

Г. А. РАГОЙША, А. С. БОНДАРЕНКО

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК

1. ВИРТУАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Использование компьютеров в химической лаборатории позволяет не только автоматизировать работу оборудования, но и программно реализовать функции различных приборов. При этом виртуальные приборы имеют преимущества над своими аналогами из реального мира в том, что им непосредственно доступны возможности персонального компьютера по обработке и отображению информации. Особенно легко заменяются компьютерными программами приборы, измеряющие и анализирующие электрические сигналы: осциллографы, самописцы, спектроанализаторы и т. п. [1, 2]. Для реализации функций этих приборов в дополнение к стандартным устройствам персонального компьютера нужно иметь лишь аналого-цифровой преобразователь (АЦП), с помощью которого информация о параметрах электрического сигнала передается программе виртуального прибора, анализирующей сигнал и отображающей его на экране компьютера. Однако в связи с трудностью обеспечения высокого временного разрешения при измерении сигналов обычно используют более сложные аппаратные средства.

Для реализации различных воздействий на исследуемые объекты со стороны управляющей программы требуется цифроаналоговый преобразователь (ЦАП) и преобразователь напряжения электрического сигнала в механические, оптические и прочие воздействия, соответствующие содержанию выполняемого эксперимента (*actuator*). Сложные исполнительные механизмы могут снабжаться собственным цифровым интерфейсом для подключения к портам, имеющимся в персональном компьютере, или к дополнительным цифровым каналам, которые создаются в компьютере с помощью специальных плат расширения.

Компьютер совместно с подключенными к нему исполнительными механизмами и датчиками образует измерительно-управляющий комплекс (рис. 1), выполняющий функции программно реализованных приборов. Исследовательское оборудование на основе виртуальных приборов, подобно кухонному комбайну, может быть легко перенастроено на разные виды работ путем установки соответствующих датчиков и исполнительных механизмов. При этом многие приборы, например осциллографы, двухкоординатные и трехмерные самописцы, реализуются полностью программно без использования датчиков и исполнительных механизмов (исследуемый сигнал подается непосредственно на вход АЦП в компьютере).

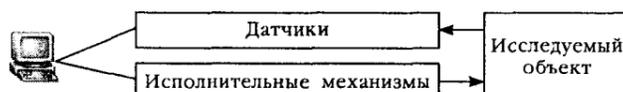


Рис. 1. Схема измерительно-управляющего комплекса на основе виртуальных приборов

Использование виртуальных приборов на основе персонального компьютера вместо автоматизации обычных приборов выгодно не только по экономическим соображениям. Дело еще в том, что с помощью виртуальных приборов можно реализовать сложные сочетания процессов измерения и управления, для которых часто не существует аппаратных аналогов.

Граница между виртуальными приборами и обычным компьютеризованным оборудованием, вообще говоря, не очень четкая. Кроме того, некоторые фирмы, производящие, по существу, виртуальные приборы, из маркетинговых соображений акцентируют внимание на аппаратной части оборудования, поскольку потребитель обычно охотнее платит деньги за осязаемую продукцию, чем за компьютерные программы. Термин «виртуальный прибор» чаще используют в тех случаях, когда самому пользователю изготовителем программ предоставляется возможность модифицировать функции или создавать новые приборы из готовых программных блоков. Широкому использованию последнего типа виртуальных приборов мир обязан американской фирме National Instruments, которую за ее монопольное положение в данной области называют [3] «Майкрософтом» компьютеризованных средств измерения и автоматизации. Недавно этой компанией выпущена уже шестая версия программной среды разработки виртуальных инструментов *LabVIEW* [4]. Разработка *LabVIEW* началась еще в те времена, когда персональный компьютер имел маломощный процессор, поэтому *LabVIEW* в значительной мере ориентирована на использование довольно дорогих внешних ресурсов. Так, в недавно разработанной версии *LabVIEW RT* [5], предназначенной для работы с виртуальными приборами реального времени, режим реального времени обеспечивается за счет использования второго процессора на вспомогательной плате, представляющей собой, по существу, специализированный и, вследствие этого, дорогостоящий компьютер. Процессор на плате сопряжения работает под управлением операционной системы реального времени, контролирующей датчики и исполнительные механизмы, а центральный процессор, работающий под Windows, обеспечивает взаимодействие с пользователем, обработку и визуализацию результатов.

Указанное разделение функций между центральным процессором компьютера и вспомогательным оборудованием обычно считалось необходимым для проведения измерений и управления в реальном времени. Однако в последние годы возможности для независимых разработчиков измерительных и управляющих систем реального времени значительно улучшились благодаря тому, что в процессорах персональных компьютеров стала внедряться поддержка операций и ресурсов, необходимых для программной реализации функций приборов. Фирма Intel недавно для облегчения использования новых возможностей своих процессоров не только программистами, пишущими на ассемблере, но и теми, кто создает программы на языках высокого уровня, в дополнение к низкоуровневым инструк-

циям [6] разработала целый ряд библиотек программных примитивов, объединенных под общим названием *Intel Performance Libraries* [7] и завершает разработку новой библиотеки *Intel Integrated Performance Primitives* [8]. Оба комплекта программных библиотек предназначены для реализации на языках высокого уровня функций, обычно являющихся принадлежностью специализированных процессоров. Для пользователей персональных компьютеров немалое значение имеет и то, что эти библиотеки распространяются фирмой Intel бесплатно, что позволяет получить в дополнение к компьютеру весьма полезный набор блоков для конструирования виртуальных приборов на основе центрального процессора. Для решения задач, которые будут рассматриваться далее, наиболее важны возможности входящих в *Intel Performance Libraries* библиотек *Signal Processing Library* [9] и *Math Kernel* [10]. Функции этих библиотек используют блоки XMM (eXtended MultiMedia) процессоров Pentium III и Pentium 4, а также MMX (MultiMedia eXtension) (последние имеются во всех новых процессорах Intel, начиная с Pentium MMX, и в совместимых с ними процессорах других фирм) для программной реализации в различных вариантах операционной системы Windows функций специализированных процессоров, применяемых для цифровой обработки сигналов, а также для быстрых математических преобразований массивов. Высокая скорость выполнения функций специализированных сигнальных процессоров программами, использующими указанные блоки центрального процессора, достигается с помощью SIMD (Single-Instruction Multiple-Data) технологии, основанной на параллельной обработке блоков данных процессором.

Происходящие в последние годы изменения возможностей центрального процессора уже находят отражение в конструкции самого персонального компьютера: функции модемов и различных специализированных устройств, обрабатывавших аудио и видеоданные, постепенно передаются центральному процессору, программно эмулирующему эти устройства.

Основу специализированных плат, обеспечивающих сопряжение приборов с компьютером в системах реального времени, до настоящего времени составляют главным образом процессоры Intel и AMD 486 [11]. Некоторую ненормальность ситуации, при которой в компьютере на основе мощного процессора Pentium III или Pentium 4 критические по времени операции по обработке сигналов выполняются его значительно более медленным предшественником, вынуждены были недавно признать даже специалисты National Instruments [12]. Предстоящая смена поколений персональных компьютеров, связанная с переходом на 64-разрядные процессоры, даст еще больше возможностей разработчикам виртуальных приборов решать задачи по измерению, обработке сигналов и управлению, используя базовые ресурсы персонального компьютера. Поэтому развиваемый нами подход к компьютеризации электрохимического эксперимента на основе виртуальных приборов, реализуемых с помощью центрального процессора персонального компьютера, нам представляется не только экономически целесообразным в условиях ограниченных возможностей приобретения дорогостоящих приборов, но и перспективным.

Читателю-химику, которому рассматриваемые здесь вопросы возможно уже показались далекими от химии, авторы хотели бы адресовать следующий аргумент. Американским химическим обществом изданы рекомендации для составления учеб-

ных программ для химических факультетов университетов [13], в которых среди обязательных вопросов для лабораторного практикума по основному курсу химии названо изучение техники компьютеризованных измерений. Точно так же, как использование Интернет всего за несколько лет из удела программистов превратилось в рутинный элемент работы специалистов почти в любой области, технологии химического эксперимента, использующие виртуальные приборы, скоро станут незаменимыми в химической лаборатории. Как и в случае разработки химических ресурсов Интернет, не следует ожидать, что все необходимые химикам виртуальные приборы создадут программисты, поскольку только сам экспериментатор-химик может разработать оптимальную схему проведения химического эксперимента.

2. СИСТЕМЫ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

Основным препятствием широкому внедрению виртуальных приборов являются трудности поддержки режима реального времени при взаимодействии компьютера с внешними устройствами. Реальным временем принято называть такой режим взаимодействия компьютерной программы с реальным миром, при котором задержки, связанные с техникой измерения и управления, не превышают величин, допускаемых в контексте решаемой задачи [5, 14]. Обычная для программ, работающих в среде Windows, точность порядка 10 мс может считаться достаточной для системы реального времени, взаимодействующей с человеком, однако для программы, измеряющей, например, изменение фазы зондирующего сигнала для расчета импеданса электрохимической системы, условие реального времени будет выполнено лишь в том случае, когда программные и аппаратные задержки малы по сравнению с измеряемым сдвигом фаз и, кроме того, все управляющие воздействия выполнены в заданные интервалы времени.

За распределение временных ресурсов в компьютере в основном отвечает операционная система (ОС). К ОС реального времени обычно относят ОС, имеющие средства поддержания режима реального времени при временах, меньших одной миллисекунды. При этом возможности ОС также зависят от используемого оборудования.

Современные компьютеры работают в многозадачном режиме, т. е. они одновременно выполняют несколько задач, часть из которых задается пользователем, а другая выполняется скрыто от пользователя самой ОС. Поскольку вся работа выполняется одним процессором, то кажущаяся одновременность на самом деле осуществляется в режиме поочередного выделения кванта времени, в течение которого каждая из задач может использовать процессор. Указанный режим использования процессора не приемлем для программ, которые должны иметь контроль над компьютером в строго определенных моменты времени. Поэтому многие программисты, пытаясь преодолеть ограничения многозадачности, отказываются от сервиса современных ОС и продолжают писать программы, обслуживающие оборудование в среде ОС DOS, которая хотя и не является операционной системой реального времени, но по крайней мере обеспечивает одной программе монопольное владение ресурсами компьютера. При этом, однако, теряется воз-

возможность использования не только удобного графического интерфейса и другого сервиса современных ОС, но и не используются продвинутое возможности процессоров, о которых говорилось выше.

Хотя Windows и не является ОС реального времени, задачи реального времени при определенных условиях могут в ней выполняться, причем даже двумя способами: с использованием специальных расширений операционной системы (real-time extensions) [14, 15] или за счет недокументированных, но поддерживаемых Windows возможностей по передаче некоторых функций ОС пользовательской программе [16]. Расширения реального времени представляют собой специальную ОС реального времени, загружаемую в память компьютера до загрузки Windows и устанавливающую при этом режим управления временными ресурсами, имеющий приоритет над Windows, или (в других вариантах расширений реального времени) – изменения в ядре самой ОС, модифицирующие режим ее работы. Оба метода модификации ОС сопряжены с опасностью нарушения устойчивости управления компьютером и потерей некоторой части дефицитных временных ресурсов, затрачиваемых на организацию процесса управления ими.

Подход, основанный на передаче контроля временных ресурсов от операционной системы на уровень пользовательской программы, был рассмотрен одним из авторов данной работы в статье [16]. Этот подход предпочтителен для решения задач, допускающих разделение на фрагменты с разными уровнями контроля временных ресурсов.

На рис. 2 показана схема организации управления компьютером, используемая в программах *Потенциостат-3* [2] и *Быстрая импедансная спектроскопия* [17]. Двухуровневый режим контроля временных ресурсов позволяет совместить высокую точность (1 мкс) подачи управляющих воздействий и измерения отклика с использованием функций операционной системы.

На первый взгляд может показаться, что можно было бы воспользоваться более простой схемой: выполнить весь эксперимент в режиме реального времени и сохранить результаты измерений для последующей их обработки. Проверить это предположение можно простыми расчетами. Для получения, например, спектра импеданса с разрешением по потенциалу (см. подраздел 4) требуется произвести на каждом из значений потенциала до нескольких сотен тысяч элементарных неперiodических процессов управления и измерения. Если шкала потенциала имеет 100 значений, то только количество подлежащих сохранению данных составит несколько десятков миллионов записей, содержащих информацию как минимум о времени измерения и соответствующих ему значениях тока и потенциала. Необходимость работы с таким объемом данных трудно совместима с поддержкой режима реального времени. Однако проблема не только в этом. Дело еще и в

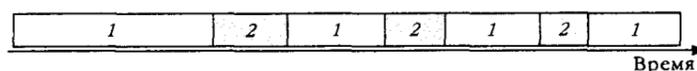


Рис. 2. Схема контроля временных ресурсов в виртуальных приборах, управляющих электрохимическим комплексом: 1 – контроль осуществляется операционной системой; 2 – контроль осуществляется системой реального времени пользовательской программы

том, что компьютер должен не только произвести заданные воздействия на изучаемую систему и зарегистрировать ее отклик, но и реагировать на различные ситуации (в заранее неизвестные моменты времени переключать диапазоны измерения тока на потенциостате [2], отслеживать другие ситуации, требующие корректировки) и информировать экспериментатора о ходе эксперимента. Одно из преимуществ виртуальных приборов по сравнению с обычным автоматизированным оборудованием как раз и заключается в их потенциальной способности «интеллектуально» реагировать на измеряемые данные. Выполнить все требования в ограниченном по возможностям режиме реального времени крайне трудно, независимо от того, чем этот режим поддерживается – самой пользовательской программой или специализированной ОС реального времени. В то же время блочная структура программы с чередованием разных режимов управления позволяет решать задачи, требующие соблюдения режима реального времени, эффективно и с малыми затратами. Подробнее мы проиллюстрируем наш подход в разделе 4 на примере недавно разработанной методики быстрой импедансной спектроскопии. Здесь же отметим, что согласование разных режимов контроля ресурсов в компьютере пока еще является трудоемкой задачей в связи с тем, что большую часть блоков программы, исполняемых в режиме реального времени, для обеспечения их эффективности приходится писать на языке ассемблера с довольно сложной оптимизацией [18] операций, выполняемых процессором (высокоуровневые функции из библиотек Intel работают в блоках программы, контролируемых Windows, но они не предназначены для использования в режиме жесткого реального времени). Многие производители приборов именно из-за этого предпочитают использовать дорогостоящее оборудование там, где задачи уже можно успешно решать ресурсами обычного персонального компьютера.

3. КОМПЬЮТЕРИЗОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

Электрохимия является удобной областью для применения виртуальных приборов, поскольку в электрохимическом эксперименте измеряемые сигналы, как правило, изначально имеют электрическую природу и поэтому могут вводиться в компьютер непосредственно. Многие электрохимические методы можно реализовать почти полностью виртуально, используя электроды в качестве датчиков и реализуя все функции исполнительных механизмов с помощью цифроаналогового преобразователя. Однако выходная мощность ЦАП недостаточно велика для поляризации электродов с привычной для электрохимиков площадью поверхности и, кроме того, программное выполнение функции потенциостатирования электродов отнимает ресурсы процессора, которые в электрохимическом эксперименте могут использоваться с большей пользой. Поэтому мы почти во всех наших электрохимических методиках в качестве исполнительного механизма используем блок потенциостатирования потенциостата ПИ-50-1.

В исходном варианте потенциостат ПИ-50-1 предназначен для работы с импульсами, большими 1 мс, которые генерируются специальным прибором, поставляемым вместе с потенциостатом (Программатор ПР-8). Часть ограничений заложена

в самом программаторе и устраняется при формировании программы поляризации компьютером после внесения небольшой корректировки во входную цепь потенциостата [2]. Кроме того, компьютер позволяет расширить рабочий частотный диапазон потенциостата до 5 кГц с помощью программно реализуемой компенсации искажений сигнала, связанных с запаздыванием отклика.

На рис. 3 показана схема взаимодействия компонентов компьютеризованного электрохимического комплекса, использующего потенциостат ПИ-50-1 в качестве исполнительного механизма виртуальных приборов. В методиках, которые будут рассматриваться далее, подача управляющего воздействия компьютером осуществлялась с помощью ЦАП платы DAS08Jr-AO (ComputerBoards), а аналоговый ввод – с помощью АЦП платы ADC100K 12-8 (Спецприбор). Обе платы имеют также цифровые каналы управления, позволяющие программно включать и выключать электрохимическую ячейку, а также переключать на потенциостате диапазоны измеряемого тока. Следует отметить, что эти платы по современным меркам относятся к разряду недорогих, не очень быстрых плат (они подключаются к ISA-шине компьютера, которая из-за малой пропускной способности уже постепенно начинает исключаться из конструкции новых компьютеров). Тем более показательны возможности данной системы, обеспечивающей работу виртуальных приборов с точностью до одной микросекунды. Подробно результаты тестирования системы аналогового ввода и вывода электрохимического комплекса рассмотрены в работах [2, 16]. Здесь мы также не будем подробно рассматривать вольтамперметрические методики, основанные на различных комбинациях линейной развертки потенциала и тока в сочетании с импульсными воздействиями. Эти методики, рассмотренные в работе [2], в совокупности образуют стандартный набор программ, аналогичный тому, который обычно прилагается к импортным потенциостатам. Отметим только некоторые существенные детали.

В программе *Потенциостат-1* для управления аналого-цифровым интерфейсом использовались высокоуровневые функции аналого-цифрового сопряжения и драйверы из *Universal Library* фирмы ComputerBoards. Эта фирма, переименованная недавно в Measurement Computing, является вместе с National Instruments одним из лидеров рынка систем аналого-цифрового сопряжения компьютеров с подключаемым оборудованием. В последующих версиях программы *Потенциостат* мы вынуждены были отказаться от *Universal Library* в связи с тем, что разработанные собственные механизмы взаимодействия с оборудованием оказались значительно более эффективными. Уже в первой версии программы *Потенциостат* (1998 г.) имелись виртуальные приборы для программной реализации функций осциллогра-



Рис. 3. Схема компьютеризованного электрохимического комплекса: AI – аналоговый ввод; AO – аналоговый вывод; DO – цифровой вывод

фа, самописца и программатора задающих напряжений. В последующих версиях был осуществлен переход к режиму реального времени, концепция организации которого была опубликована в начале 2000 г. в журнале разработчиков систем реального времени *Dedicated Systems Magazine* [16] (до 2000 г. журнал назывался *Real-Time Magazine*). Применение технологии управления электрохимическим экспериментом на основе системы реального времени [16] позволило создать виртуальные инструменты не только для методик, которые обычно реализуются с помощью компьютеризованных потенциостатов, но и для метода импедансной спектроскопии, который при его реализации в традиционном варианте предполагает использование специального дорогостоящего оборудования, а также для нового метода быстрой импедансной спектроскопии с разрешением по потенциалу [17], не реализованного с помощью обычных приборов.

4. БЫСТРАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ИС) в традиционном варианте [19] исследует зависимость импеданса (комплексного сопротивления переменному току) электрохимической системы от частоты переменного тока. Импеданс электрохимической системы состоит из активной (влияющей только на амплитуду переменного тока) и реактивной (изменяющей фазу зондирующего воздействия) составляющих. Активная составляющая импеданса обусловлена омическим сопротивлением электродов и раствора, а также протеканием электрохимических реакций. Реактивная составляющая импеданса обусловлена в первую очередь емкостным сопротивлением двойного электрического слоя и других составляющих электрохимической системы, имеющих электрическую емкость (слой объемного заряда в полупроводниковом электроде, тонкие пленки, поверхности которых выполняют роль обкладок конденсатора). Кроме того, на импеданс влияют процессы диффузии (в эквивалентной электрической схеме электрохимической системы последние обычно учитываются с помощью элемента Варбурга, который имеет как активную, так и реактивную составляющие). Спектры импеданса принято изображать в координатах Найквиста (зависимость реактивной составляющей от активной) и в координатах Боде (зависимость модуля импеданса и сдвига фаз от частоты).

В спектрах импеданса отражаются практически все интересующие электрохимика процессы, происходящие в электрохимической системе, даже те из них, которые не проявляются на вольтамперограммах. Однако метод ИС по ряду причин получил меньшее распространение, чем потенциодинамические вольтамперометрические методы. Во-первых, импедансные исследования требуют использования, наряду с потенциостатом, специального дорогостоящего оборудования. Во-вторых, получение спектров импеданса занимает довольно много времени, что в традиционных методах ИС не позволяет получать зависимость спектров импеданса от потенциала при обычных для потенциодинамических исследований скоростях развертки по потенциалу. Поэтому ИС используется в основном для изучения стационарных состояний электрохимической системы. Еще одно препятствие широкому применению ИС заключается в большей сложности расшифровки спектров импеданса по сравнению с вольтамперограммами.

Анализируя традиционно сложившуюся в электрохимии ситуацию с использованием потенциодинамических и импедансных методов исследования, мы пришли к выводу о том, что объединение этих методов в одном виртуальном приборе может дать существенный выигрыш при исследовании многих объектов, особенно в тех случаях, когда возможностей вольтамперометрии не хватает для выявления изменений на поверхности электрода и в области двойного электрического слоя, не отражающихся на величине постоянного тока, а обычная ИС не может дать необходимой информации о динамике процессов.

Следует отметить, что попытки разработки вариантов метода ИС, способных обеспечить разрешение по потенциалу, в последние годы предпринимаются регулярно [20, 21]. Для увеличения скорости записи спектров используют либо зондирующие воздействия, состоящие из многих частот, с последующим Фурье-преобразованием отклика из временной области в частотную область, с целью разложения сигнала на составляющие [20], либо Фурье-анализ хроноамперограмм при ступенчатом изменении потенциала электрода [21]. Один из вариантов приблизительной оценки изменения электрической емкости электрода в ходе записи вольт-амперограмм, основанный на анализе релаксационных кривых, использовался и в программе *Потенциостат-3* [2]. Сложность получения количественной информации в указанных методах связана с тем, что на стадии выполнения эксперимента трудно обеспечить достаточное разделение сигнала и шума. При этом возможности различных технических ухищрений ограничены тем, что для обеспечения линейности отклика нелинейной по своей природе электрохимической системы амплитуда воздействия не должна существенно превышать 10 мВ. Все сложное многочастотное воздействие должно быть упаковано в эти 10 мВ таким образом, чтобы отклик на каждой из десятков частот не только не был потерян, но и был бы количественно интерпретируемым как по амплитуде, так и по фазе.

В методиках, основанных на Фурье-преобразовании отклика, весь сигнал воспринимается интегрально. Между тем в системах реального времени возможна более тонкая организация эксперимента, с селективным по временной координате анализом отклика [17]. Суть того, что позволило нам преодолеть в программе *Быстрая импедансная спектроскопия* указанные выше ограничения, заключается в следующем. Позиционируя точно во времени с помощью системы реального времени сигналы сложной формы как на стадии воздействия, так и на стадии анализа, мы формируем программу, исследующую непериодический сигнал, в котором составляющие, соответствующие разным частотам, имеют вид, оптимальный для данного диапазона частот и согласованы друг с другом таким образом, чтобы для каждой из составляющих не связанная с ней часть отклика легко отфильтровывалась виртуальным инструментом, анализирующим отклик во временной области. На рис. 4 показаны примеры фрагментов зондирующего сигнала вместе с регистрируемым откликом и спектры импеданса в координатах Найквиста и Боде, формируемые виртуальным спектрометром непосредственно в ходе эксперимента из на первый взгляд малоинформативного отклика исследуемой системы. Как видно из рис. 4, зондирующий сигнал в целом непериодичен во времени и несимметричен относительно

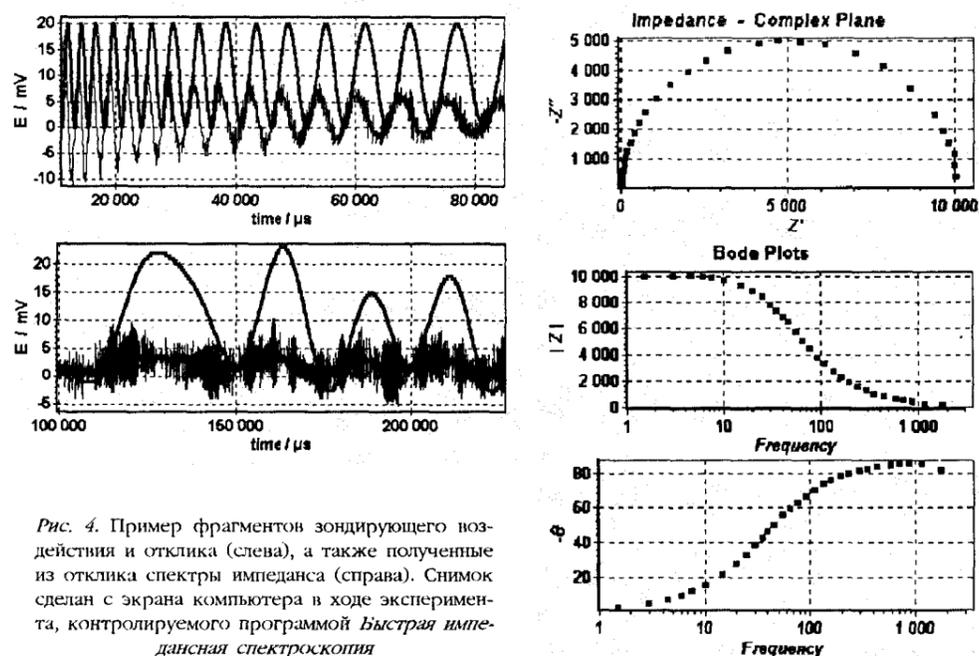


Рис. 4. Пример фрагментов зондирующего воздействия и отклика (слева), а также полученные из отклика спектры импеданса (справа). Снимок сделан с экрана компьютера в ходе эксперимента, контролируемого программой *Быстрая импедансная спектроскопия*

нуля по шкале потенциала (смещение по потенциалу позволяет получать зависимость составляющих импеданса от потенциала). Попутно заметим, что по виду приведенного на рис. 4 графика зависимости Найквиста электрохимик может сразу сказать, что исследуемая система в данном случае электрически эквивалентна конденсатору, емкость которого может быть рассчитана из спектра, и параллельно соединенному с ним омическому сопротивлению 10000 Ом, а сопротивление раствора и электродов приблизительно равны нулю. Электрические эквивалентные схемы и значения их параметров в более сложных случаях определяются путем анализа спектров методами нелинейной регрессии.

Имеется ряд программ нелинейной регрессии для ИС. Наиболее известная из них *LEVM* [22] написана Макдоналдом (автором монографии [19] по импедансной спектроскопии). В настоящее время она распространяется в качестве бесплатного приложения к спектрометрам электрохимического импеданса фирмы Solartron Instruments. Под именем *Ftengine* программа *LEVM* входит также в состав фирменного пакета программ *ZPlot*, обслуживающего оборудование для импедансных исследований Solartron Instruments. В последнем случае 16-разрядное ядро программы дополнено современным 32-разрядным графическим интерфейсом. Однако этого недостаточно для анализа данных непосредственно в ходе эксперимента, поскольку 16-разрядные алгоритмы анализа неэффективно используют процессор. Поэтому мы планируем встроить разрабатываемые нами более быстрые алгоритмы анализа спектров, использующие SIMD-технологии, непосредственно в программу, выполняющую эксперимент.

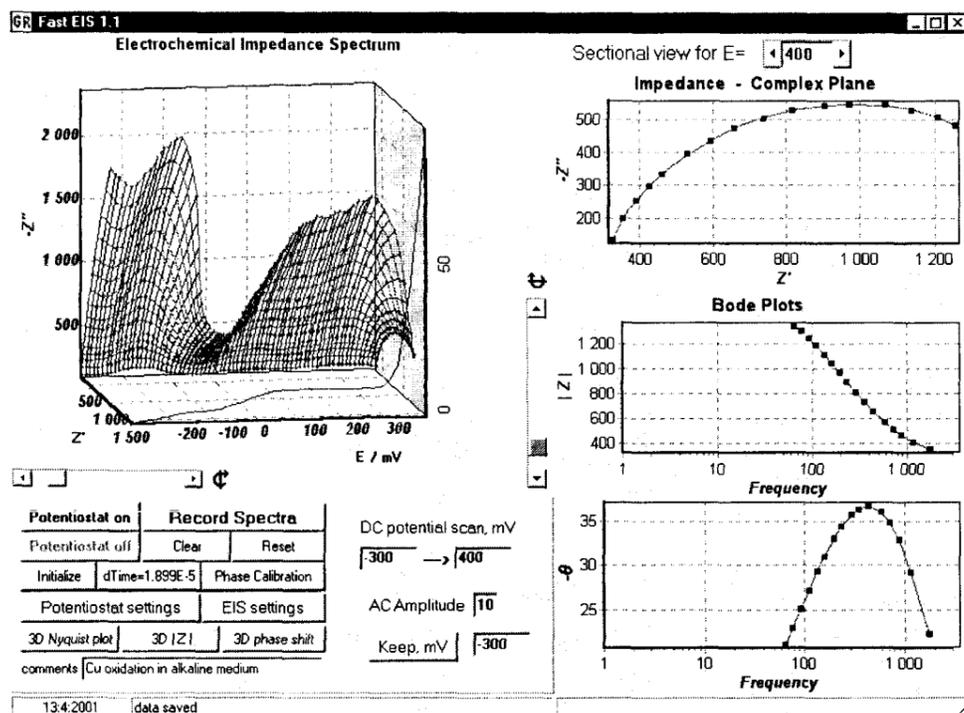


Рис. 5. Снимок экрана компьютера в ходе исследования реакции анодного окисления меди с использованием виртуальных приборов программы *Быстрая импедансная спектроскопия*

Спектры импеданса в координатах Найквиста и Боде типа тех, что показаны на рис. 4, представляют собой лишь один временной срез процесса, исследуемого методом быстрой импедансной спектроскопии. На рис. 5 показано, как выглядит экран компьютера при работе виртуальных приборов программы *Быстрая импедансная спектроскопия*, когда одновременно изучается зависимость импеданса электрохимической системы от частоты и потенциала. Спектры ИС, соответствующие разным значениям потенциала, появляются в ходе эксперимента на экране компьютера с частотой до 10 спектров в секунду, отображая в форме анимации влияние на импеданс изменения потенциала электрода. Максимальная частота кадров зависит от выбранной скорости развертки по потенциалу и шага, с которым изменяется потенциал, ширины анализируемого частотного диапазона и скорости процессора (мы использовали процессор Pentium III 450 МГц). После завершения эксперимента фильм можно прокрутить повторно в любом из направлений, кроме того, информация о зависимости импеданса от потенциала аккумулируется в трехмерных графиках в левой части экрана.

С целью экономии ресурсов компьютера на экран выводится трехмерный спектр лишь в одной из систем координат по выбору экспериментатора (для изменения системы координат достаточно щелкнуть указателем мыши по соответ-

ствующей кнопке под графиком). На передней грани параллелепипеда, содержащего трехмерный спектр импеданса, отображается также потенциодинамическая вольтамперограмма, которая получается в том же эксперименте. Как видно из рис. 5, потенциодинамический спектр импеданса имеет значительно более сложную структуру, чем потенциодинамическая вольтамперограмма.

С помощью движков, расположенных справа и под трехмерным графиком, поверхность, изображающую зависимость импеданса от потенциала, после завершения эксперимента можно поворачивать по разным осям для визуальной оценки влияния потенциала на активную и реактивную составляющие, модуль импеданса и сдвиг фаз.

На рис. 6 трехмерные спектры импеданса, полученные в ходе катодного восстановления цитрата никеля на никелевом электроде, показаны в двух ракурсах, как зависимости активной и реактивной составляющих от потенциала. Вторая пара графиков под первыми двумя показывает спектры, реконструированные программой *Быстрая импедансная спектроскопия* из модели, рассчитанной из экспериментальных данных методом нелинейной регрессии. Соответствующая электрическая эквивалентная схема модели показана на врезке к рис. 6, в, где R_s – омическое сопротивление раствора; Rf – фарадеевское сопротивление, обусловленное электрохимической реакцией; W – импеданс Варбурга; CPE (constant phase element) – элемент, с помощью которого мы моделировали поведение двойного электрического слоя, одну из обкладок которого образует неоднородная изменяющаяся в ходе реакции поверхность электрода. Использование CPE вместо обычного конденсатора с электрической емкостью, равной емкости двойного электрического слоя, в эквивалентных схемах электрохимических систем позволяет более корректно учитывать зависимость импеданса двойного электрического слоя от частоты. Не углубляясь в детали, отметим, что характеризующий CPE параметр β , зависимость которого от потенциала показана на рис. 6, д, отражает процессы, связанные с изменением площади и некоторых качественных характеристик поверхности электрода в ходе реакции. Для последующего обсуждения на этом же рисунке приведена также зависимость параметра β для данных, полученных аналогичным образом при изучении реакции катодного восстановления цитрата никеля на медном электроде. На рис. 6, е приведена также зависимость константы Варбурга A_w от потенциала, характеризующая диффузионные ограничения стадии разряда-ионизации на никелевом электроде.

Рассмотрение результатов расчетов, приведенных на рис. 6, д, е, совместно с вольтамперометрическими данными позволяют сделать ряд выводов о том, как протекает катодное восстановление ионов никеля на исследованных электродах. При катодном изменении потенциала Ni-электрода увеличение, а затем уменьшение до исходных значений параметра β в области от -350 до -550 мВ указывает на то, что на никелевом электроде быстро устанавливается стационарное состояние поверхности электрода, когда катодная реакция мало изменяет поверхность электрода. Лишь на стадии инициирования реакции, видимо, за счет формирования неравновесных дефектов на частично окисленной поверхности Ni, увеличивающего поверхность и качественно изменяющего ее состояние, в ходе катодной развертки потенциала происходит непродолжительное увеличение пара-

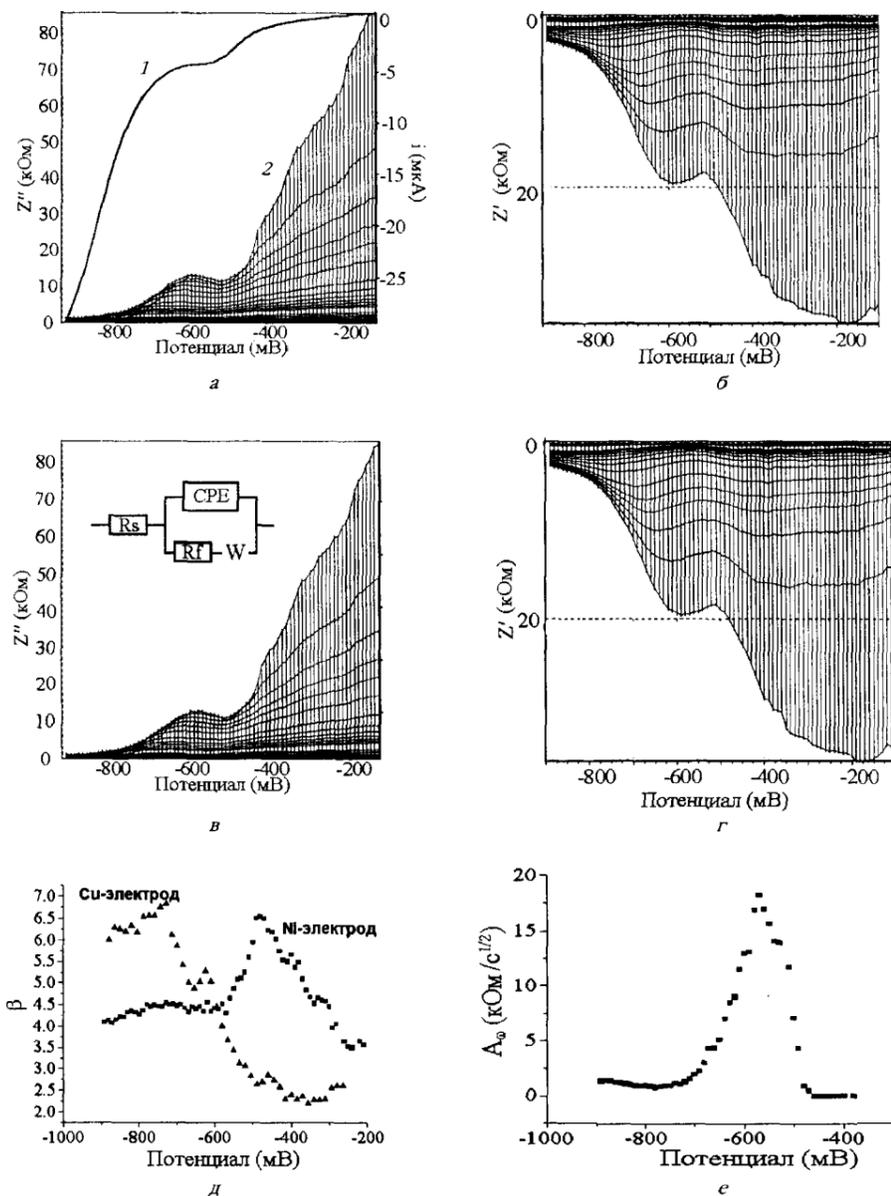


Рис. 6. Потенциодинамические спектры импеданса никелевого электрода в реакции катодного восстановления цитрата никеля и результаты их математической обработки: *а, б* – экспериментальные данные; Z' и Z'' – активная и реактивная составляющие импеданса (кривая *1* – вольтамперограмма, приведена для сравнения со спектрами импеданса, линии в спектрах импеданса (*2*), имеющие преимущественно горизонтальную ориентацию, представляют собой линии постоянной частоты); *в, г* – спектры, реконструированные из модели, рассчитанной методом нелинейной регрессии из экспериментальных данных; *д, е* – зависимости рассчитанных параметров модели от потенциала (см. текст)

метра β . В случае осаждения Ni на Cu-электроде формирование новой фазы протекает значительно сложнее через стадию роста зародышей, проявляющуюся в более значительном увеличении β . Смещение пика на зависимости β от потенциала к меньшим значениям потенциала характеризует увеличение перенапряжения катодной реакции при замене Ni на Cu. Интересную дополнительную информацию дает константа Варбурга, которая, как видно из рис. 6, e, сначала сильно увеличивается (около -500 мВ) в ходе катодной развертки потенциала, а затем уменьшается почти до исходного значения. Поскольку уменьшение диффузионных ограничений происходит на фоне увеличения катодного тока при установившемся стационарном состоянии поверхности электрода, то можно утверждать, что при потенциалах, меньших -700 мВ, уже не катодное восстановление цитрата никеля, а другая реакция (судя по тому, что вторая реакция не испытывает сильных диффузионных ограничений – это катодное восстановление водорода) отвечает за перенос основной части заряда через границу раздела фаз.

Напомним последовательность действий, которая приводит к рисункам, позволившим сделать приведенные выше заключения. В ходе ступенчатой развертки по потенциалу в режиме реального времени исследуется отклик электрохимической системы на сложное, сформированное программой воздействие малой амплитуды. При этом на каждой ступеньке потенциала программой выполняется обработка результатов, дающая большое количество частотных зависимостей импеданса, которые обычно называются спектрами импеданса. Затем уже сами полученные спектры исследуются на зависимость от потенциала, и именно на этом втором уровне анализа, соединяющем информацию о зависимости импеданса от частоты и от потенциала, делаются выводы о природе исследуемого процесса.

Мы специально рассмотрели пример с относительно легко интерпретируемыми спектрами и остановились на полуколичественной интерпретации зависимостей импеданса от потенциала. Параметры, определяемые на стадии нелинейной регрессии данных, содержащихся в спектрах импеданса, являются функциями физико-химических характеристик системы. Поэтому можно пройти еще один уровень математической обработки и получить информацию о константах скоростей реакций, коэффициентах диффузии и т. п. Точность, обеспечиваемая нашей технологией эксперимента, судя по качеству графиков зависимостей, получаемых на втором уровне анализа, может быть достаточной для количественного определения физико-химических констант. Основная проблема, однако, не в точности измерений, а в глубине теоретических моделей, описывающих электрохимический импеданс. Многие предположения, на которых базируется количественная теория электрохимического импеданса, к наноразмерным системам применимы лишь ограниченно. Например расчеты, основанные на импедансе Варбурга, обычно предполагают соответствие эксперимента модели полубесконечной диффузии к плоской поверхности, что даст ошибку при описании теми же уравнениями диффузии реагентов к зарождающимся частицам новой фазы. Аналогичные проблемы возникают и при рассмотрении структуры двойного электрического слоя на малых частицах, параметров, характеризующих полупроводниковые свойства зарождающихся фаз и протекающих на них электрохимических реакций. Недостаточная разработанность количественной теории электрохимического импеданса микроге-

терогенных систем объективно связана с рассмотренной выше сложностью получения точных экспериментальных результатов в традиционных методах импедансной спектроскопии, особенно в тех случаях, когда анализируются зависимости характеристик от потенциала. Электрохимия наноструктур в целом еще лишь формируется как совокупность экспериментальных методов и теоретических моделей. Поэтому вслед за шагом, сделанным в продвижении импедансной спектроскопии в область потенциодинамических исследований, для эффективного использования новых методик потребуется сделать соответствующий шаг и в теории импеданса нестационарных наноразмерных систем.

В заключение подведем некоторые итоги нашей работы по разработке виртуальных электрохимических приборов.

1. Применение двухуровневой организации управления ресурсами компьютера [16] позволило разработать виртуальные приборы, сочетающие в себе прецизионное управление электрохимическим экспериментом с эффективным анализом и визуализацией результатов непосредственно в ходе эксперимента.

2. На основе виртуальных приборов и компьютеризованного электрохимического комплекса [2,16], разработанного для вольтамперометрических исследований, без использования дополнительных аппаратных средств создана потенциодинамическая методика быстрой импедансной спектроскопии, позволяющая исследовать одновременно зависимость импеданса от частоты и потенциала, что существенно расширило возможности импедансного метода исследования электрохимических систем.

3. Показана эффективность и перспективность решения проблемы обеспечения химиков современным исследовательским оборудованием за счет создания компьютерных программ, реализующих как функции существующих приборов, так и функции новых приборов, не имеющих аппаратных аналогов.

ЛИТЕРАТУРА

1. PC based measuring devices. [Http://www.etsk.com/main.html](http://www.etsk.com/main.html) (accessed April 2001).
2. *Раройша Г. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 3. С. 8–17.
3. *Allerhand A., Dobie-Galuska A.* // Chem. Educator. 2000. V. 5. P. 71–76.
4. LabVIEW Version 6.0 upgrade notes. National Instruments ref. 321780C–01. National Instruments, 2000.
5. Real-time made easy with National Instruments LabVIEW RT. National Instruments white paper. 2001.
6. Intel architecture software developer's manual. V. 1–3. Intel ref. 243190–243192. Intel Corporation. 1997–1999.
7. *Taylor S.* An overview of the Intel Performance Libraries. Intel Corporation. 2001.
8. Intel Integrated Performance Primitives v1. 0 beta 2. Product release notes. Intel Corporation. 2001.
9. Intel Signal Processing Library reference manual. Intel ref. 630508–012. Intel Corporation, 2000.
10. Intel Math Kernel Library reference manual. Intel ref. 630813–010. Intel Corporation, 2000.
11. National Instruments Real-Time Product Selection Guide. [Http://www.ni.com/labviewrt/350548a-01.pdf](http://www.ni.com/labviewrt/350548a-01.pdf) (accessed April 2001).
12. *Butcher T.* // National Instruments Developer Insights, February 2. 2001.

13. Undergraduate professional education in chemistry: guidelines and evaluation procedures; American Chemical Society. Washington, DC, 1999.
14. *Timmerman M.* // Real-Time Magazine. 1997. № 2. P. 6–13.
15. *Timmerman M.* // Real-Time Magazine. 1998. № 3. P. 11–17.
16. *Ragoisha G. A.* // Dedicated Systems Magazine. 2000. № 2. P. 33–36.
17. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. World Scientific. 2001. P. 308–312.
18. Intel architecture optimization reference manual. Intel ref. 245127–001. Intel Corporation. 1999.
19. *MacDonald J. R.* Impedance spectroscopy. N. Y., 1987.
20. *Schiewe J., Hazi J., Vicente-Beckett V. A., Bond A. M.* // J. Electroanal. Chem. V. 451. 1998. P. 129–138.
21. *Yoo J. S., Park S. M.* // New trends on electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis symposium: the 198th meeting of the Electrochemical Society. Phoenix. 2000. P. 346.
22. *Macdonald R.* LEVM manual. Version 7.11. // J. Ross Macdonald and Solartron Group Limited. 1999.