

# 1 Einleitung

Seit der Entdeckung, daß sich in Systemen fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht spontan geordnete Strukturen ausbilden können, ist in allen Natur- und Ingenieurwissenschaften das Interesse an der Untersuchung dieser Prozesse gewachsen. Ausgehend von den theoretischen Arbeiten H. Poincarés Ende des 19. Jahrhunderts [1] erfolgte die Entwicklung der mathematischen Methoden der nichtlinearen Dynamik [2, 3], mit der diese Selbstorganisationsphänomene zunehmend besser verstanden und kontrolliert werden konnten. Unter den Begriffen „Synergetik“ [4, 5] und „Theorie dissipativer Systeme“ [6] wurden schließlich Konzepte entwickelt, mit denen sich die Physik von Nichtgleichgewichtsprozessen näher analysieren ließ. Auf diese Weise wurde eine einheitliche wissenschaftliche Beschreibung von Strukturbildung in so unterschiedlichen Systemen wie chemischen Reaktionen, Lasern oder Lebewesen möglich. Die Entwicklung des Computers in der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts machte es möglich, die meist analytisch nicht lösbaren nichtlinearen Differentialgleichungen numerisch zu simulieren.

Raum-zeitliche Selbstorganisationsphänomene entstehen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht aus dem Zusammenspiel einer positiven Rückkopplung mit einem Mechanismus, der den Informationsaustausch zwischen den verschiedenen Bereichen des Systems ermöglicht, d.h. einer räumlichen Kopplung. Komplexe und verschiedenartige Musterbildungsprozesse konnten mit Hilfe der sogenannten Aktivator-Inhibitor-Modelle beschrieben werden. Dies sind Zwei-Variablen-Modelle, in denen der Aktivator gleichzeitig sich selbst „autokatalytisch“ produziert (positive Rückkopplung) und die Produktion einer zweiten Variablen induziert, den Inhibitor, welcher die Produktion des Aktivators wiederum hemmt. Dabei kann die räumliche Kopplung verschiedene Ursachen haben, die bekanntesten davon sind der Stofftransport durch Diffusion, durch Konvektion und durch Migration. Insbesondere sind *Reaktions-Diffusions-Systeme* (RD-Systeme) paradigmatisch geworden; das sind Systeme, in denen die positive Rückkopplung durch eine autokatalytische Reaktion und die räumliche Kopplung durch Diffusion hervorgerufen wird. Das berühmteste Beispiel ist die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) [7], welche neben zeitlichen Oszillationen auch raum-zeitliche Muster aufweist [8, 9]. Weiterhin haben sich andere Systeme, wie verschiedene katalytische Reaktionen an Grenzflächen, z.B. die CO-Oxidation an Platin [10-15], zu wichtigen Modellsystemen herausgebildet.

Aber auch einige Systeme, in denen nicht eine Reaktion für die Rückkopplungsschleife und die Diffusion nicht für den Transport verantwortlich ist, konnten erfolgreich durch RD-Modelle beschrieben werden. Beispiele hierfür sind die Filamentbildung in Halbleitern [16-21] sowie in Gasentladungsröhren [22, 23].

Die spektakulärsten Muster, die in solchen Systemen auftreten können, sind sicherlich Spiralen, stationäre periodische Muster und raum-zeitliches Chaos:

Sowohl in der BZ-Reaktion als auch in katalytischen Oberflächenreaktionen wurden Spiralen (Teil I von [24]) und raum-zeitliches Chaos [25] beobachtet. Diese Muster wurden auch theoretisch ausgiebig untersucht. Schon 1952 hat Turing gezeigt, daß es in einem RD-Modell zu stationären, räumlich periodischen Strukturen kommen kann, wenn Aktivator- und Inhibitor-Diffusion bestimmte Bedingungen erfüllen [26]. Prigogine erkannte dann die Bedeutung dieses Mechanismus für dissipative Systeme [27, 28]. Die experimentelle Bestätigung dieser Voraussage gelang erst vor einem Jahrzehnt der Gruppe um De Kepper in Bordeaux in der sogenannten CIMA-Reaktion [29, 30]. Ein Mechanismus, der diesen Befund erklären konnte, wurde wenig später vorgeschlagen [31, 32]. Es wurden dann komplexe, auch raum-zeitliche Muster in der CIMA-Reaktion gefunden [33-38]. Die Turing-Instabilität wird auch für verschiedene Musterbildungsprozesse in der Biologie verantwortlich gemacht [39-41], obwohl dies nie zweifelsfrei erwiesen werden konnte.

In den letzten Jahren wurde verstärkt das Augenmerk auf Systeme gelenkt, die nicht oder nicht nur diffusiv gekoppelt sind. Es stellte sich heraus, daß in vielen Systemen eine zusätzliche globale Kopplung die instantane Kommunikation der verschiedenen Orte des Systems ermöglicht. So tritt eine globale Kopplung durch die Gasphase beispielsweise bei der CO-Oxidation auf Platin auf [42-50] oder auch in anderen heterogen katalysierten Systemen [51-57]. Durch die Einführung einer lichtsensitiven Variante der BZ-Reaktion wurde auch hier eine globale Rückkopplung möglich [58, 59]. Die Auswirkungen einer globalen Kopplung auf die Musterbildung wurden theoretisch intensiv untersucht [60-64].

In letzter Zeit sind auch einige Arbeiten zu langreichweitig gekoppelten Modellen durchgeführt worden. Beispielsweise hat Y. Kuramoto die komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung mit nicht-lokaler Kopplung untersucht [65-67]. M. Hildebrand und A. Mikhailov haben ein Modell zur Beschreibung von Musterbildungsprozessen bei attraktiver Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung an Festkörper/Gas-Grenzflächen hergeleitet und untersucht, bei

dem der Aktivator nicht-lokal gekoppelt ist [68-71]. In der Gruppe von M. Bär wurde ebenfalls die Wirkung einer nicht-lokalen Kopplung in einem theoretischen Modell auf die Musterbildung untersucht [72].

Nun passen Selbstorganisationsphänomene in elektrochemischen Systemen in diesen Hauptstrang der Geschichte der Musterbildung in chemischen Systemen nur bedingt hinein. Im Gegensatz zu letzteren weisen fast alle elektrochemischen Systeme in einem Parameterbereich dynamische Instabilitäten auf. Erste Hinweise auf räumliche Musterbildung in der Elektrochemie wurden schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gefunden [73]. Die erste chemische Spirale überhaupt scheint in der Elektrochemie gesehen worden zu sein [74]. Seit Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts, noch bevor die BZ-Reaktion entdeckt war, wurden Selbstorganisationsphänomene in der Elektrochemie intensiv untersucht. W. Ostwald erkannte die Verbindung zur Nervenreizleitung (in [75] berichtet). Bonhoeffer und Frank führten Ostwalds Arbeiten weiter und untersuchten die Aktivierung von Pulsen an Eisendrähten [57-64].

Aber erst in unserem Jahrzehnt konnte ganz allgemein gezeigt werden, daß der elektrische Schaltkreis, der allen elektrochemischen Systemen gemeinsam ist, in den meisten Fällen für die positive Rückkopplungsschleife verantwortlich ist [76]. In fast allen elektrochemischen Systemen spielt demnach das Potential die Rolle des Aktivators. In räumlich ausgedehnten Systemen werden Potentialunterschiede zu Migrationsströmen parallel zur Elektrode führen. Diese induzieren, wie ein Modell von G. Flätgen und K. Krischer zeigt, eine nicht-lokale oder langreichweitige räumliche Kopplung [77]. Dies konnte auch experimentell bestätigt werden [78]. Unsere Untersuchungen zeigen, daß die Reichweite der Kopplung von der Geometrie der elektrochemischen Zelle abhängt [79]. Nur bei bestimmten Elektrodengeometrien wird die Kopplung lokal. Es ist demnach nur unter bestimmten Bedingungen möglich, elektrochemische Systeme durch Reaktions-Diffusions-Modelle zu beschreiben. In den meisten Fällen muß aber allgemeiner ein Aktivator-Inhibitor-Modell mit langreichweitiger Kopplung betrachtet werden. So eignen sich also elektrochemische Systeme als Modellsysteme zur Untersuchung von Systemen, in denen, anders als bei chemischen Reaktionen, die Rückkopplung durch eine elektrische Größe und die räumliche Kopplung durch Migration gewährleistet werden. Die so entstehende nicht-lokale Kopplung hat einige besondere Eigenschaften, auf die in dieser Arbeit eingegangen wird. Wie schon oben erwähnt, können natürlich auch Systeme, in denen die Kopplung durch Migration

hervorgerufen wird, unter bestimmten Bedingungen durch Reaktions-Diffusions-Modelle beschrieben werden, aber eben nur unter diesen Bedingungen. Es ist also ein allgemeinerer Ansatz, Aktivator-Inhibitor-Modelle mit langreichweitiger Kopplung heranzuziehen.

In elektrochemischen Systemen kann, zusätzlich zur langreichweitigen Kopplung über die Migrationsströme im Elektrolyten, eine globale synchronisierende Kopplung durch den externen Schaltkreis hinzukommen, wie in dieser Arbeit gezeigt wird.

In den Fällen, wo die positive Rückkopplung nicht durch den Schaltkreis, sondern durch einen anderen Mechanismus, eine chemische Instabilität oder einen Phasenübergang, herrührt, kann das Potential in den meisten Fällen trotzdem nicht vernachlässigt werden: Es spielt dann die Rolle des Inhibitors.

Ziel dieser Arbeit ist die Modellierung der raum-zeitlichen Musterbildung für den Fall, in dem das Potential den Aktivator, und für den Fall, in dem es den Inhibitor darstellt. So kann die Wirkung der langreichweitigen Kopplung auf die raum-zeitliche Systemdynamik in beiden Fällen untersucht werden. Weiterhin wird der Einfluß der globalen Kopplung auf die Musterbildung untersucht.

Nach einer Einführung in die nichtlineare Dynamik (Kap. 2) und in die Elektrochemie (Kap. 3) werden die Grundlagen der zeitlichen Musterbildung in der Elektrochemie in Kap. 4 erläutert. Das Kap. 5 widmet sich der Beschreibung von lokaler, langreichweitiger und globaler Kopplung. In Kap. 6 wird das Grundmodell der Musterbildung in der Elektrochemie vorgestellt. Dabei werden die Gleichung zur Beschreibung der Dynamik des Doppelschichtpotentials erläutert und einige Besonderheiten der Kopplung durch Migration analysiert. Zwei Modelle, in denen das Potential den Aktivator darstellt, werden in Kap. 7 vorgestellt sowie die Musterbildung beschrieben und mit Experimenten verglichen. In Kap. 8 wird der Fall diskutiert, in dem das Potential die Rolle des Inhibitors spielt.