

# **Difuzijos ir reakcijos procesų elektrocheminėje mikroskopijoje matematinis modeliavimas**

Laikotarpis 2014-2018 metai  
3-ųjų metų doktorantūros ataskaita

Doktorantas Rokas Astrauskas  
Vadovas prof. F. Ivanauskas,  
2017-10-17

# Pranešimo turinys

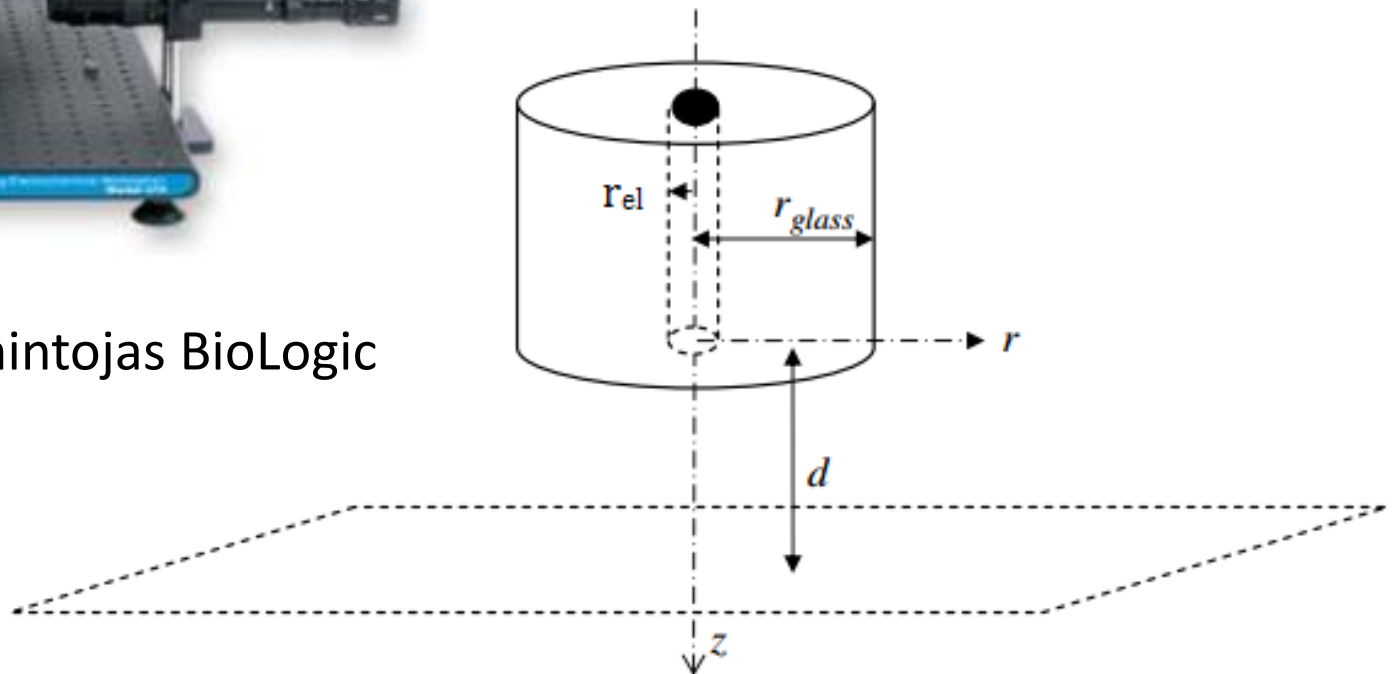
- Fizinis ir matematinis modelis
- SECM modelio papildymai ir panaudojimas
- Nanodalelių difuzijos modelis
- Planuojami darbai 17/18 metams

- Tyrimo tikslas – modeliuoti skenuojančio elektrocheminio mikroskopo (SECM) veikimą ir jame vykstančią difuziją ir chemines reakcijas, o tada rezultatai sulyginti su eksperimento duomenimis bei pritaikyti SECM tyrimams.
- Matematinis aparatas yra 8 netiesinių difuzijos-reakcijos lygčių sistema.
- Uždavinys sprendžiamas bendradarbiaujant su VU Chemijos fakulteto chemikais, vadovas prof. A. Ramanavičius.

# SECM

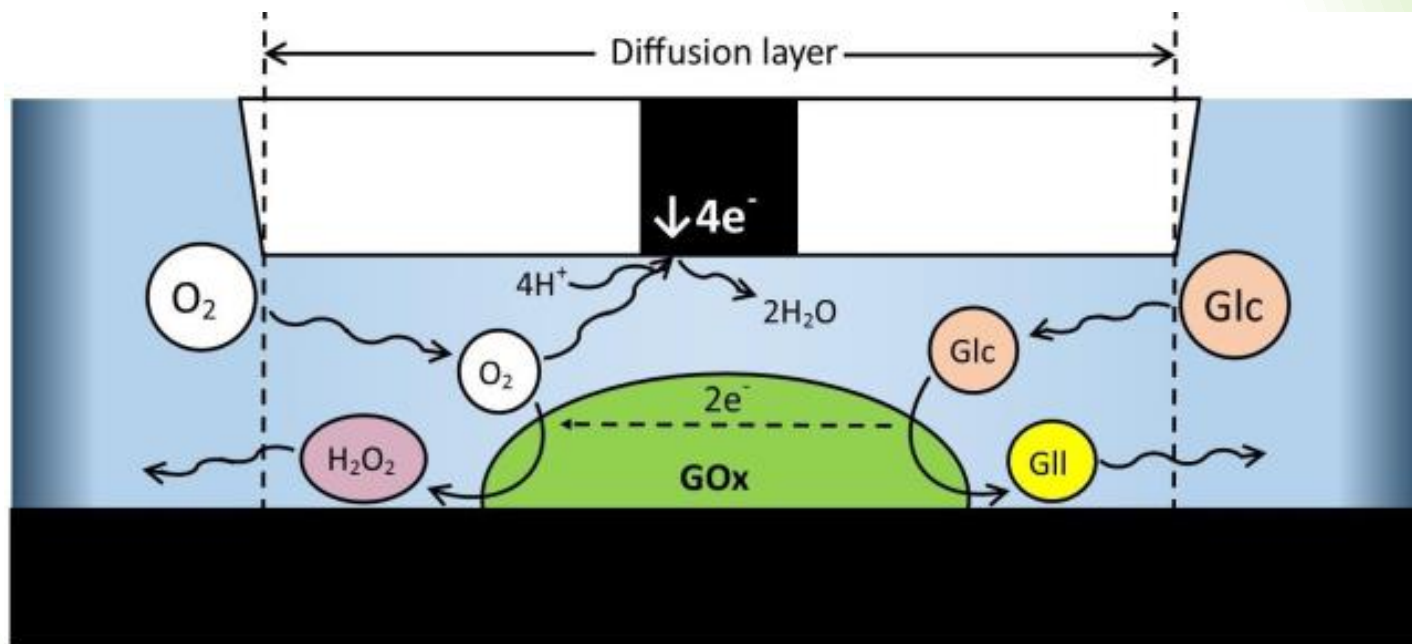


ic-SECM470, gamintojas BioLogic

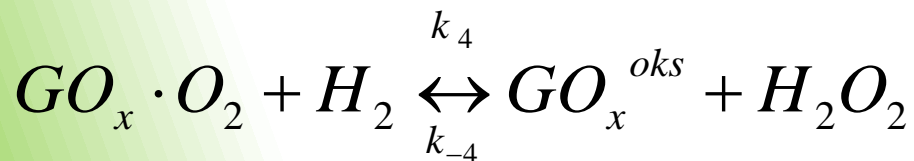
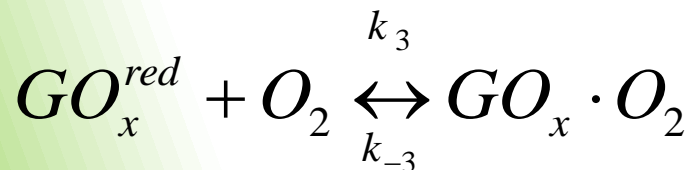
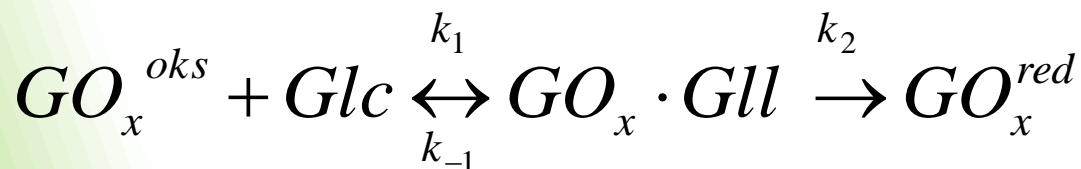


SECM zondo ir paviršiaus schema

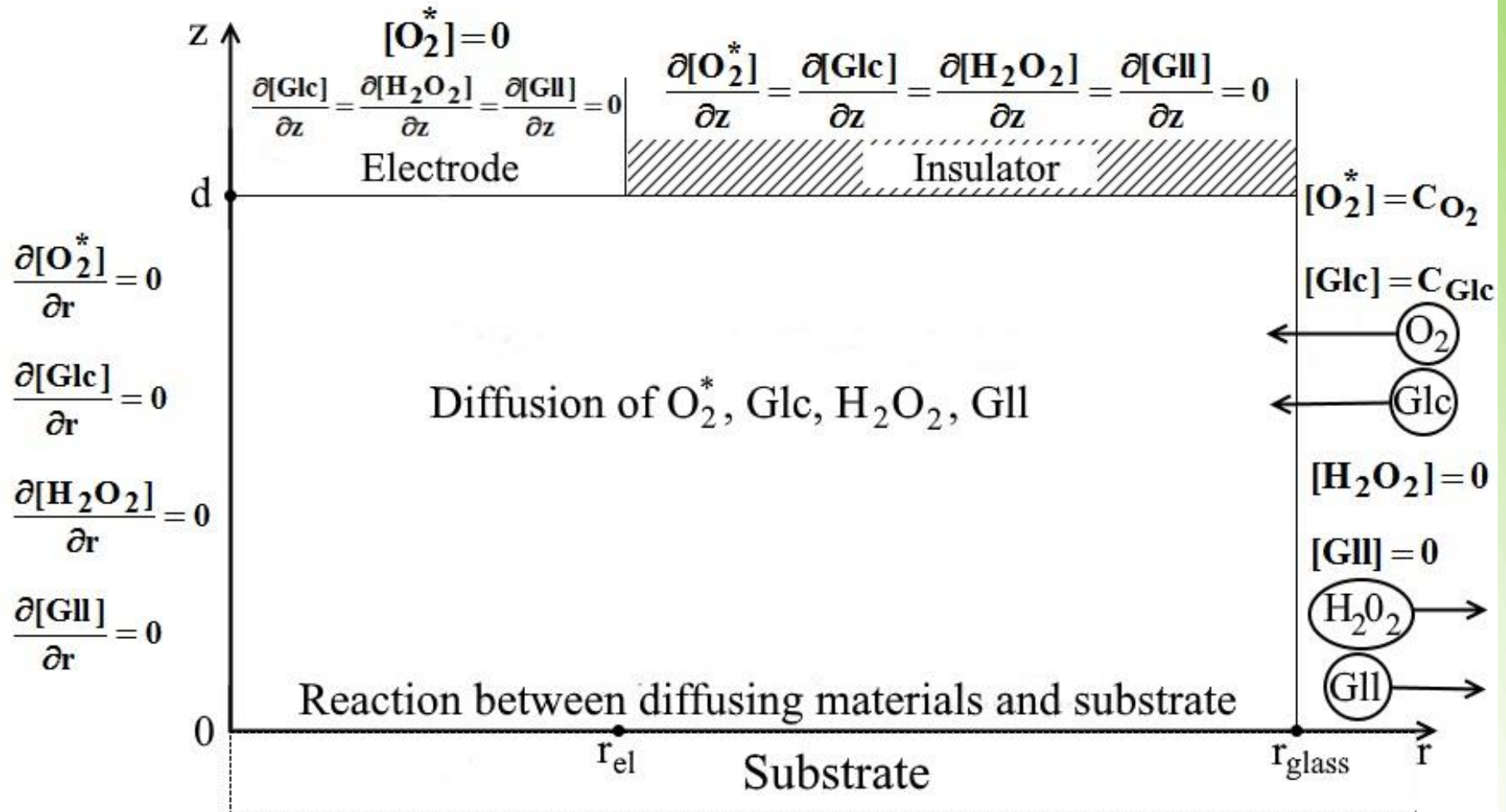
# Oksidacijos-redukcijos reakcijos varžymosi režimas



Ant pagrindo vykstančios reakcijos:



Padarius cilindrinės simetrijos prielaidą, trimatė sritis transformuojama į stačiakampį.



# Matematinis modelis

Difuzija aprašoma lygtimis:

$$\frac{\partial [O_2^*]}{\partial t} = D_{O_2} \Delta [O_2^*],$$

$$\frac{\partial [Glc]}{\partial t} = D_{Glc} \Delta [Glc],$$

$$\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} = D_{H_2O_2} \Delta [H_2O_2],$$

$$\frac{\partial [Gll]}{\partial t} = D_{Gll} \Delta [Gll], \quad 0 < t \leq T, \quad 0 < z < d, \quad 0 < r < r_{glass},$$

o  $\Delta$  – Laplaso operatorius cilindrinėje koord. sist.

Iš reakcijų, vykstančių ant pagrindo, gauname dar 4 lygtis koncentracijoms  $[GO_x^{oks}]$ ,  $[GO_x \cdot Gll]$ ,  $[GO_x^{red}]$ ,  $[GO_x \cdot O_2^*]$

$$\frac{\partial [GO_x^{ox}]}{\partial t} = -k_1 [GO_x^{ox}] [Glc] + k_{-1} [GO_x \cdot Gll] + k_4 [GO_x \cdot O_2^*] - k_{-4} [GO_x^{ox}] [H_2O_2],$$

$$\frac{\partial [GO_x \cdot Gll]}{\partial t} = k_1 [GO_x^{ox}] [Glc] - (k_{-1} + k_2) [GO_x \cdot Gll],$$

$$\frac{\partial [GO_x^{red}]}{\partial t} = k_2 [GO_x \cdot Gll] - k_3 [GO_x^{red}] [O_2^*] + k_{-3} [GO_x \cdot O_2^*],$$

$$\frac{\partial [GO_x \cdot O_2^*]}{\partial t} = k_3 [GO_x^{red}] [O_2^*] - k_{-3} [GO_x \cdot O_2^*] - k_4 [GO_x \cdot O_2^*] + k_{-4} [GO_x^{ox}] [H_2O_2]$$



# Pradinės-kraštinės sąlygos

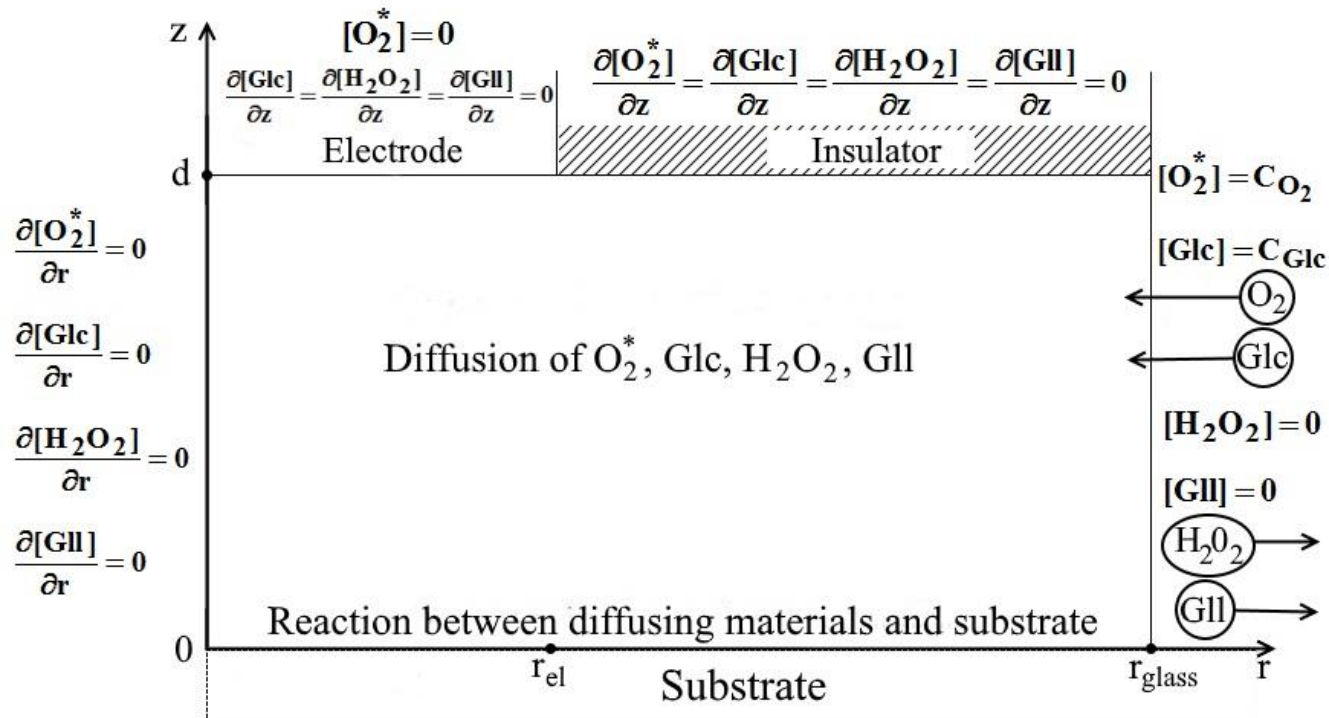
Pradinės sąlygos:

$$[O_2^*] = 253 \mu\text{mol} / \text{L}, \quad \text{for } t = 0, \quad 0 < z < d, \quad 0 < r < r_{\text{glass}}$$

$$[GOx^{ox}] = 2.114 \text{mol} / \text{m}^2, \quad \text{for } t = 0, \quad z = 0, \quad 0 < r < r_{\text{glass}}.$$

*Kitų medžiagų koncentracijos lygios 0 su  $t = 0$ .*

Kraštinės sąlygos pateiktos grafike:



Kraštinės sąlygas difunduojančioms medžiagoms ties  $z = 0$  gaunamos iš cheminių reakcijų lygčių :

$$D_{O_2} \frac{\partial [O_2^*]}{\partial z} = k_3 [GO_x^{red}] [O_2^*] - k_{-3} [GO_x \cdot O_2^*], \quad 0 < t \leq T, \quad z = 0, \quad 0 < r < r_{glass},$$

$$D_{Glc} \frac{\partial [Glc]}{\partial z} = k_1 [GO_x^{oks}] [Glc] - k_{-1} [GO_x \cdot Gll],$$

$$D_{H_2O_2} \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial z} = -k_4 [GO_x \cdot O_2^*] [H^+]^2 + k_{-4} [GO_x^{oks}] [H_2O_2],$$

$$D_{Gll} \frac{\partial [Gll]}{\partial z} = -k_2 [GO_x \cdot Gll].$$

# Skaitinis sprendimas

8 difuzijos – reakcijos lygčių sistema sprendžiama baigtinių skirtumų kintamų krypčių ir paprastųjų iteracijų metodais.

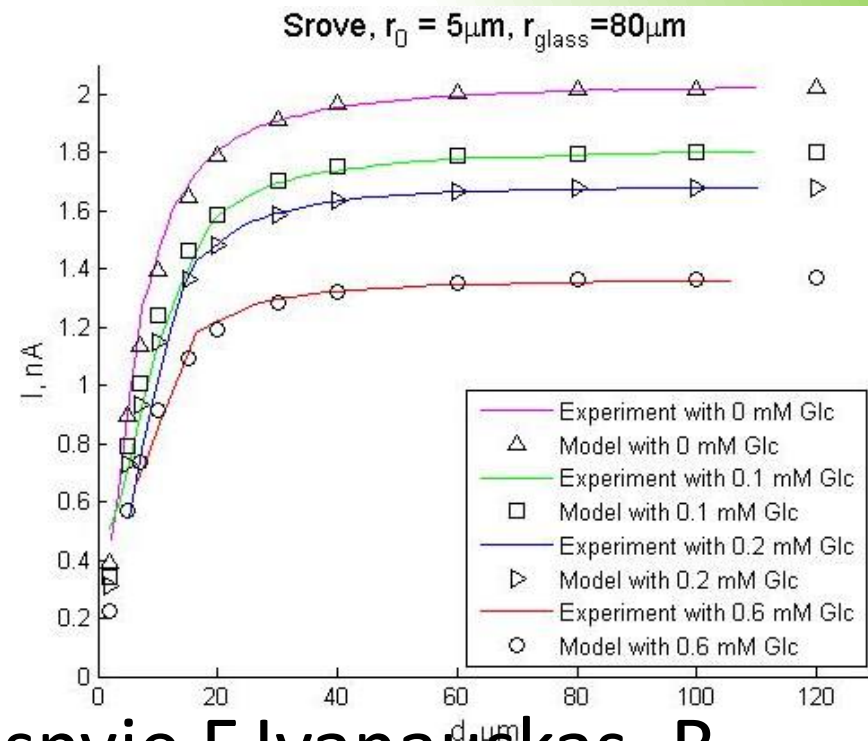
Modeliavimo metu srovės stipris skaičiuojamas pagal formulę:

$$I(t) = 2\pi n F_A D_{O_2} \int_0^{r_{el}} \frac{\partial [O_2^*]}{\partial z} \Big|_{z=d} r dr$$

Rezultatas lyginamas su eksperimentiškai gaunamu srovės stipriu.

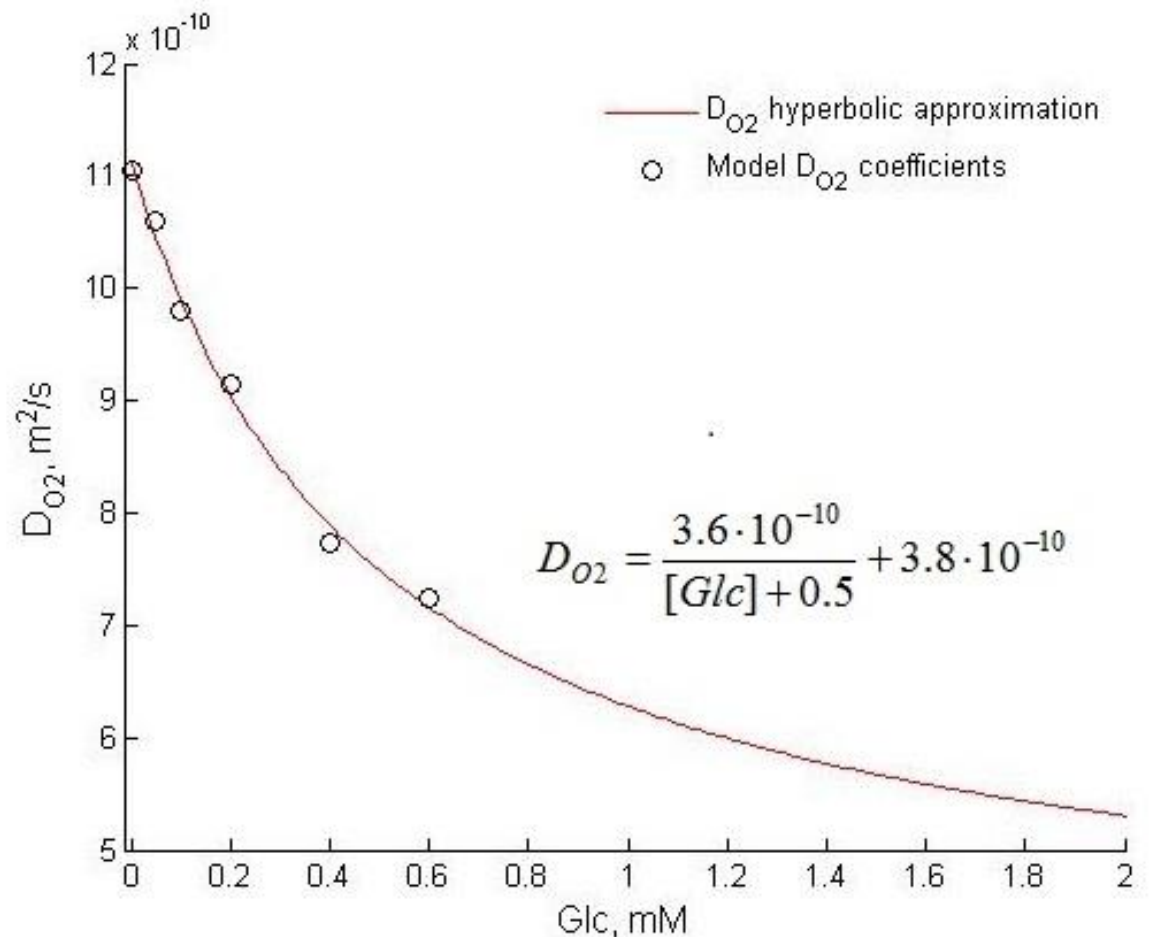
# Rezultatai

- Apskaičiuotas srovės stipris lyginamas su eksperimento duomenimis. Stebime gerą eksperimento ir modelio rezultatų atitikimą.

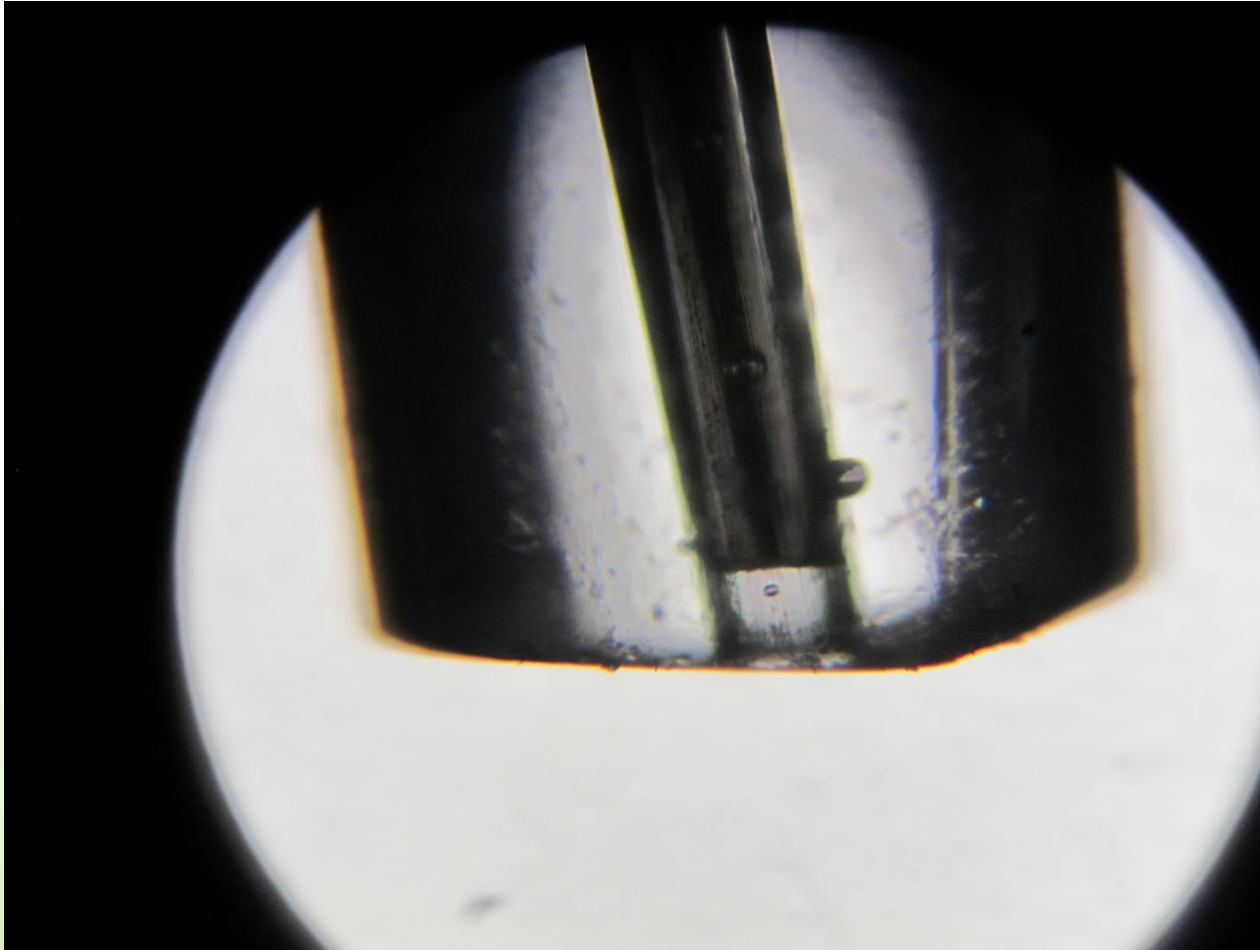


- Rezultatai publikuoti straipsnyje F.Ivanauskas, R. Astrauskas, et. al. “Modelling of Scanning Electrochemical Microscopy at Redox Competition Mode Using Diffusion and Reaction Equations” į žurnalą *Eletrochimica Acta*, 2016.

Modeliavimo rezultatai rodo priklausomybę tarp Glc koncentracijos ir deguonies difuzijos koeficiento  $D_{O_2}$ .



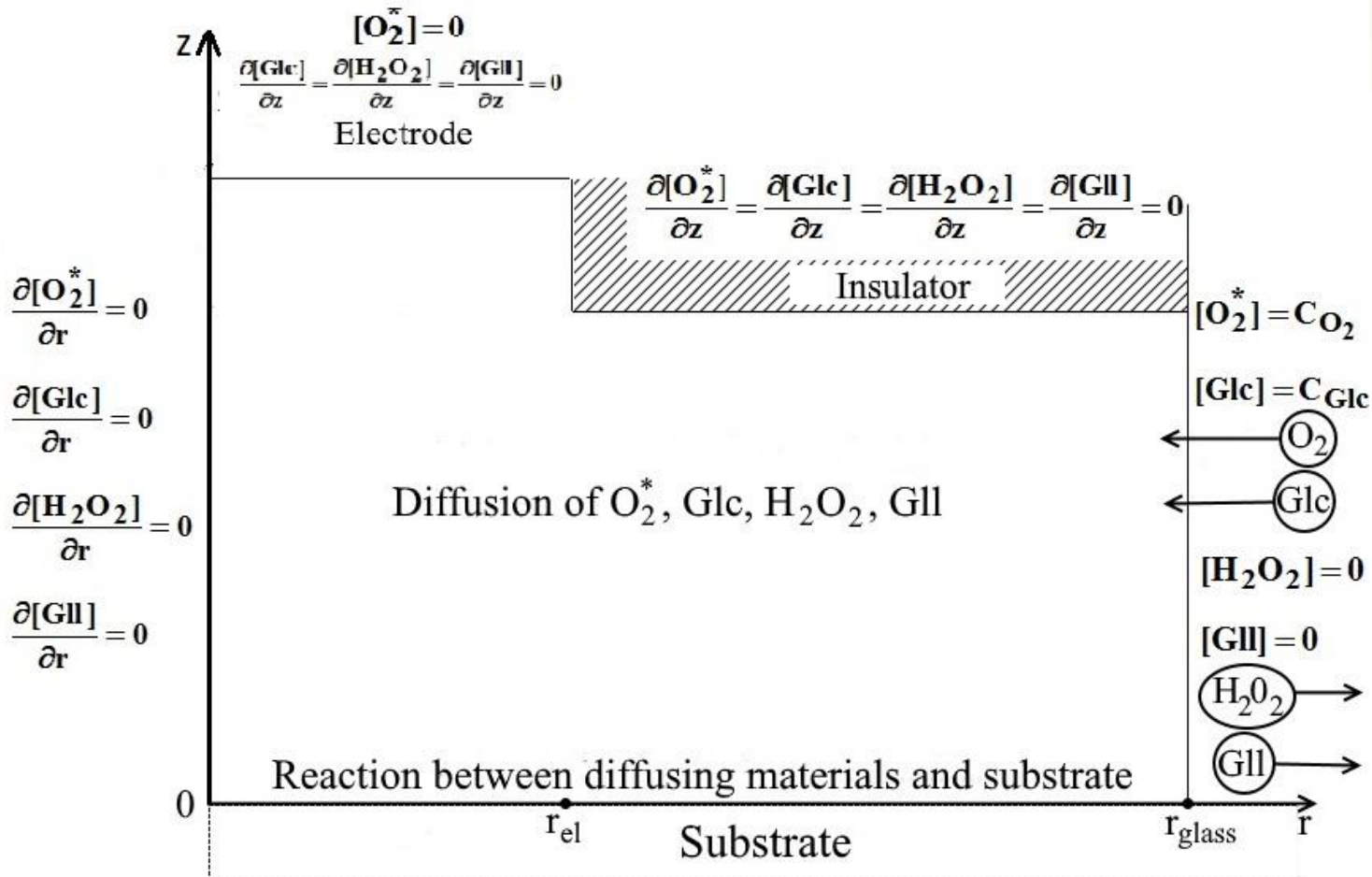
# Sudėtingesnė elektrodo geometrija



Praktikoje elektrodas nėra idealus, paviršius gali susibraizyti, izoliatorius nusukti ir panašiai.

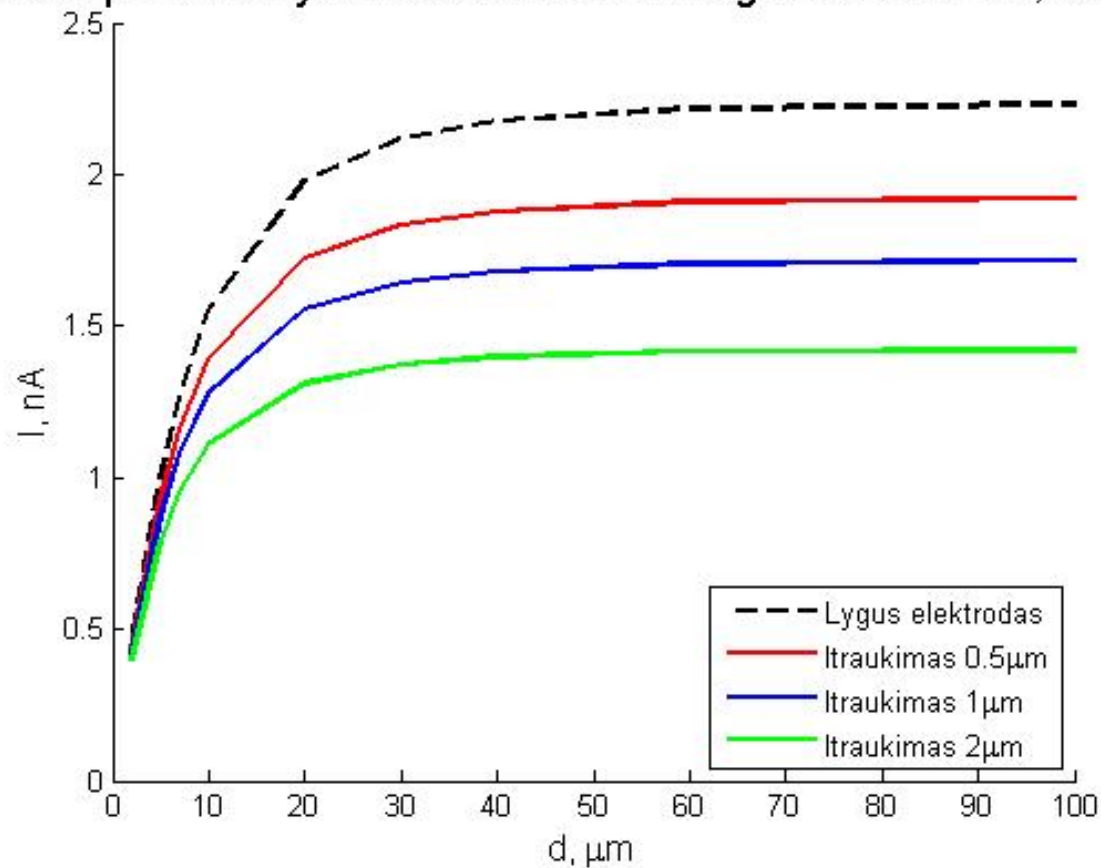
# Įtrauktas elektrodas

Nagrinėjamą sritį ir kraštines sąlygas pakeičiame tokiu būdu:



Išvada: Įtraukus elektrodą, stebimas srovės mažėjimas.

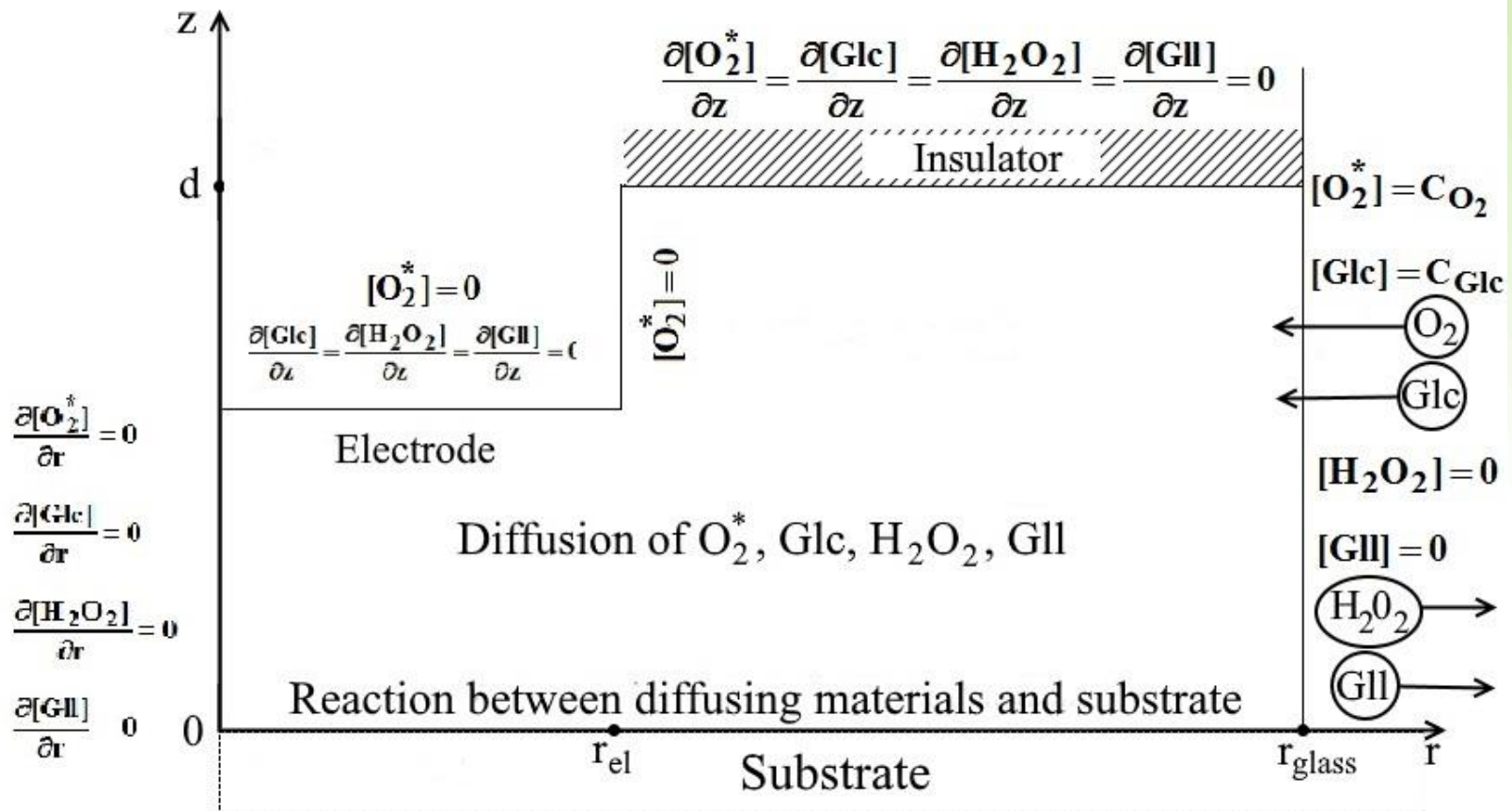
Srovės priklausomybė nuo atstumo  $d$  skirtingam el įtraukimui, Glc 0mM





# Išlindęs elektrodas

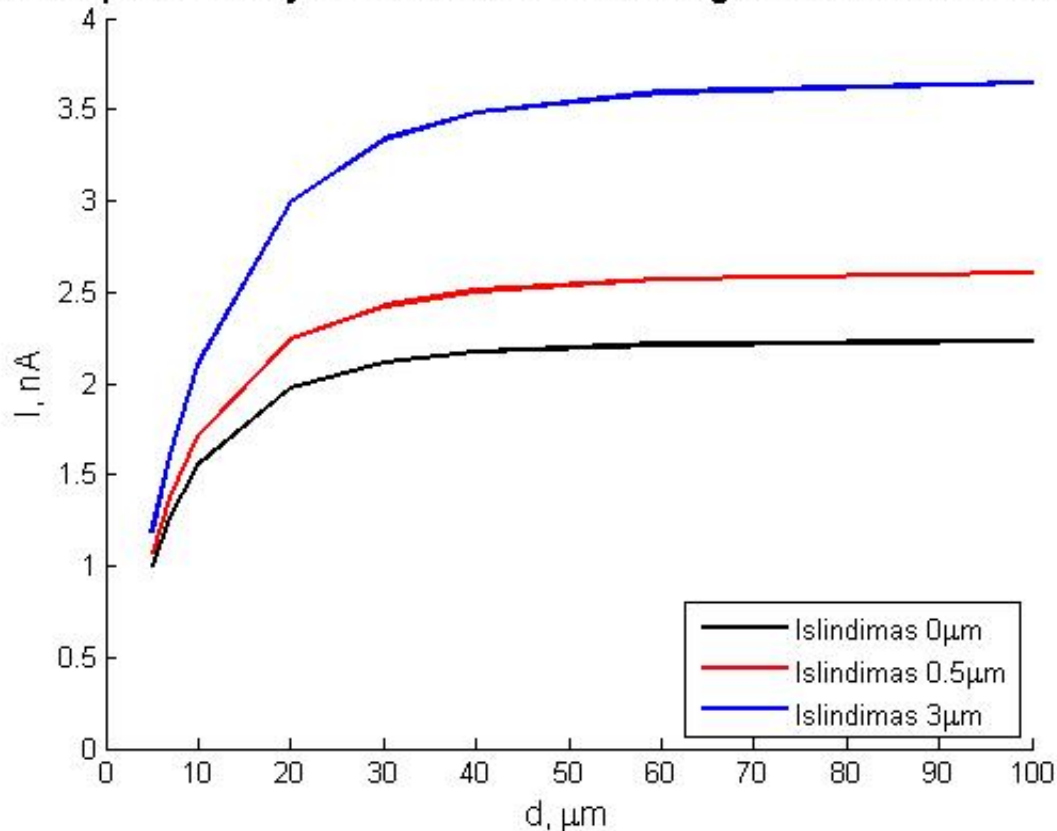
Modeliavimo sritis ir kraštinės sąlygos keičiamos taip:



## Išvados:

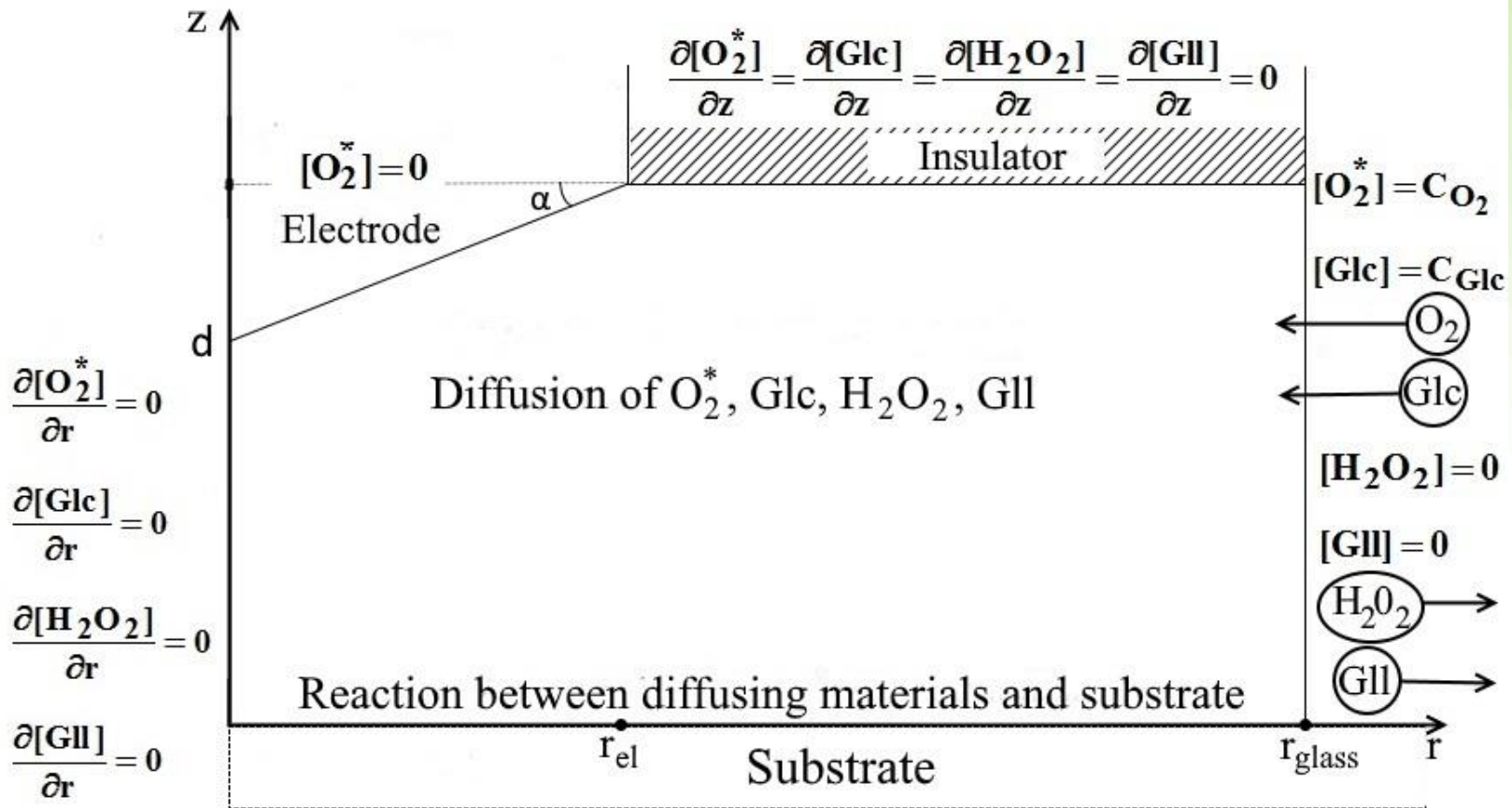
- Didinant išlindimą, srovė didėja ir nusistovi ties didesne reikšme.
- Atstumui tarp pagrindo ir elektrodo artėjant į 0, srovė nebus lygi 0.

Srovės priklausomybė nuo atstumo  $d$  skirtingam el išlindimui, Glc 0mM



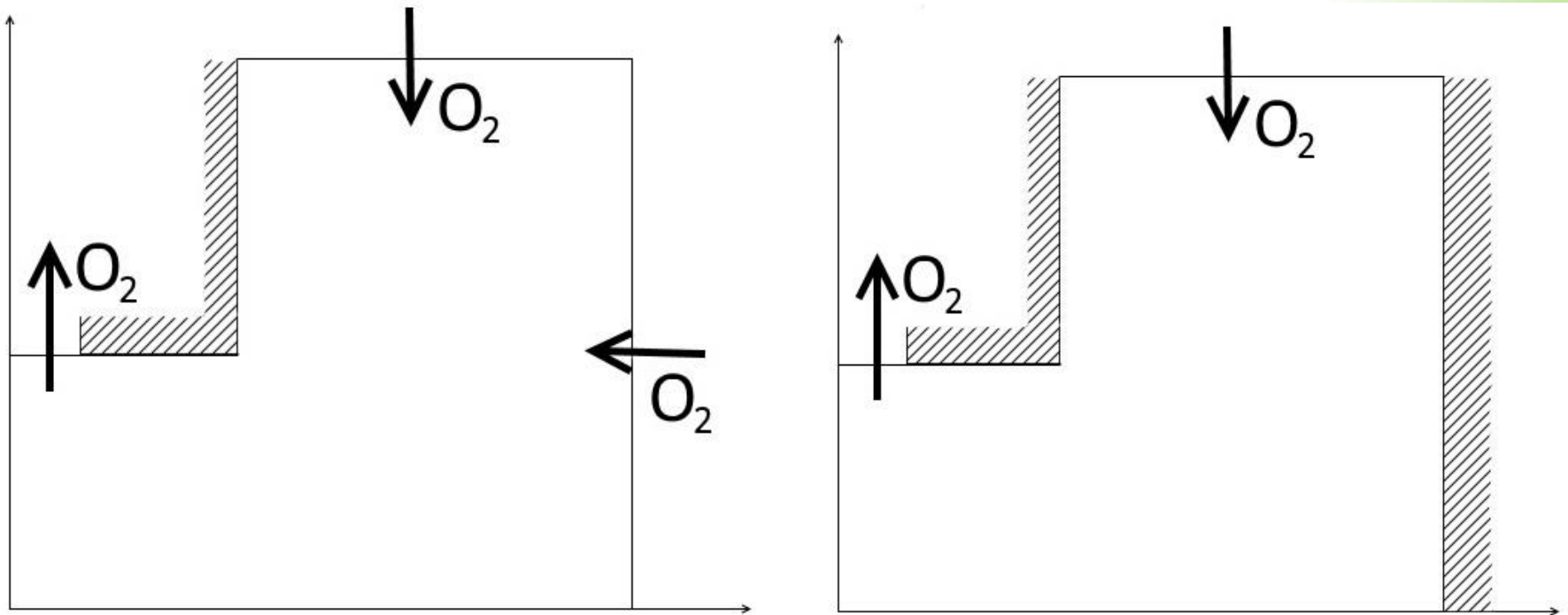
# Dantytas elektrodas

Modeliavimo sritis keičiama į elektrodą, kurio paviršius nelygus, pvz nušvitrinus:



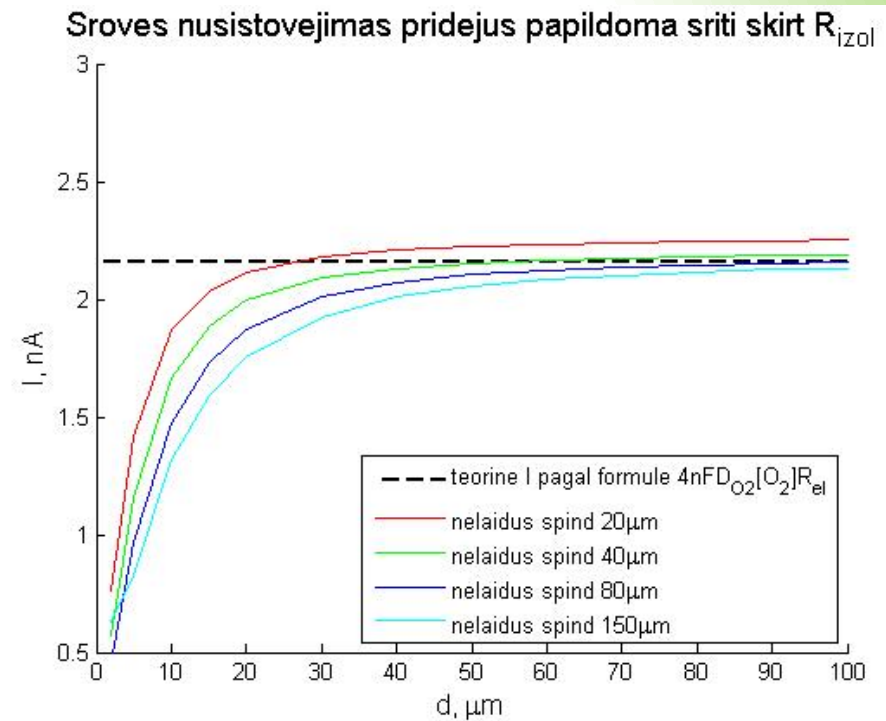
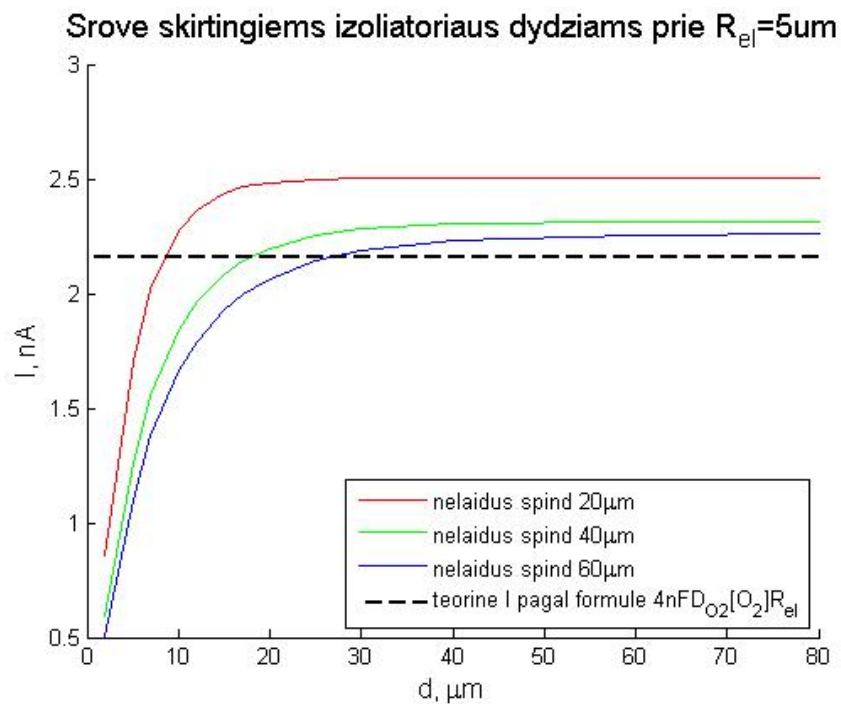
# Modeliavimo srities papildymas

Pradinė sritis papildoma matmenų  $R_{\text{bulk}} \times Z_{\text{bulk}}$  stačiakampiu, leidžiančiu geriau aprašyti procesą.



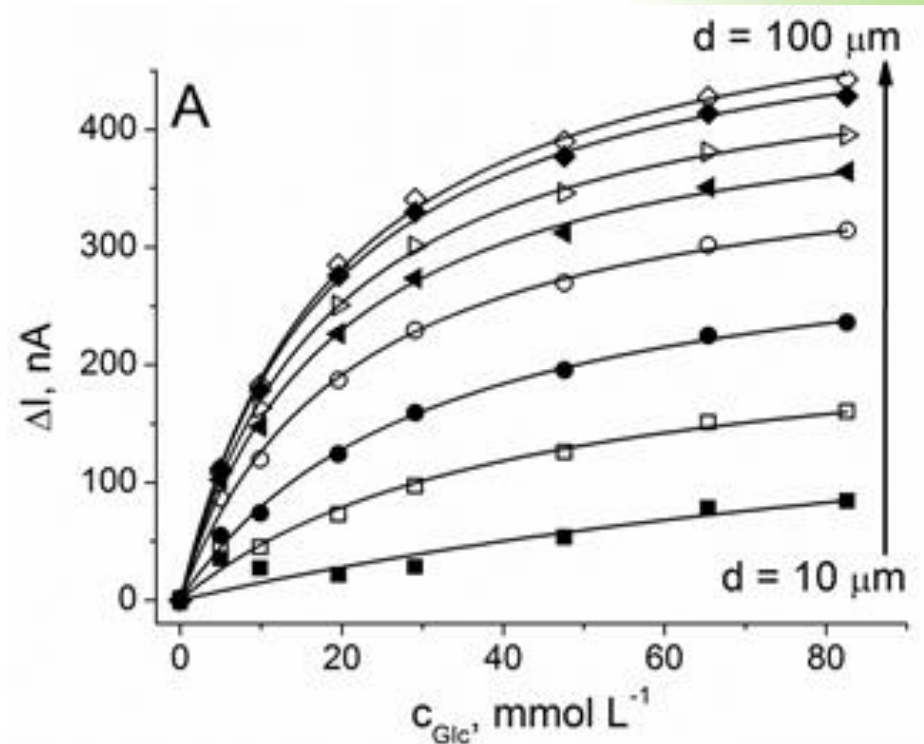
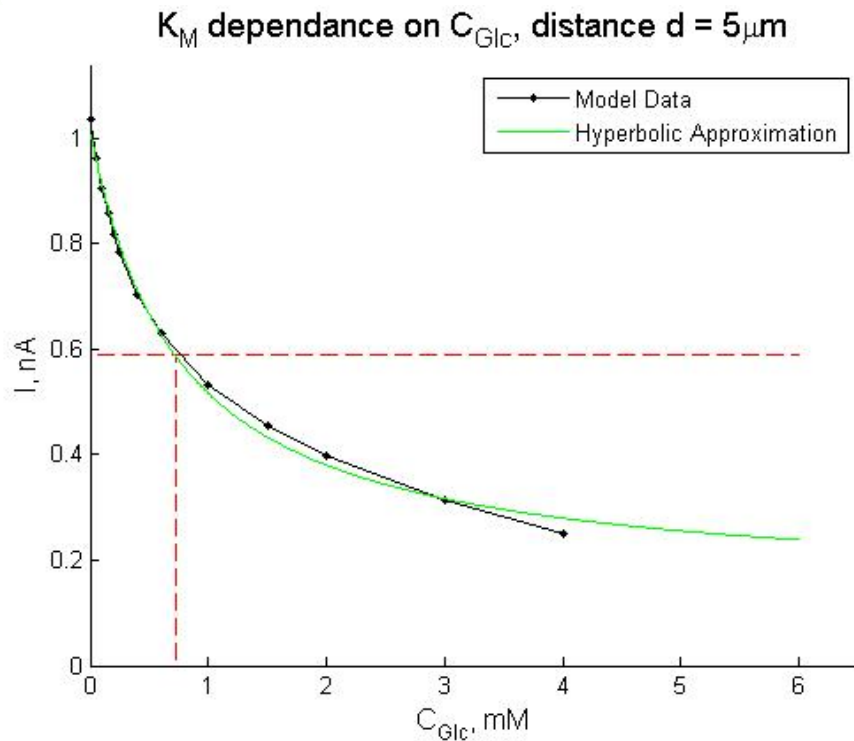
Išvada:

Modelio su papildoma sritimi skaičiavimai geriau atitinka teorinę formulę.



# Modelio taikymai Michaelio-Mentelio kinetikai skaičiuoti

Keisdami Glc koncentraciją, galime rasti  $K_M$  kinetikos įverti tam tikram aukščiui ir lyginti su cheminio eksperimento rezultatais.



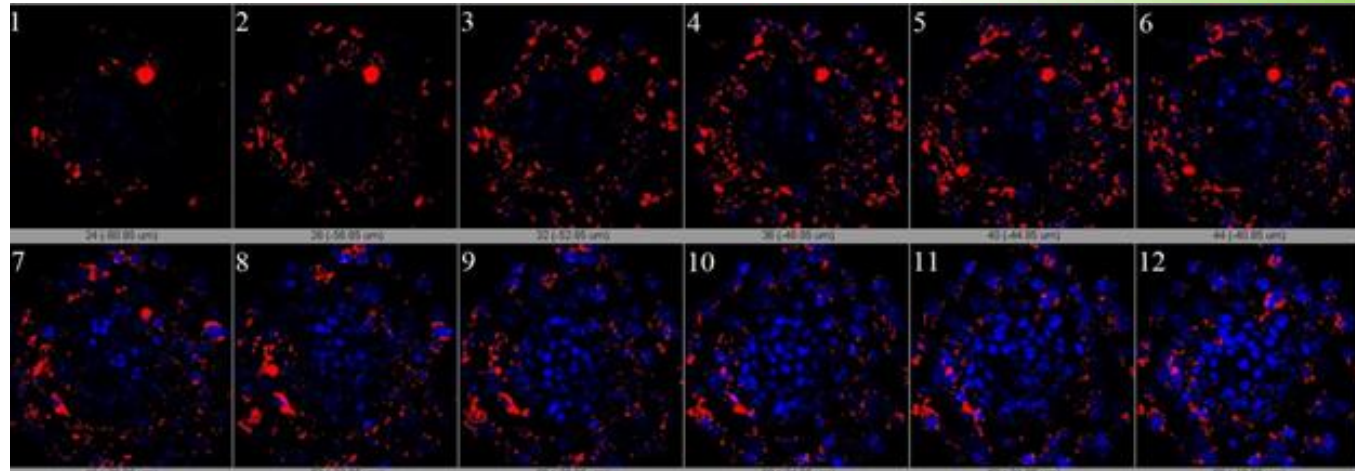
# Nanodalelių difuzijos ląstelių sferoiduose modelis

- Tyrimo tikslas – modeliuoti nanodalelių (NP - nanoparticle) difuziją ir jų patekimą į ląsteles ir modelį panaudoti vaistų patekimo į audinius kinetikai tirti.
- Tyrimą atliekame kartu Vėžio tyrimų centro mokslininkais, vadovas prof. R. Rotomskis.
- Matematinis modelis ir sprendimo metodai panašūs į SECM modelį, todėl tema tiks disertacijai.

# Fizinis procesas



Ląstelių sferoidas



Nanodalių (raudoni taškai) difuzija tarp ląstelių (mėlinai nudažyti ląstelių branduoliai)

Nanodalelės (prie jų prikabinami vaistai) patenka į sferoidą iš išorės ir difuzijos būdu keliauja į centrą. Kai kurios NP gali prisikabinti prie ląstelių, patekti į jų vidų ar atsikabinti.



# Matematinis modelis

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial NP_{out}}{\partial t} = D \Delta NP_{out} - k_{bound} (B_{max} - NP_{bound}) NP_{out} + k_{out} NP_{bound}, \quad t > 0, 0 < r < R \\ \frac{\partial NP_{bound}}{\partial t} = k_{bound} (B_{max} - NP_{bound}) NP_{out} - (k_{out} + k_{in}) NP_{bound}, \\ \frac{\partial NP_{in}}{\partial t} = k_{in} NP_{bound}, \\ NP_{out} \Big|_{t=0} = 0, \\ NP_{bound} \Big|_{t=0} = 0, \\ NP_{in} \Big|_{t=0} = 0, \\ NP_{out} \Big|_{r=R} = C_{outside}, \\ \frac{\partial NP_{out}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \end{array} \right.$$

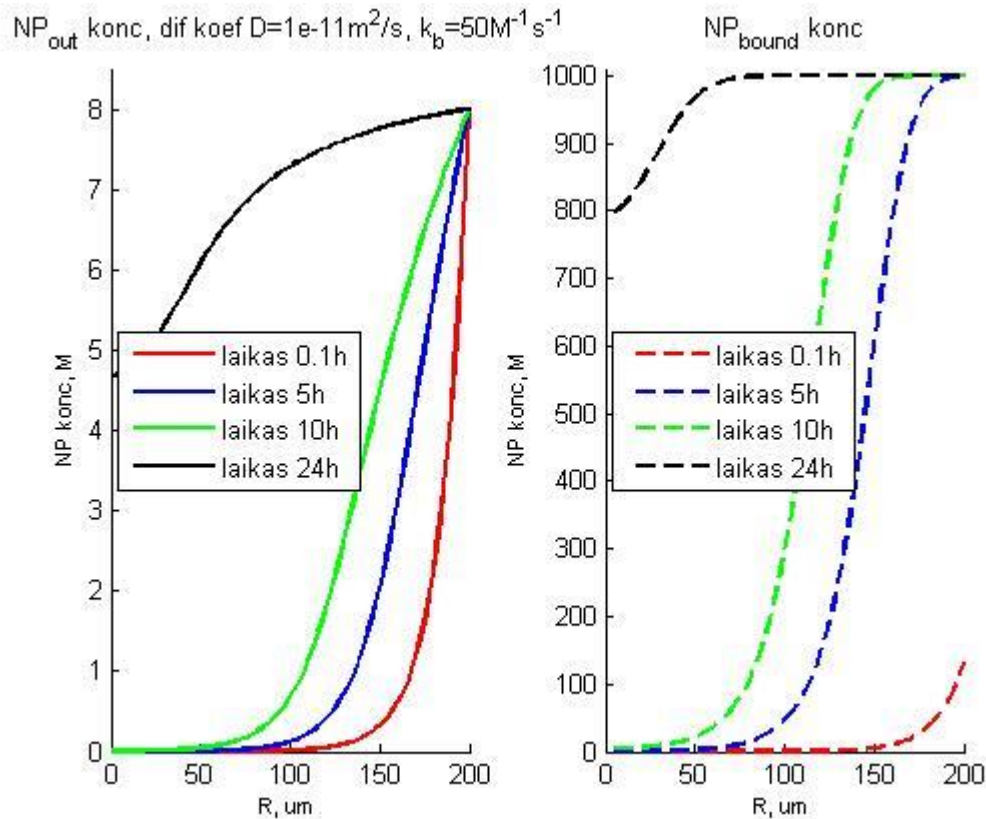
Ieškomos koncentracijos:

$NP_{out}$  – nanodalelių koncentracija tarpląstelinėje terpėje.

$NP_{bound}$  – prie ląstelės prikibusių nanodalelių konc.

$NP_{in}$  – į ląstelės vidų patekusių nanodalelių konc.

Modelis leidžia rasti NP koncentracijas norimu laiko momentu.



Grafikuose vaizduojama kaip per 24h keičiasi NP koncentracija tarpląstelinėj terpėj ir kiek prikibimo vietų užimta.

# Kita doktorantūros veikla

- Išlaikyti visi egzaminai (per pirmus 2 metus);
- Mokslinis darbas pristatytas konferencijoje:
  - Tarptautinė konferencija MMA 2017.

# Planai kitiems metams

- Pateikti straipsnius recenzuojamuose žurnaluose:
  - Elektrodo geometrijos tyrimas – iki 2018 metų vasario.
  - Modeliuojamos srities praplėtimas – iki 2018 pavasario
  - Nanodalelių modelis – planuojame iki 2018 pavasario.
- Tyrimus pristatyti keliose tarptautinėse konferencijose.
- Parašyti disertaciją ir pateikti gynimui iki 2018 metų rudens. Apsiginti 2018/2019 žiemą.