

УДК 532.517.013.4 : 537.2

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ВЫПРЯМЛЕНИЯ ТОКА В МИКРОМАСШТАБАХ

Е. А. Демехин^{*,**}, М. Г. Барышев^{*}, Г. С. Ганченко^{*}, Е. В. Горбачева^{*}

^{*} Кубанский государственный университет, 350040 Краснодар, Россия

^{**} Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 117192 Москва, Россия

E-mails: edemekhi@gmail.com, science-prp@kubsu.ru, ganchenko.ru@gmail.com, katya1911@list.ru

Предложен способ выпрямления электрического тока в устройствах, имеющих микро- и наномасштабы, основанный на асимметричной концентрационной поляризации в растворе электролита, в случае когда ток в микродиоде последовательно проходит через две взаимно нерастворяющиеся жидкости с различными диэлектрическими проницаемостями и коэффициентами диффузии, находящиеся в трубках с различными геометрическими размерами. Предполагается, что в обеих жидкостях содержатся ионы полностью диссоциированного вещества, обеспечивающие перенос электрического заряда при наложении разности потенциалов на стенки устройства, а на поверхности раздела двух жидкостей имеется заряд. Процесс описывается одномерной нестационарной системой Нернста — Планка — Пуассона. В качестве краевых условий на электродах используются условия непроницаемости для анионов и уравнение Аррениуса, задающее поток катионов. Система уравнений решалась численно: по пространственной переменной неизвестные раскладывались по полной системе ортогональных функций, полученная динамическая система относительно коэффициентов Галеркина интегрировалась по времени методом Гира вследствие ее жесткости. Выявлены параметры системы, оказывающие наиболее значительное влияние на степень выпрямления, и оценены их оптимальные значения.

Ключевые слова: нано- и микротечения, уравнения Нернста — Планка — Пуассона, концентрационная поляризация, электролит, двойной ионный слой, нано- и микродиоды, квазиспектральный метод Галеркина, τ -вариант метода Галеркина, жесткие системы, метод Гира.

Введение. Микрофлюидная технология появилась в конце 90-х гг. XX в., когда были созданы хроматографы, микронасосы, микроклапаны, датчики расхода, имеющие размеры порядка 10^{-6} м. Современные технологии предполагают интегрирование микро- и наноразделений, смешивания и анализа различных процессов в одном микрочипе. Такие технологии называют лабораторией на чипе (lab-on-chip). В устройствах данного типа часто используются электрокинетические способы переноса, смешивания, разделения различных субстанций. Важным способом, который применяется в лаборатории на чипе и исследуется в настоящей работе, является выпрямление электрического тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 12-08-00924-а, 11-08-00480-а).

© Демехин Е. А., Барышев М. Г., Ганченко Г. С., Горбачева Е. В., 2014

Новые способы выпрямления тока в растворе электролита, в отличие от известного полупроводникового способа, были предложены в 60-х гг. XX в. Сходство процессов переноса заряда в полупроводниках и водных растворах щелочей и кислот положено в основу простых экспериментов с биполярными ионообменными мембранами [1], в которых имело место выпрямление тока. Позднее было обнаружено, что биологические мембраны обладают аналогичными свойствами. В [2] описаны эксперименты по выпрямлению тока при использовании асимметричных кварцевых электродов в форме нанопипет; пространство между пипетами было заполнено электролитом. Целью работы [2] являлось улучшение качества работы сканирующего микроскопа.

Работы [3, 4] посвящены исследованию ректификации и стробирования в заполненных электролитом геометрически симметричных наноканалах с неоднородным распределением поверхностного заряда. В частности, рассмотрен случай, когда в разных частях канала поверхностный заряд имел разные знаки. В экспериментах зафиксировано выпрямление тока при сильной зависимости этого процесса от параметров устройства.

Другая конструкция устройства была предложена в работе [5], в которой исследовался перенос жидкостей в малой конической поре размером порядка 10^{-6} м с рядом малых отверстий размером несколько десятков нанометров и больших отверстий размером несколько сотен нанометров. Авторы [5] не только выявили и рассмотрели процесс выпрямления и стробирования в данном устройстве, но и улучшили качество выпрямления (отношение положительного значения силы тока к модулю ее отрицательного значения) при наложении градиента концентрации.

В [6] изучен процесс выпрямления тока в случае специально подобранной геометрии наноканала. Не описывая подробно конструкцию устройства, отметим наличие геометрической симметрии электродов и асимметрии в области, занятой электролитом.

В работе [7] рассмотрены каналы, расширяющиеся в направлении от одного электрода к другому; использовалась как одна nanoщель, так и система nanoщелей. Установлено, что явление выпрямления тока обусловлено геометрической асимметрией устройств независимо от того, применялась ли одна щель или их система. Таким образом, общим для жидкостных микро- и нанодиодов является то, что ректификационный эффект обусловлен тем или иным видом асимметрии.

Все указанные выше работы являются экспериментальными. В некоторых из них приводятся качественное объяснение наблюдавшихся эффектов и простые инженерные модели, однако асимптотические подходы и точные численные решения задач о жидкостных нанодиодах, предназначенных для выпрямления тока в микромасштабах, отсутствуют. В данной работе предлагается простая схема выпрямляющего устройства, состоящего из двух микроканалов с различной геометрией, заполненных жидкостями с различными диэлектрическими проницаемостями и коэффициентами диффузии. Таким образом, в схеме присутствуют различные виды асимметрии. Предполагалось, что микроканалы содержат ионы полностью диссоциированного вещества, а на границе раздела имеется поверхностный заряд. При описании электрохимических процессов хорошим приближением являются нестационарные нелинейные уравнения Нернста — Планка — Пуассона. В качестве крайних условий используются условия непроницаемости для анионов и уравнение Аррениуса для катионов. Нелинейность системы и сложные крайние условия затрудняют получение ее аналитического решения, поэтому был разработан метод точного численного решения. В окрестности электродов и на границах раздела жидкостей имеются двойные ионные слои с резким изменением характеристик, поэтому для дискретизации по пространственной переменной применялся метод Галеркина с полиномами Чебышева в качестве базисных функций. Сгущение нулей полиномов Чебышева на границах интервала их определения позволяет достичь лучшего разрешения схемы в области двойных ионных слоев. Так как

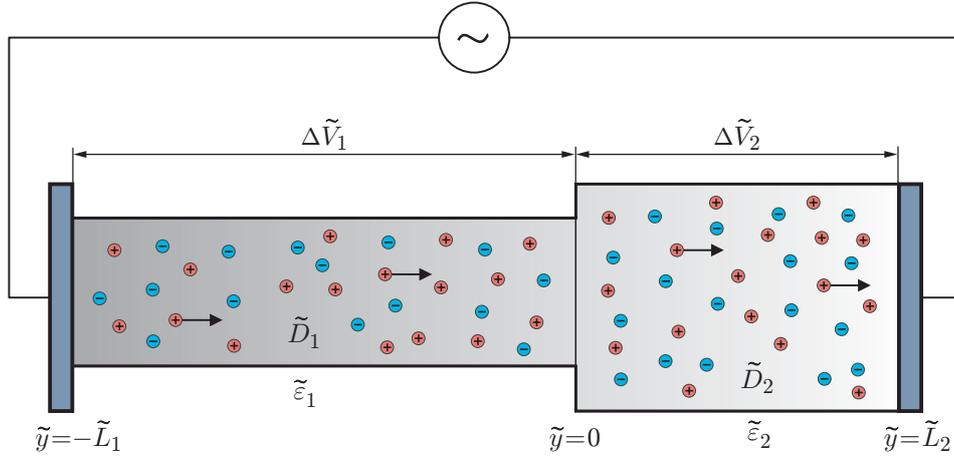


Рис. 1. Схема задачи

полиномы Чебышева не удовлетворяют краевым условиям задачи, применялся τ -вариант метода Галеркина. Вследствие значительной жесткости динамической системы относительно коэффициентов Галеркина она интегрировалась по времени методом Гира.

1. Постановка задачи. Рассматривается тонкая трубка, заполненная двумя жидкостями с различными коэффициентами диффузии \tilde{D}_1 и \tilde{D}_2 , диэлектрическими проницаемостями $\tilde{\varepsilon}_1$, $\tilde{\varepsilon}_2$ и площадями поперечного сечения \tilde{A}_1 , \tilde{A}_2 (рис. 1). На рис. 1 $\Delta\tilde{V}_1$, $\Delta\tilde{V}_2$ — разности потенциалов в каждой из областей; знак “ \sim ” соответствует размерной величине. В обеих жидкостях предполагается наличие ионов некоторой полностью диссоциированной субстанции. Стенки трубки считаются изоляторами; на торцах трубки помещены электроды, разность потенциалов на которых меняется по синусоидальному закону. Электроды слева и справа идентичны, поэтому в них происходят одни и те же реакции.

Уравнения переноса одновалентных катионов \tilde{c}^+ и анионов \tilde{c}^- и уравнение Пуассона для электрического потенциала $\tilde{\Phi}$ для первой жидкости в области $-\tilde{L}_1 < \tilde{y} < 0$ имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{t}} &= \frac{\tilde{D}_1 \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{c}^+ \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \right) + \tilde{D}_1 \frac{\partial^2 \tilde{c}^+}{\partial \tilde{y}^2}, \\ \frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{t}} &= -\frac{\tilde{D}_1 \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{c}^- \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \right) + \tilde{D}_1 \frac{\partial^2 \tilde{c}^-}{\partial \tilde{y}^2}, \\ \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}^2} &= \frac{\tilde{F}}{\tilde{\varepsilon}_1} (\tilde{c}^- - \tilde{c}^+).\end{aligned}$$

Уравнения для второй жидкости в области $0 < \tilde{y} < \tilde{L}_2$ аналогичны:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{s}^+}{\partial \tilde{t}} &= \frac{\tilde{D}_2 \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{s}^+ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} \right) + \tilde{D}_2 \frac{\partial^2 \tilde{s}^+}{\partial \tilde{y}^2}, \\ \frac{\partial \tilde{s}^-}{\partial \tilde{t}} &= -\frac{\tilde{D}_2 \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{s}^- \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} \right) + \tilde{D}_2 \frac{\partial^2 \tilde{s}^-}{\partial \tilde{y}^2}, \\ \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}^2} &= \frac{\tilde{F}}{\tilde{\varepsilon}_2} (\tilde{s}^- - \tilde{s}^+).\end{aligned}$$

На поверхности раздела фаз $\tilde{y} = 0$ концентрации катионов и анионов, их потоки и потенциал считаются непрерывными, а напряженности поля связаны через диэлектрические проницаемости сред с учетом поверхностной плотности заряда $\tilde{\sigma}$:

$$\begin{aligned} \tilde{c}^+ &= \tilde{s}^+, & \tilde{c}^- &= \tilde{s}^-, \\ \frac{\tilde{D}_1 \tilde{A}_1 \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^+ \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{D}_1 \tilde{A}_1 \frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{y}} &= \frac{\tilde{D}_2 \tilde{A}_2 \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{s}^+ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{A}_2 \tilde{D}_2 \frac{\partial \tilde{s}^+}{\partial \tilde{y}}, \\ -\frac{\tilde{D}_1 \tilde{A}_1 \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^- \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{D}_1 \tilde{A}_1 \frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{y}} &= -\frac{\tilde{D}_2 \tilde{A}_2 \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{s}^- \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{A}_2 \tilde{D}_2 \frac{\partial \tilde{s}^-}{\partial \tilde{y}}, \\ \tilde{\Phi} &= \tilde{\varphi}, & \tilde{\varepsilon}_1 \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} &= \tilde{\varepsilon}_2 \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{\sigma}. \end{aligned}$$

Здесь $\tilde{F} = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль — постоянная Фарадея; $\tilde{R} = 8,314$ Дж/(К · моль) — газовая постоянная; \tilde{T} — температура, К.

Для уравнений Нернста — Планка — Пуассона граничные условия на электродах не очевидны. Сформулируем граничные условия для рассматриваемой задачи, основанные на классических моделях двойного ионного слоя [8, 9]. Условие для потенциалов запишем с учетом наличия неподвижного заряженного слоя Штерна [10] с разностью потенциалов $\Delta\tilde{\Phi}$ между электролитом и электродом. Учитывая, что анионы не адсорбируются на поверхности анода, запишем условие отсутствия потока отрицательных ионов на обоих электродах:

$$\begin{aligned} \tilde{y} = -\tilde{L}_1: & \quad \tilde{\Phi} = -\frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\Omega}\tilde{t} - \Delta\tilde{\Phi}, \quad -\frac{\tilde{F}\tilde{c}^-}{\tilde{R}\tilde{T}} \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{y}} = 0, \\ \tilde{y} = \tilde{L}_2: & \quad \tilde{\varphi} = +\frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\Omega}\tilde{t} - \Delta\tilde{\Phi}, \quad -\frac{\tilde{F}\tilde{s}^-}{\tilde{R}\tilde{T}} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \tilde{s}^-}{\partial \tilde{y}} = 0. \end{aligned}$$

Другая пара краевых условий соответствует потоку катионов. Пусть на электродах происходит реакция с некоторой скоростью \tilde{Q} : положительные ионы принимают электроны, становясь электронейтральными молекулами, либо молекулы отдают электрон, становясь ионами. В результате получаем граничные условия

$$\begin{aligned} \tilde{y} = -\tilde{L}_1: & \quad \frac{\tilde{F}\tilde{D}_1}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^+ \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{D}_1 \frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{y}} = \tilde{Q}(\tilde{c}^+, \Delta\tilde{\Phi}), \\ \tilde{y} = \tilde{L}_2: & \quad -\frac{\tilde{F}\tilde{D}_2}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{s}^+ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} - \tilde{D}_2 \frac{\partial \tilde{s}^+}{\partial \tilde{y}} = \tilde{Q}(\tilde{s}^+, \Delta\tilde{\Phi}). \end{aligned}$$

Система краевых условий замыкается, если определены зависимости скорости реакции и разности потенциалов в слое Штерна от параметров задачи. Скорость реакции \tilde{Q} в приближении разбавленного электролита задается зависимостью Аррениуса в форме, предложенной в [11], и предполагается зависящей только от концентрации катионов и разности потенциалов в слое Штерна:

$$\tilde{Q}(\tilde{c}^+, \Delta\tilde{\Phi}) = \tilde{k}_c \tilde{c}^+ \exp\left(-\frac{\alpha_c \tilde{F} \Delta\tilde{\Phi}}{\tilde{R}\tilde{T}}\right) - \tilde{k}_a \tilde{c}_M \exp\left(\frac{\alpha_a \tilde{F} \Delta\tilde{\Phi}}{\tilde{R}\tilde{T}}\right).$$

Здесь \tilde{k}_c, \tilde{k}_a — постоянные для катодной и анодной реакций, м/с; \tilde{c}_M — постоянная, имеющая размерность концентрации ионов; α_c, α_a — безразмерные коэффициенты переноса для катодных и анодных реакций соответственно. Формула записана для левого электрода,

аналогичное соотношение используется для правого электрода. Для потенциала Штерна принимается формула $\Delta\tilde{\Phi} = -\tilde{\lambda}_S \partial\tilde{\Phi}/\partial\tilde{y}$ (см., например, [12]), где величина $\tilde{\lambda}_S$, имеющая размерность длины, является мерой электрической емкости слоя Штерна. В результате условия для потенциала принимают вид

$$\begin{aligned}\tilde{y} = -\tilde{L}_1: \quad \tilde{\Phi} &= -\frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\omega}\tilde{t} + \tilde{\lambda}_S \frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}, \\ \tilde{y} = \tilde{L}_2: \quad \tilde{\varphi} &= \frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\omega}\tilde{t} - \tilde{\lambda}_S \frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{y}}.\end{aligned}$$

Полагаем, что в начальный момент времени раствор является нейтральным с некоторой равновесной концентрацией ионов:

$$\tilde{t} = 0, \quad \tilde{c}^+ = \tilde{c}_0, \quad \tilde{c}^- = \tilde{c}_0,$$

при этом выполняется условие сохранения количества анионов во всем объеме устройства

$$\tilde{A}_1 \int_{-\tilde{L}_1}^0 \tilde{c}^- d\tilde{y} + \tilde{A}_2 \int_0^{\tilde{L}_2} \tilde{s}^- d\tilde{y} = \tilde{c}_0(\tilde{A}_1\tilde{L}_1 + \tilde{A}_2\tilde{L}_2).$$

Плотность электрического тока на поверхности $\tilde{y} = \tilde{L}_2$ определяется по формуле

$$\tilde{j} = \frac{\tilde{D}_2\tilde{F}^2}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{s}^+ \frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{y}} + \tilde{D}_2\tilde{F} \frac{\partial\tilde{s}^+}{\partial\tilde{y}}.$$

2. Безразмерный вид и параметры задачи. Система уравнений приводится к безразмерному виду: электрический потенциал нормируется на термический потенциал $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$, концентрация — на начальную концентрацию \tilde{c}_0 , характерные размеры областей, занимаемых двумя жидкостями, принимаются равными \tilde{L}_1 и \tilde{L}_2 . В качестве характерного времени выбирается $\tilde{\Omega}^{-1}$.

В силу различия значений диэлектрической проницаемости двух сред длины Дебая оказываются разными и равны

$$\tilde{\lambda}_D^{(1)} = \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_1\tilde{\Phi}_0}{\tilde{F}\tilde{c}_0} \right)^{1/2}, \quad \tilde{\lambda}_D^{(2)} = \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2\tilde{\Phi}_0}{\tilde{F}\tilde{c}_0} \right)^{1/2}.$$

Для области $-1 < y < 0$, занимаемой первой жидкостью, система Нернста — Планка — Пуассона в безразмерных переменных принимает вид

$$\Lambda_1 \frac{\partial c^+}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(c^+ \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 c^+}{\partial y^2}, \quad \Lambda_1 \frac{\partial c^-}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} \left(c^- \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 c^-}{\partial y^2}; \quad (1)$$

$$\nu_1^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = c^- - c^+. \quad (2)$$

Те же уравнения для второй жидкости в области $0 < y < 1$ имеют вид

$$\Lambda_2 \frac{\partial s^+}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(s^+ \frac{\partial\varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 s^+}{\partial y^2}, \quad \Lambda_2 \frac{\partial s^-}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} \left(s^- \frac{\partial\varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 s^-}{\partial y^2}; \quad (3)$$

$$\nu_2^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = s^- - s^+. \quad (4)$$

В (2), (4) $\nu_i = \tilde{\lambda}_D^{(i)}/\tilde{L}_i$ ($i = 1, 2$) — числа Дебая в первой и второй средах.

При $y = 0$ краевые условия записываются следующим образом:

$$c^+ = s^+, \quad c^- = s^-; \quad (5)$$

$$c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y} = \alpha \left(s^+ \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial s^+}{\partial y} \right); \quad (6)$$

$$-c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = \alpha \left(-s^- \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial s^-}{\partial y} \right); \quad (7)$$

$$\Phi = \varphi, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y} = \beta \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \sigma. \quad (8)$$

На поверхностях электродов $y = -1$ и $y = 1$ ставятся краевые условия

$$y = -1: \quad \Phi = -\frac{\Delta V}{2} \cos t + \delta_1 \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = 0; \quad (9)$$

$$c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y} = k_1 c^+ \exp(-\alpha_c \Delta \Phi) - k_2 \exp(\alpha_a \Delta \Phi), \quad (10)$$

$$\Delta \Phi = -\delta_1 \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial y};$$

$$y = 1: \quad \varphi = \frac{\Delta V}{2} \cos t - \delta_2 \nu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad -s^- \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial s^-}{\partial y} = 0; \quad (11)$$

$$-s^+ \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial s^+}{\partial y} = k_1 c^+ \exp(-\alpha_c \Delta \Phi) - k_2 \exp(\alpha_a \Delta \Phi), \quad (12)$$

$$\Delta \Phi = \delta_2 \nu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y}.$$

В начальный момент времени выполняется условие

$$t = 0: \quad c^+ = c^- = s^+ = s^- = 1. \quad (13)$$

Интегральное условие сохранения количества анионов принимает вид

$$\gamma \int_{-1}^0 c^- dy + (1 - \gamma) \int_0^1 s^- dy = 2. \quad (14)$$

При $y = 1$ плотность тока равна

$$j = s^+ \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial s^+}{\partial y}. \quad (15)$$

Система описывается следующим набором безразмерных параметров:

$$\alpha = \frac{\tilde{D}_2 \tilde{L}_1 \tilde{A}_2}{\tilde{D}_1 \tilde{L}_2 \tilde{A}_1}, \quad \beta = \frac{\tilde{\varepsilon}_2 \tilde{L}_1}{\tilde{\varepsilon}_1 \tilde{L}_2}, \quad \gamma = \frac{\tilde{A}_1 \tilde{L}_1}{\tilde{A}_1 \tilde{L}_1 + \tilde{A}_2 \tilde{L}_2}, \quad \Lambda_1 = \frac{\tilde{\Omega} \tilde{L}_1^2}{\tilde{D}_1}, \quad \Lambda_2 = \frac{\tilde{\Omega} \tilde{L}_2^2}{\tilde{D}_2},$$

$$\nu_1 = \frac{\tilde{\lambda}_D^{(1)}}{\tilde{L}_1}, \quad \nu_2 = \frac{\tilde{\lambda}_D^{(2)}}{\tilde{L}_2}, \quad \delta_1 = \frac{\tilde{\lambda}_S^{(1)}}{\tilde{\lambda}_D^{(1)}}, \quad \delta_2 = \frac{\tilde{\lambda}_S^{(2)}}{\tilde{\lambda}_D^{(2)}},$$

$$\sigma = \frac{\tilde{\sigma} \tilde{L}_1}{\tilde{\varepsilon}_1 \tilde{\Phi}_0}, \quad k_1 = \frac{\tilde{k}_c \tilde{L}_1}{\tilde{D}_1}, \quad k_2 = \frac{\tilde{k}_a \tilde{L}_1 \tilde{c}_M}{\tilde{D}_1 \tilde{c}_0}.$$

Для одновалентных реакций $\alpha_c \approx \alpha_a \approx 1/2$, поэтому величины α_c , α_a не вошли в число параметров.

3. Специфика задачи и выбранный алгоритм решения. Нелинейная система в частных производных (1)–(15) в общем случае не имеет аналитического решения, поэтому для ее решения при всех значениях параметров разработан специальный численный метод, учитывающий специфику задачи.

Дебаевская длина имеет порядок $10 \div 100$ нм, поэтому, в случае если система имеет размеры порядка 10^{-6} м, при старшей производной появляются два малых параметра — числа Дебая ν_1 и ν_2 , что обусловлено наличием четырех тонких двойных ионных слоев (два — вблизи электродов и два — по обе стороны от границы раздела). В методе дискретизации системы должно быть учтено резкое изменение неизвестных в пограничных слоях. В случае наноразмеров системы происходит наложение двойных ионных слоев, что приводит к возникновению сильной нелинейной связи всех уравнений. Поэтому при любых размерах системы, хотя и по разным причинам, уравнения, ее описывающие, обладают большой жесткостью, поэтому для их решения требуется использовать неявные методы интегрирования по пространству.

С учетом сказанного выше дискретизация по пространственной переменной проводилась методом Галеркина, в качестве базисных функций выбирались полиномы Чебышева:

$$\begin{aligned} c^\pm &= \sum_{i=0}^{N-1} a_i^\pm(t) T_i(z), & s^\pm &= \sum_{i=0}^{N-1} b_i^\pm(t) T_i(z), \\ \Phi &= \sum_{i=0}^{N-1} F_i(t) T_i(z), & \varphi &= \sum_{i=0}^{N-1} f_i(t) T_i(z). \end{aligned} \tag{16}$$

Так как областью определения полиномов является интервал $-1 < z < 1$, то в области $-1 < y < 0$ $z = 2y + 1$, а в области $0 < y < 1$ $z = 2y - 1$. Использование полиномов Чебышева для решения данной задачи обусловлено тем, что их разрешающая способность увеличивается по мере приближения к границам $z = \pm 1$, где происходит сгущение нулей этих полиномов.

Система уравнений (1)–(15) содержит как уравнения (1), (3) с частными производными по времени, так и уравнения (2), (4) без таких производных. Уравнения (2), (4), представляющие собой уравнения Пуассона, разрешались с запаздыванием на один шаг по времени. При известных на предыдущем временном шаге значениях c^\pm и s^\pm уравнения (2), (4) интегрируются дважды по y с использованием краевых условий (первых соотношений в (9), (11) и соотношений связи между областями (8)). По найденным значениям Φ и φ вычисляются правые части уравнений переноса (1), (3). Во всех вычислениях нелинейные операции выполнялись в узлах сетки на физической плоскости, а линейные операции дифференцирования и интегрирования — в пространстве коэффициентов Галеркина. Прямое и обратное преобразования по полиномам Чебышева проводились с помощью быстрого преобразования Фурье.

По отдельности функции Чебышева не удовлетворяют краевым условиям на электродах и границе раздела фаз, поэтому применялся τ -вариант метода Галеркина [13]. Последние два условия ортогональности невязки для (1), (3) исключались из решаемой системы уравнений и заменялись линейными относительно концентраций краевыми условиями непроницаемости электродов для отрицательных ионов (9), (11), линейными условиями непрерывности (5), (6) и нелинейными уравнениями Аррениуса (10), (12), в которые представлялись ряды (16) при $z = \pm 1$. Линейные алгебраические уравнения разрешались относительно последних коэффициентов Галеркина, в то время как при решении нелинейного соотношения Аррениуса выполнялось интегрирование нестационарных уравнений.

Для решения рассматриваемой динамической системы относительно коэффициентов Галеркина использовался метод Гира интегрирования по времени:

$$\begin{aligned}\frac{da_i^\pm}{dt} &= G_i^\pm(a_0^\pm, \dots, a_{N-3}^\pm, b_0^\pm, \dots, b_{N-3}^\pm, t), & i = 0, \dots, N-3, \\ \frac{db_j^\pm}{dt} &= g_j^\pm(a_0^\pm, \dots, a_{N-3}^\pm, b_0^\pm, \dots, b_{N-3}^\pm, t), & j = 0, \dots, N-3, \\ f_1(a_0^+, \dots, a_{N-3}^+, b_0^+, \dots, b_{N-3}^+) &= 0, & f_2(a_0^+, \dots, a_{N-3}^+, b_0^+, \dots, b_{N-3}^+) = 0.\end{aligned}$$

Полученные уравнения являются динамической системой относительно $4(N-2)$ неизвестных функций $\{a_i^\pm(t), b_j^\pm(t)\}$ с начальными условиями, следующими из (13). Последние два соотношения являются нелинейными алгебраическими уравнениями, вытекающими из уравнения Аррениуса.

Число функций для интегрирования системы менялось в пределах от 64 до 256, а размерность динамической системы могла достигать порядка 1000 уравнений.

4. Анализ параметров и результаты точного численного исследования. Задача содержит 12 параметров, и хотя программа позволяет достаточно точно моделировать реальный физический процесс в широком диапазоне их значений, ниже представлены результаты для тонких по сравнению с характерными геометрическими размерами слоев Дебая, т. е. рассматривается случай $\nu_1 \ll 1$, $\nu_2 \ll 1$, которому соответствуют размеры канала порядка 10^{-6} м. Во всех проведенных расчетах принимались значения $\nu_1 = \nu_2 = 0,01$. Следует отметить, что при изменении ν_1 и ν_2 в интервале от 10^{-5} до 10^{-2} результат количественно незначительно меняется, а при изменении ν_1 и ν_2 в диапазоне от 0,01 до 0,15 результат качественно не меняется. Наконец, при размерах канала порядка 10^{-9} м и наложении двойных ионных слоев ($\nu_1 = O(1)$, $\nu_2 = O(1)$) происходит существенное изменение режима.

Известно, что при постоянном токе или медленном его изменении вольт-амперная характеристика имеет два характерных участка [8]: 1) при малой разности потенциалов сила тока пропорциональна ΔV (омический, или допредельный режим); 2) при увеличении разности потенциалов происходит запираение и насыщение тока: при увеличении ΔV значение силы тока практически не меняется (предельный режим). Заметим, что при дальнейшем увеличении разности потенциалов возникает третий участок вольт-амперной характеристики (так называемый сверхпредельный режим [14]), на котором сила тока вновь становится пропорциональной ΔV , однако для описания этого режима, называемого также режимом электроконвекции, одномерной модели недостаточно. В результате вычислений установлено, что для достижения лучшего качества выпрямления в одной из частей микроканала режим должен быть допредельным, а в другой — предельным.

Характерное время входит в задачу в виде двух параметров $\Lambda_{1,2}$. В свою очередь входящее в эти параметры отношение $\tilde{L}_{1,2}^2/\tilde{D}_{1,2}$ представляет собой характерное время для диффузионной части каналов и для микроканалов имеет порядок $10^{-3} \div 10^{-1}$ с. При выпрямлении тока с частотой порядка $1 \div 5$ Гц параметры $\Lambda_{1,2}$ имеют порядок десятых долей или единицы. В данной работе рассматривались значения $\Lambda_{1,2}$ порядка $0,1 \div 10,0$.

Для каналов размером порядка 10^{-6} м коэффициенты k_1, k_2 имеют порядок десятых долей, поэтому принимались значения $k_1 = k_2 = 0,1$. Во всех расчетах отношение длины Штерна к длине Дебая полагалось равным 0,1. В данном цикле расчетов поверхностный заряд не учитывался, так как влияние этого параметра становится существенным в наномасштабах. Несмотря на то что отношение диэлектрических проницаемостей β оказывает влияние на процесс, оно является менее значимым по сравнению с величиной γ .

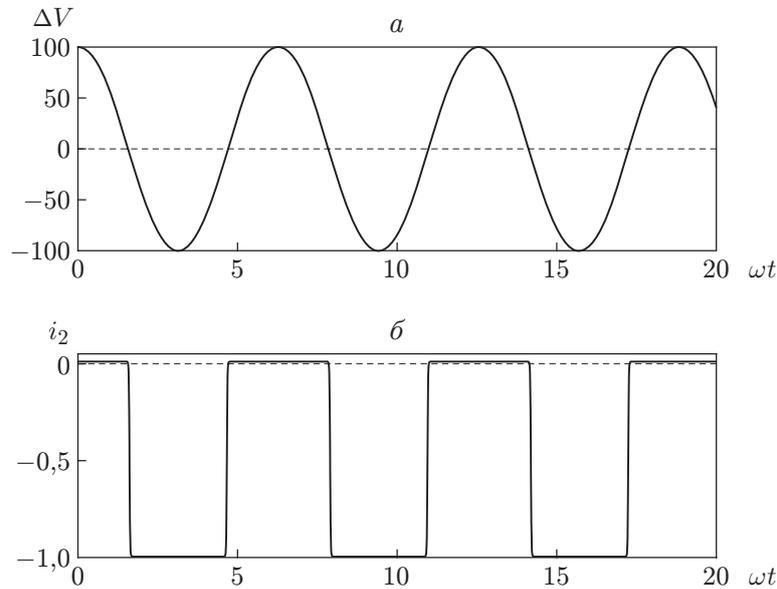


Рис. 2. Зависимости разности потенциалов на клеммах (а) и силы тока после выпрямления (б) от времени при $\gamma = 1/100$, $\alpha = 100$

Наиболее существенное влияние на процесс выпрямления тока оказывают безразмерные параметры α , γ , Λ_1 , Λ_2 . При $\Lambda_1 > 2$, $\Lambda_2 > 2$ влияние последних двух параметров имеет сложный и немонотонный характер, поэтому в данной работе рассматривается только случай $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 1$.

На рис. 2 показаны зависимости разности потенциалов и силы тока после выпрямления от времени. Все выбранные диапазоны параметров соответствуют экспериментам [15]. Во всех расчетах кратковременные переходные процессы не рассматривались, а время отсчитывалось с момента, когда процесс устанавливался. Из рис. 2 следует высокая эффективность выпрямления.

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики при $\alpha = 100$ и различных значениях γ . Уменьшение γ может быть достигнуто либо путем уменьшения длины одного участка микроканала по сравнению с другим, либо за счет использования микроканалов с разными площадями сечений. Вторым параметром, существенно влияющим на процесс выпрямления тока, является α . Этот параметр можно менять как за счет изменения отношений длин разных участков микроканала, так и за счет изменения коэффициентов диффузии. При переходе от одной жидкости к другой значения $\tilde{D}_{1,2}$ меняются несущественно и имеют порядок 10^{-9} м²/с, однако известен факт их резкого уменьшения при помещении электролита в пористую среду. Таким образом, если часть микроканала является пористой средой, заполненной электролитом, то можно изменять значение α . Следует отметить, что при увеличении Λ_1 и Λ_2 для вольт-амперной характеристики возникает гистерезис: при переходе от отрицательных к положительным значениям силы тока и наоборот кривые приобретают характерную S-образную форму. Это явление препятствует ректификации, поэтому необходимо его дальнейшее исследование.

На рис. 4 приведена зависимость параметра качества выпрямления K от параметра γ при различных значениях α . Использование рассмотренного в данной работе устройства позволяет получить значение параметра качества выпрямления $K \approx 0,5$ %.

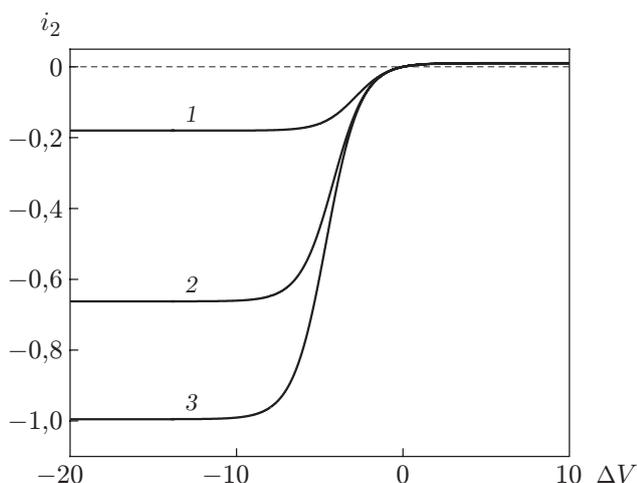


Рис. 3

Рис. 3. Вольт-амперные характеристики при $\alpha = 100$ и различных значениях γ :
 1 — $\gamma = 1/20$, 2 — $\gamma = 1/50$, 3 — $\gamma = 1/100$

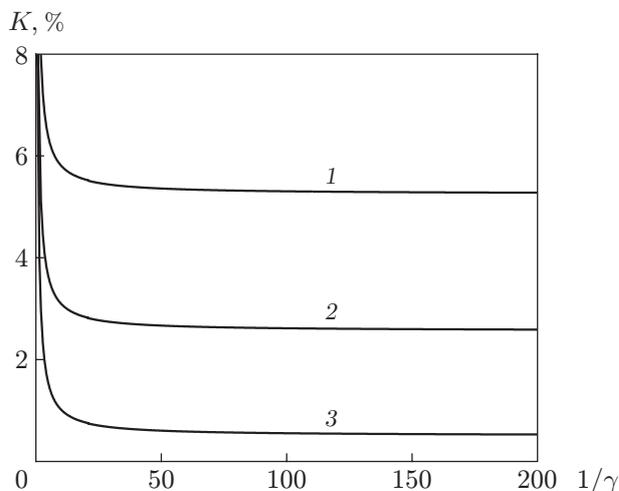


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость параметра качества выпрямления K от параметра γ при различных значениях α :
 1 — $\alpha = 20$, 2 — $\alpha = 50$, 3 — $\alpha = 100$

Заключение. Предложен простой жидкостный метод выпрямления электрического тока в устройствах, имеющих микро- и наноразмеры. Ток в микродиоде последовательно проходит через две взаимно нерастворяющиеся жидкости с различными диэлектрическими проницаемостями и коэффициентами диффузии, находящиеся в трубках, имеющих различные размеры. Предполагается, что в обеих жидкостях содержатся ионы полностью диссоциированного вещества, обеспечивающие перенос электрического заряда при наложении разности потенциалов на стенки устройства. Проведено численное исследование процесса выпрямления тока в случае малых по сравнению с характерными размерами трубок толщин слоев Дебая. Выявлены параметры системы, оказывающие наиболее существенное влияние на степень выпрямления тока, и оценены их оптимальные значения.

Авторы выражают благодарность О. И. Виноградовой и Г. А. Цирлиной за ряд идей, которые были использованы в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Riess H.** Chemical effects due to the ionization of impurities in semiconductors // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1209–1218.
2. **Wei Ch., Bard A. J., Mirkin M. V.** Application of SECM to the study of charge transfer processes at the liquid/liquid interface // Scanning Electrochem. Microscopy. 1995. V. 99, N 43. P. 16033–16042.
3. **Daiguji H., Oka Y., Shirono K.** Nanofluidic diode and bipolar transistor // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 2274–2280.
4. **Vlassiouk I., Smirnov S., Siwy Z.** Ionic selectivity of single nanochannels // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1978–1985.
5. **Siwy Z.** Ion-current rectification in nanopores and nanotubes with broken symmetry // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 735–746.

6. **Jung J., Joshi P., Petrossian L., et al.** Electromigration current rectification in a cylindrical nanopore due to asymmetric concentration polarization // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 3128–3133.
7. **Chang H.-C., Yossifon G.** Understanding electrokinetics at the nanoscale: A perspective // *Biomicrofluidics*. 2009. V. 3. P. 012001–012016.
8. **Delahay P.** Double layer and electrode kinetics. N. Y.: Intersci., 1965.
9. **Bard A. J.** *Electrochemical methods* / A. J. Bard, L. R. Faulkner. N. Y.: John Wiley and Sons, 2001.
10. **Stern O.** Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht // *Z. Elektrochem.* 1924. Bd 30. S. 508–516.
11. **Bazant M. Z., Chu K. T., Bayly D. J.** Current-voltage relations for electrochemical thin films // *SIAM J. Appl. Math.* 2005. V. 65, N 5. P. 1463–1484.
12. **Itskovich E. M., Kornyshev A. A., Vorotyntsev M. A.** Electric current across the metal-solid electrolyte interface // *Physica Status Solidi. A.* 1977. V. 39. P. 573–582.
13. **Canuto C.** *Spectral methods. Evolution to complex geometries and applications to fluid dynamics* / C. Canuto, M. Y. Hussaini, A. Quarteroni, T. A. Zang. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
14. **Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Belova E. I., et al.** Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 160, N 1. P. 101–123.
15. **Schiffbauer J.** *Nanocapillary membrane devices: A study in electrokinetic transport phenomena: Diss. ... Doctor of Philos. in Phys.* Morgantown: West Virginia Univ., 2011.

*Поступила в редакцию 13/VIII 2013 г.,
в окончательном варианте — 25/IX 2013 г.*
