.89.
6. Головенко В.М., Рожицкий Н.Н., Свирь И.Б. Экспериментальное и теоретическое исследование кинетики электрохемилюминесценции в ячейке с вращающимся дисковым электродом при биполярном импульсном электролизе: Тез. докл. Ш всесоюз. совещ. по хемилюминесценции.-Рига.-1990.-С.40.
7. Головенко В.М., Рожицкий Н.Н., Свирь И.Б. Использование модели тонкослойной безэлектролитной ячейки для описания процессов электрохимически генерированной хемилюминесценции: Тез. докл. XII всесоюз. совещ. по электрохимии органических соединений.-Караганда.-1990.-С.225-226.
8. *Golovenko V.M., Rozhitskij N.N., Svir'I.B. The mass-transfer problem in electrochemiluminescent (ECL) analysis // Electrochemical analysis: Conf. on analytical chemistry.-1991.-Leipzig, Sept. 10-13, Germany, Analytiktreffen.-P.45.*

Відповідальний за випуск к.т.н.Солоха В.П.

Підп. до друку 17.03.94 . Формат 60x90 1/16. Папір друк.№1.
Ум.друк.арк.1. Обл.-вид.арк.0.96. Тираж 100 пр. Зам. №2088

Ротапринт Інституту проблем машинобудування АН України.
310046, Харків - 46, вул. Пожарського, 2/10.