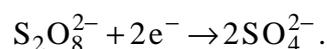


7 Beschleunigte Fronten und Wellen: Potential als Aktivator

Wie wir im Kapitel 4 gesehen haben, weisen fast alle elektrochemischen Systeme für ein bestimmtes Parameterfenster Selbstorganisationsphänomene auf. Dies wurde damit erklärt, daß die Bedingungen dafür, daß das Doppelschichtpotential autokatalytisch ist, relativ leicht zu erfüllen sind. In diesem Kapitel werden, in Anlehnung an die Betrachtungen aus Kapitel 6, Modelle diskutiert, in denen das Potential die autokatalytische Variable ist. Zunächst wird ein Grundmodell mit lediglich dem Doppelschichtpotential als Variable vorgestellt, es wird also die Musterbildung im bistabilen Regime untersucht. Daraufhin werden die zwei Grundmodelle für oszillatorisches Verhalten, welche schon in Kap. 4 eingeführt worden sind, gemäß Überlegungen in Kap. 6 räumlich erweitert.

Ein System, das sich sehr gut als Modellsystem für eine potentialinduzierte Rückkopplungsschleife mit einem einzigen potentialabhängigen Prozeß (NDR-System) eignet, ist die Reduktion von Peroxodisulfationen an Silberelektroden nach dem Reaktionsschema:



Diese Reaktion weist bei geringer Leitfähigkeit einen negativ differentiellen Widerstand auf, der auf die Frumkinsche Doppelschichtkorrektur zurückzuführen ist (siehe Kap. 2). Sie ist vom Elektrodenmaterial unabhängig, und es findet keine Adsorption an der Elektrode statt. Die aus der Arbeitsgruppe Krischer weiter unten angeführten Experimente sind alle mit dieser Reaktion durchgeführt worden. Der Reaktionsmechanismus ist in [101] beschrieben, das zeitliche Modell wurde in [133, 134] veröffentlicht.

Weitere Experimente zur räumlichen Musterbildung wurden während der anodischen Oxidation von Kobalt in Phosphorsäure von Ralph Otterstedt durchgeführt [135-138]. Die in diesem Kapitel vorgestellten Simulationen werden mit beiden experimentellen Systemen verglichen.

7.1 NDR-System: Ein-Variablen-Modell

Wie schon in Kap. 3 erläutert wurde, reicht es aus, ein Ein-Variablen-Modell zu verwenden, um die Haupteigenschaften des Systems im bistabilen Regime zu untersuchen.

7.1.1 Modell

Die Gleichungen für das Potential im Elektrolyten sowie die zeitliche Entwicklung des Doppelschichtpotentials in dimensionslosen Größen wurden schon in Kapitel 6 diskutiert. Der Reaktionsstrom ergibt sich aus dem Fit experimenteller Daten zur jeweils betrachteten Reaktion. Da es sich hier um eine Beschreibung des bistabilen Regimes handelt, wurde vorausgesetzt, daß die Konzentration konstant, also gleich der Bulkkonzentration \bar{c} ist. Die Gleichungen lauten:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\beta^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}, \quad (7.1)$$

$$\phi(x + L, z, t) = \phi(x, z, t), \quad (7.2)$$

$$\phi(x, z = -w, t = 0) = \phi^0, \quad (7.3)$$

$$U = V + \phi_{DL} + \phi|_{z=-w} = \text{konst}, \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = f'(\phi_{DL}) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} + \phi \right)_{z=-1} - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \cdot \langle \phi_{DL} \rangle, \quad (7.5)$$

$$\text{mit } f'(\phi_{DL}) = -i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot (U - \phi_{DL}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \cdot U. \quad (7.6)$$

Nach Gl. (4. 5) ist

$$i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) = -\chi \cdot nF \cdot b_0 \cdot \left(\phi_{DL}^3 + b_1 \cdot \phi_{DL}^2 + b_2 \cdot \phi_{DL} \right) \cdot \bar{c}, \quad (7.7)$$

wobei die Koeffizienten b_i reaktionsabhängig zu spezifizieren sind. Für die Reduktion von Peroxodisulfat an Silber, erhält man: $b_0 = 1.823 \cdot 10^{-3}$, $b_1 = 472.5$ und $b_2 = 55932$.

Nimmt man für die physikalischen Größen des Systems folgende Werte an:

$L = 1$ cm, $w = 1.6$ cm, $C_{DL} = 0.2$ F/m, $U = -1$ bis -3 V, $\bar{c} = 10^{-2}$ bis 10 mol/m³, $\sigma = 0.01$ bis 0.1 1/(Ω m) und $k_f = 4 \cdot 10^7$ Cm/(mol s), so haben die dimensionslosen Parameter eine Größenordnung von (siehe die Umformungen der Potentiale mit (4. 16), die Definition von β mit (6. 9), und von σ mit (6. 19)).

$$U = -77 \text{ bis } -230; \beta = 10 \text{ und } \sigma = 8.4 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{\sigma^P}{c}.$$

Hierbei deutet der Index P an, daß es sich um die physikalische Größe handelt. Aus Zwei-Parameter-Kontinuationen des homogenen Modells geht hervor, in welchen Parameterbereichen Bistabilität zu erwarten ist (siehe Abb. 4. 8).

7.1.2 Simulationen und Diskussion im Bistabilen

In diesem Abschnitt werden Simulationen der Modengleichungen aus Kap. 6 für potentiostatische und galvanostatische Versuchsführung gezeigt.

7.1.2.1 Potentiostatische Kontrolle

Um die Systemdynamik unter potentiostatischer Kontrolle zu untersuchen, werden zunächst die abgetrennten Modengleichungen (6. 34) und (6. 35) integriert. Der Vorteil dieser abgetrennten Modellgleichungen ist, daß man die Wirkung der beiden Parameter, die die Kopplung bestimmen, getrennt untersuchen kann. In Abb. 7. 1 sind Simulationen gezeigt für verschiedene Werte der Stärke σ und der Reichweite β der Kopplung.

Übereinstimmend mit den Schlußfolgerungen aus Kapitel 6 ist in Abb. 7. 1 zu sehen, daß unabhängig von σ die Frontausbreitung von β qualitativ beeinflusst wird: Für kleine β (linke Spalte) breitet sich die Front mit konstanter Geschwindigkeit aus, ein Charakteristikum lokaler Kopplung. Im Gegensatz dazu breitet sich für große β (rechte Spalte) die Front beschleunigt aus, ein Kennzeichen langreichweitiger Kopplung. Der Parameter σ beeinflusst die Frontausbreitung nicht qualitativ (vgl. die erste und die zweite Zeile bei festem β). Man beachte, daß für $\beta=1$ außer einer Anfangs- und Endbeschleunigung der Übergang nicht beschleunigt ist, obwohl für $\beta=1$ die diffusive Näherung nicht gut ist (siehe Abb. 6. 4).

Sowohl die Frontgeschwindigkeit als auch die Frontbreite nehmen mit σ und β zu. Bemerkenswert ist, daß diese Eigenschaften der Front von β abhängen, als der Reichweite der Kopplung. Die minimale Größe eines Nukleationskeimes nimmt ebenfalls mit zunehmendem β zu. Für große β nimmt die Frontbreite während des Übergangs zu.

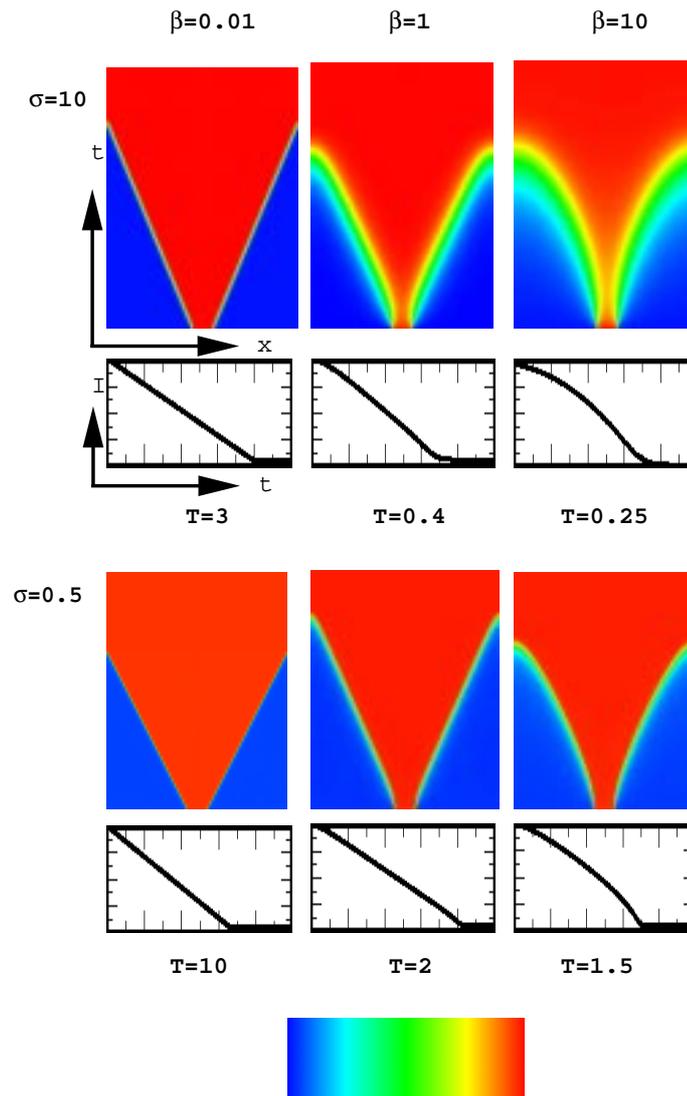


Abb. 7. 1 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit beim Übergang von einem stabilen Zustand in den anderen für verschiedene Werte von σ und β für das abgetrennte Gleichungssystem ((6. 34)-(6. 35)). Von links nach rechts in jeder Zeile nimmt β zu: $\beta=0.01$, $\beta=1$ und $\beta=10$. Für die obere Reihe ist $\sigma=10$, und für die untere Reihe ist $\sigma=0.5$. Unter jedem Bild ist der Gesamtstrom während des Übergangs gezeigt. Die Integrationszeit T ist darunter verzeichnet. Alle sechs Abbildungen sind mit dem gleichen homogenen Fixpunkt gerechnet worden: $U=-300$ und $\sigma_c=1$. Der Nukleationskeim ist rechteckig und hat für alle Bilder die gleiche Breite, die ca $1/9$ der Systemlänge beträgt. Die nichtmonotone Farbskala ist darunter abgebildet⁴.

⁴ Im folgenden wird immer die auch hier verwendete rechteckige Anfangsbedingung gewählt. In den Fällen, in denen dies nicht der Fall ist, wird dies gesondert erwähnt. Die hier abgebildete Farbskala wird in allen folgenden Realraumsimulationen verwendet, es wird darauf verzichtet, sie immer wieder zu zeigen.

Wie schon in Kapitel 6 erläutert wurde, ist die getrennte Variation von σ und β im Kopplungsterm bei festgehaltenem σ_c nur zu Analysezwecken kontrafaktisch erfolgt. Experimentell ist sie nicht realisierbar. Es werden deshalb hier in Abb. 7. 2 Simulationen des unabgetrennten Gleichungssystems (6. 31)-(6. 33) gezeigt, wo σ und β nur gleichzeitig variiert werden können, wenn man die Untersuchungen beim gleichen Fixpunkt des homogenen Systems durchführen möchte.

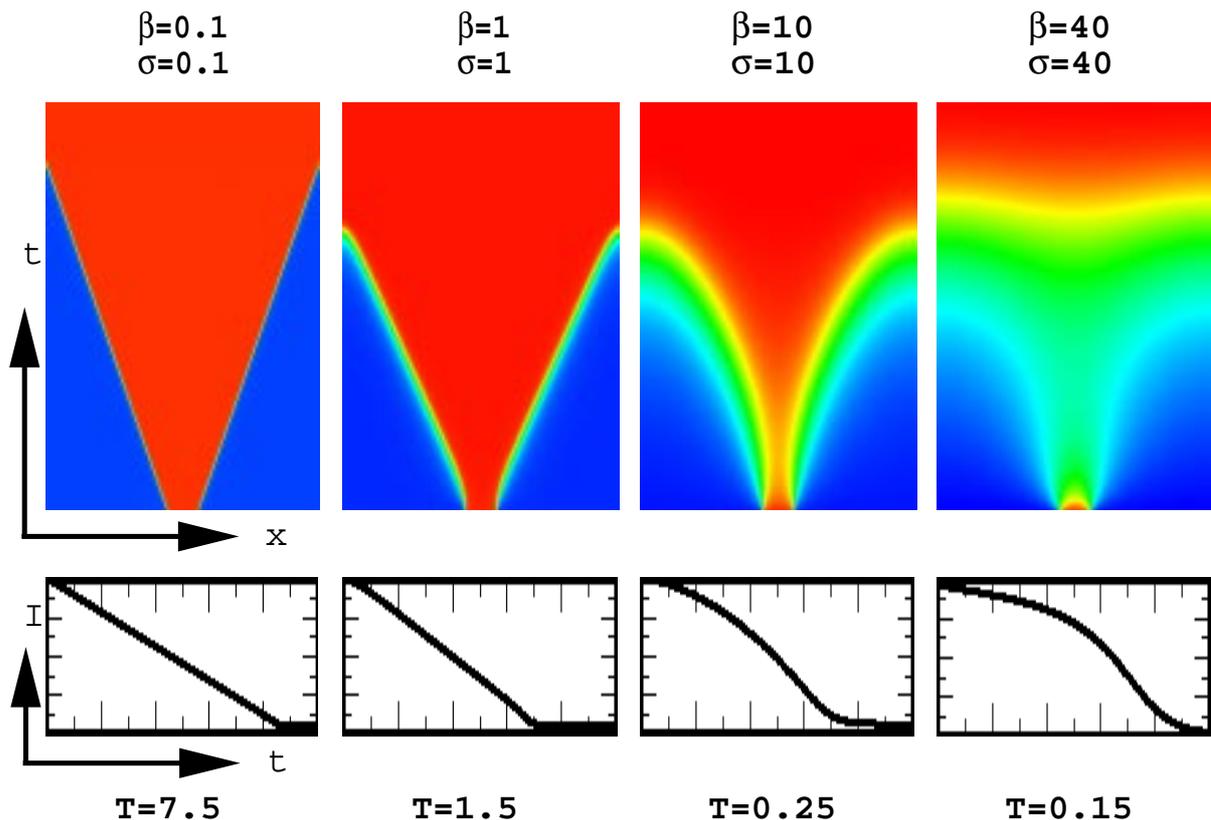


Abb. 7. 2 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials beim Übergang von einem stabilen Zustand in den anderen für verschiedene Werte von β bei der Integration des Gleichungssystems ((6. 31)-(6. 33)). Darunter ist der Gesamtstrom während des Überganges abgebildet. Die Gesamtzeit des Überganges ist darunter verzeichnet. Von links nach rechts ist: $\beta=0.1$, $\beta=1$, $\beta=10$ und $\beta=40$. Die Leitfähigkeit wurde so verändert, daß der homogene Fixpunkt für alle Werte von β gleich bleibt. Von links nach rechts ist also : $\sigma=0.1$, $\sigma=1$, $\sigma=10$ und $\sigma=40$. Der homogene Fixpunkt ist weiterhin durch $U=-300$ bestimmt.

Aus Abb. 7. 2 geht hervor, daß die Beschleunigung der Fronten auch im unabgetrennten System auftritt (siehe zweites und drittes Bild). Allerdings wird der Übergang bei sehr großen β -Werten (und gleichzeitig sehr großen σ -Werten) global (viertes Bild). Damit ist also das Parameterfenster, in dem beschleunigte Fronten existieren, kleiner als im

abgetrennten (theoretischen) Modell. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Stärke σ der Kopplung bei $\beta = 40$ schon so groß ist, daß alle Orte der Elektrode nach dem ersten Zeitschritt global gekoppelt sind.

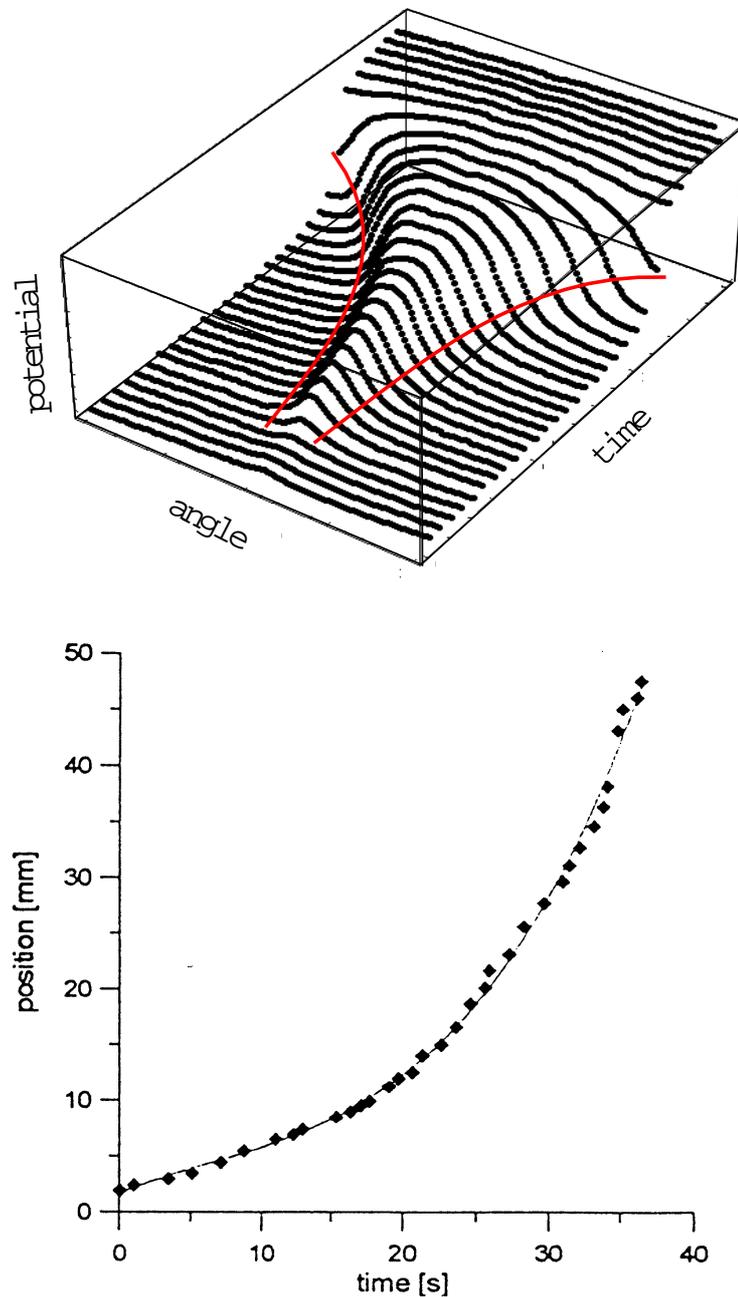


Abb. 7. 3 Beschleunigte Front im Peroxodisulfatsystem (oben) nach [78]. Position einer Front über die Zeit während eines Übergangs im Bistabilen bei der Kobaltauflösung (unten) nach [138]

Die in Abb. 7. 2 gezeigten Simulationen sind im Einklang mit Experimenten, die von G. Flätgen und K. Krischer mittels Mikropotentialsonden durchgeführt worden sind. Es sind

beschleunigte Fronten im Bistabilen bei der Reduktion von Peroxodisulfat beobachtet worden für Zellgeometrien, die β -Werten um die Zehn herum entsprechen [78]. In neuerer Zeit haben Otterstedt et al., bei der Auflösung von Kobalt, ebenfalls Fronten mit steigender Geschwindigkeit gesehen [138]. Die gemessenen Frontgeschwindigkeiten sind im Vergleich zu diffusiv gekoppelten Systemen groß: Sie betragen zwischen 1cm/s bis zu 1m/s. In Abb. 7. 3 (oben) ist eine Front zu sehen, die beim passiv-aktiv Übergang bei der Reduktion von Peroxodisulfat mit Mikropotentialsonden gemessen wurde [78]. Die Front ist deutlich beschleunigt. Darunter ist in einem Ort-Zeit-Diagramm die Position einer Front bei der Auflösung von Kobalt an einem quasi-eindimensionalen Elektrodenstreifen aus [138] gezeigt (Abb. 7. 3 (unten)). Auch hier wächst die Frontgeschwindigkeit während des Übergangs an.

7.1.2.2 Potentiostatische Kontrolle mit externem Widerstand und galvanostatische Kontrolle

Wie die Frontdynamik durch Hinzuschaltung eines externen Widerstandes verändert wird, wird in diesem Abschnitt diskutiert. Abb. 7. 4, zeigt wie sich die globale Kopplung über den externen Widerstand auf Fronten im Bistabilen auswirkt. Die Stärke der globalen Kopplung γ wurde innerhalb einer Reihe von links nach rechts erhöht. In der ersten Spalte ist sie Null, d.h., es handelt sich um den potentiostatischen Fall. Die verschiedenen Zeilen wurden für unterschiedliche Werte von $\beta=\sigma$ simuliert (um bei einem γ die gleichen Fixpunkte des Systems zu erhalten). Dies bedeutet, innerhalb jeder Spalte sind die homogenen Fixpunkte gleich, und die globale Kopplung hat den gleichen Betrag. So kann also die Wirkung der globalen Kopplung auf das System für unterschiedliche nicht-lokale Kopplung untersucht werden.

In der ersten Spalte (potentiostatischer Fall) zeigt sich im Einklang mit den Simulationen aus Abb. 7. 2, daß die Reichweite und die Stärke der Kopplung in die gleiche Richtung wirken: Die Fronten werden von oben nach unten immer schneller, immer beschleunigter und immer breiter. In der zweiten Spalte, d.h., bei einem relativ kleinen externen Widerstand, wirkt die globale Kopplung am stärksten auf das System mit der lokalen Kopplung (erstes Bild von oben).

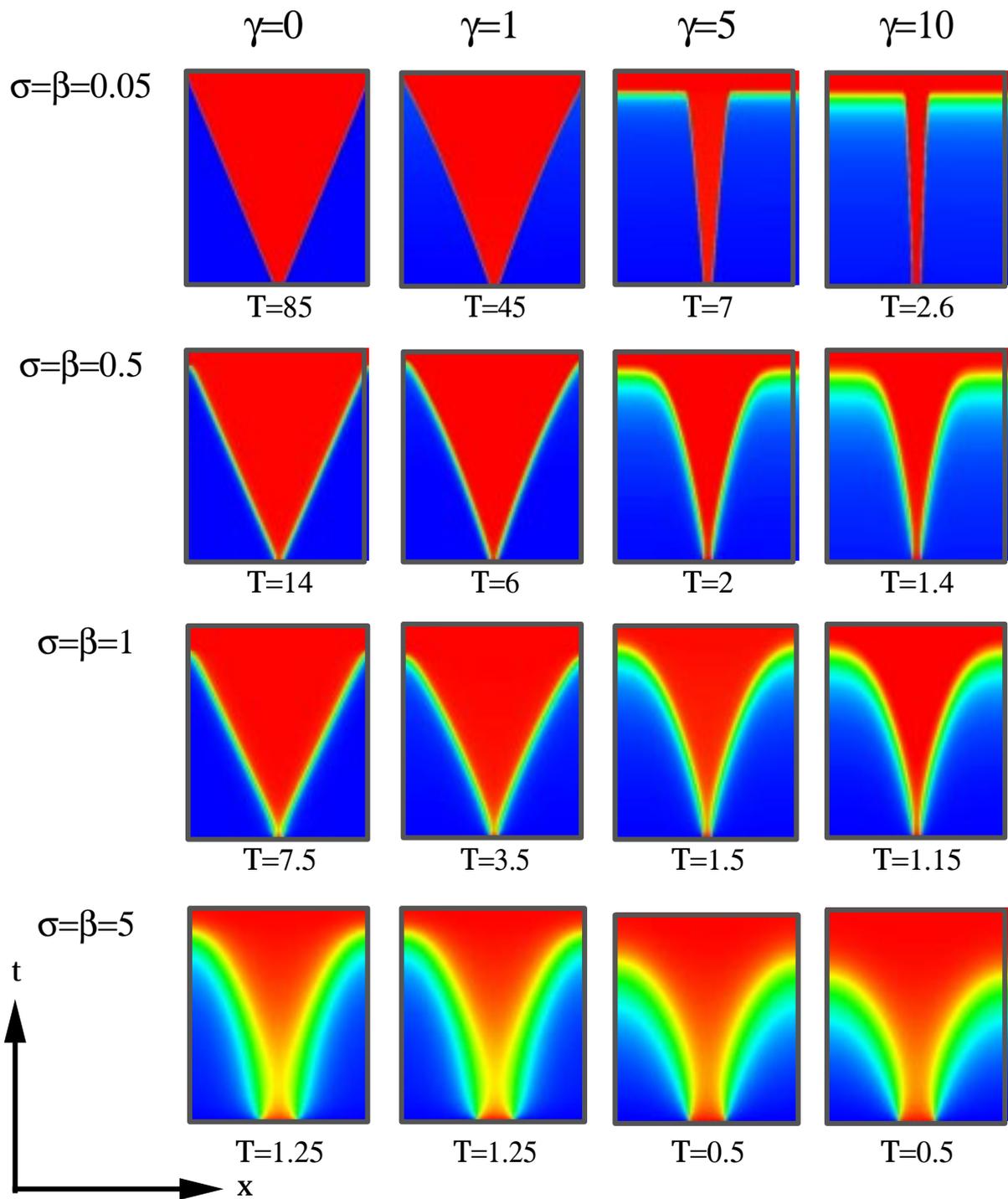


Abb. 7. 4 Falschfarbendarstellung des Potentials während der Ausbreitung einer Front im bistabilen Regime bei potentiostatischer Kontrolle mit externem Widerstand für verschiedene Werte von σ , β und γ . Es wurde immer $\sigma/\beta=1$ verwendet. Die Integrationszeit ist unter jedem Bild verzeichnet. Die ersten drei Zeilen wurden mit dem gleichen Nukleationskeim berechnet, die unterste Zeile mit einem größeren Nukleationskeim. Dabei ist $U=-500$.

Die Front, die sich bei $\gamma=0$ mit konstanter Geschwindigkeit ausbreitete, wird leicht beschleunigt. Dieser Effekt ist noch ausgeprägter in der dritten und vierten Spalte zu sehen. Die Fronten starten, und schon nach kurzer Zeit geht das ganze System homogen gegen den stabilen aktiven Zustand. Man beachte die unterschiedlichen Zeitskalen. Offensichtlich ist die Stärke der globalen Kopplung hier so groß, daß schon durch eine relativ geringe Änderung des Mittelwerts des Doppelschichtpotentials alle Orte des Systems über die Separatrix gehoben werden und somit ein globaler Übergang induziert wird. Bei kleinen Werten von σ und β ist der Übergang von einem stabilen Zustand in den anderen bei $\gamma=10$ um einen Faktor 30-40 schneller als bei $\gamma=0$. Im Gegensatz dazu wirkt die globale Kopplung nicht qualitativ verändernd auf das langreichweitig gekoppelte System (vierte Reihe). Die Fronten werden etwas schneller, das ist alles: Die globale Kopplung hat so gut wie keine Auswirkung. Der Geschwindigkeitsunterschied des Übergangs ist nur noch ein Faktor 2. Diese Eigenschaften der globalen Kopplung sind aus ihrer Parameterabhängigkeit leicht zu erklären: Die Stärke der globalen Kopplung ist ja proportional zu σ/β , also wird sie bei festem σ für kleine Werte von β groß und für große Werte von β klein.

Vergleicht man die erste Spalte mit der letzten, so kann man schließen, daß die Musterbildung bei großen β -Werten (also auch großen σ -Werten) durch die Versuchsführung qualitativ unbeeinflusst ist. Man erwartet also bei potentiostatischer und galvanostatischer Versuchsführung lediglich geringfügige Unterschiede. Bei kleinen β -Werten (und kleinen σ -Werten) hingegen bestimmt die Versuchsführung das Musterbildungsverhalten entscheidend.

Um herauszufinden, von welchem minimalen Wert von β an das Frontenverhalten von der Versuchsführung unabhängig ist, muß man σ und β getrennt variieren. Dies kann bei galvanostatischer Versuchsführung durchgeführt werden. In Abb. 7. 5 sind die Modengleichungen im galvanostatischen Grenzfall für zwei verschiedene Werte von σ und fünf Werte von β integriert worden.

Bei kleinem β und σ (erste Spalte, erste Zeile) bildet sich gar keine Front aus: Der Übergang ist global. Die Wirkung der globalen Kopplung für kleine Werte von σ verschwindet schon ab $\beta=0.5$, für größere σ -Werte erst ab $\beta=5$.

Es kann also geschlossen werden, daß die Musterbildung bei galvanostatischer Kontrolle für kleine β (bei sinnvollen Werten von σ) gehemmt wird. Unter galvanostatischen Bedingungen ist das Parameterfenster, in dem Musterbildung stattfinden kann, kleiner als unter potentiostatischen Bedingungen.

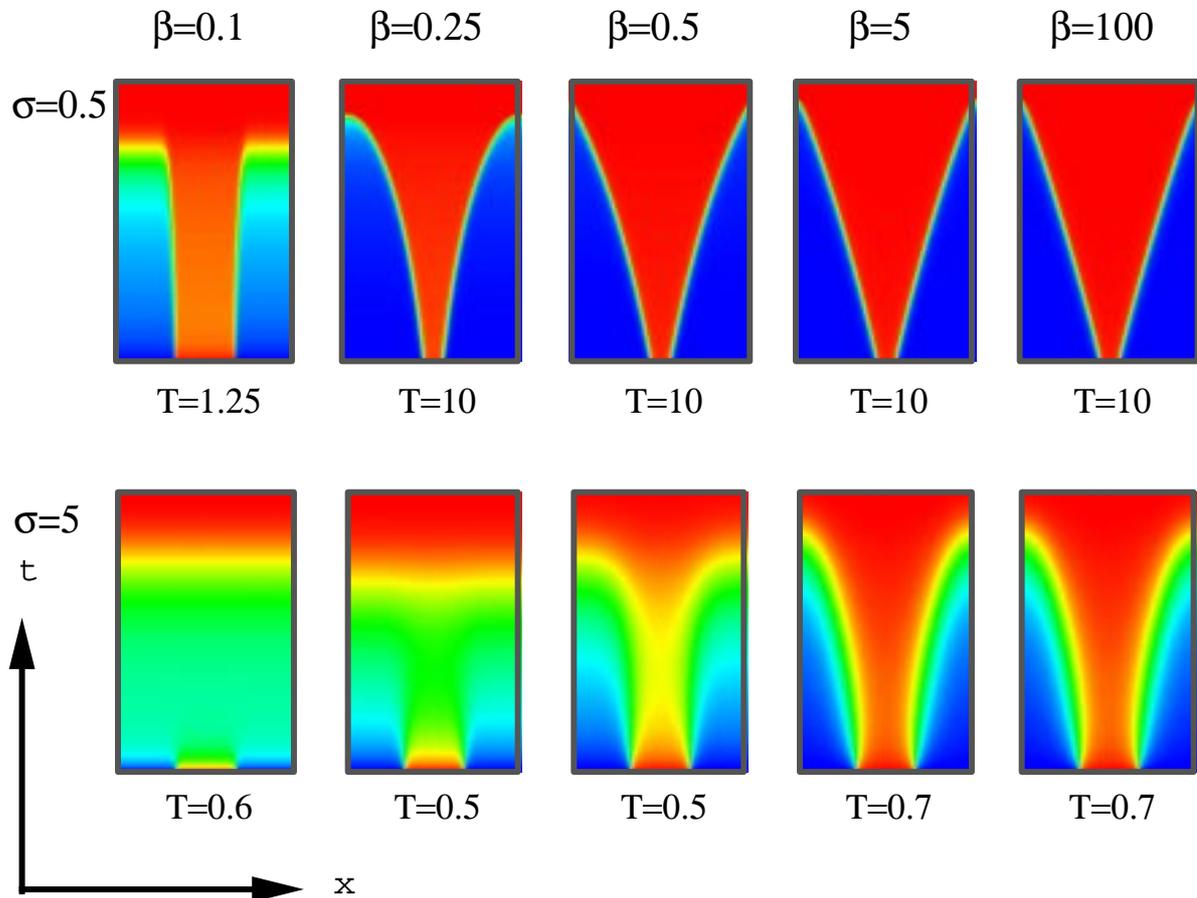


Abb. 7. 5 Falschfarbendarstellung des Potentials während der Ausbreitung einer Front im bistabilen Bereich bei galvanostatischer Kontrolle für verschiedene Werte von σ und β . Die Integrationszeit ist unter jedem Bild verzeichnet. Die Bilder der unteren Zeile und das linke Bild der oberen Zeile wurden mit einem vergrößerten Nukleationskeim gerechnet. Dabei ist $i_{const} = -300$.

Wie Abb. 7. 4 und Abb. 7. 5 zeigen, kann nicht aus der Tatsache, daß beschleunigte Fronten auftreten, automatisch darauf geschlossen werden, daß die Kopplung über den Elektrolyten langreichweitig ist. Auch die Kopplung über den Schaltkreis kann beschleunigte Fronten induzieren.

7.2 NDR-System: Zwei-Variablen-Modell

Möchte man anregbares oder oszillatorisches Verhalten untersuchen, ist es notwendig, ein Zwei-Variablen-Modell zu verwenden. In Kap. 4 wurde erläutert, daß es zwei verschiedene Typen von zwei-Variablen Modellen zur Beschreibung zeitlicher Musterbildung in der Elektrochemie gibt: ein Modell für Systeme mit einem einzigen potentialabhängigen Prozeß (NDR-System) und ein Modell für Systeme mit zwei potentialabhängigen Prozessen (HNDR-System). In diesem Abschnitt wird zunächst das einfachste Modell zur Beschreibung raum-zeitlicher Muster mit nur einem potentialabhängigen Prozeß vorgestellt. Es wurde von G. Flätgen und K. Krischer hergeleitet [77, 123]. Einige Simulationen sind in [139] veröffentlicht.

7.2.1 Modell

Im Unterschied zum gerade betrachteten Modell ist nun die Konzentration ebenfalls zeitabhängig. Die partielle Differentialgleichung für die Konzentration setzt sich aus der homogenen Gleichung (siehe (4. 32)) und den räumlichen Termen zusammen. Wie in [77] und [123] argumentiert, können bei hohem Überschuß an Leitelektrolyten die Terme, welche Konzentrationsänderungen aufgrund von Migrationsströmen beschreiben, zunächst vernachlässigt werden. Unter Berücksichtigung der Diffusionsströme entlang der Elektrode ergibt sich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{2}{\delta} \cdot c \cdot k(\phi_{DL}) + \frac{2D}{\delta^2} (\bar{c} - c) + D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (7. 8)$$

Das Konzentrationsprofil in den Elektrolyten hinein ist linear von der Arbeitselektrode bis zur Diffusionsschichtdicke δ und konstant von δ bis zur Äquipotentialfläche (siehe Gl. (4. 26)-(4. 27)). Der Diffusionsterm entlang der Elektrode ist sehr klein gegen Reaktion und Diffusion in z-Richtung, da diese umgekehrt proportional zu δ , bzw. δ^2 sind und δ in der Größenordnung 10^{-5} m liegt.

Die vereinfachte dimensionsbehaftete partielle Differentialgleichung für das Doppelschichtpotential lautet (siehe (6. 21)):

$$C_{DL} \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -nF \cdot c \cdot k(\phi_{DL}) - \sigma \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-w}, \quad (7. 9)$$

wobei hier, anders als beim bistabilen System, der Reaktionsstrom von der räumlich und zeitlich variablen Konzentration abhängig ist. Die Laplace-Gleichung und die Randbedingungen (7. 2)-(7. 4) verändern sich nicht.

Verwendet man (4. 33) zur Normierung der Konzentration, (4. 34) zur Normierung der Potentiale und Spannungen, (6. 6) und (6. 7) zur Normierung der Raumrichtungen und die Transformation (4. 39) sowie

$$\frac{2D}{\delta^2} t \rightarrow t \quad (7. 10)$$

zur Normierung der Zeit, erhält man folgendes dimensionsloses Gleichungssystem:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -c \cdot k(\phi_{DL}) + \sigma_c \cdot (U - \phi_{DL}) + \tilde{\gamma} \cdot (U - \langle \phi_{DL} \rangle) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=-1} + \phi|_{z=-1} \right), \quad (7. 11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -c \cdot k(\phi_{DL}) + 1 - c + D_c \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (7. 12)$$

$$\text{mit } \sigma_c = \frac{\sigma}{\beta} \text{ und} \quad (7. 13)$$

$$k(\phi_{DL}) = b_0 \cdot (\phi_{DL}^3 + b_1 \cdot \phi_{DL}^2 + b_2 \cdot \phi_{DL}), \quad (7. 14)$$

wobei für das Peroxodisulfatsystem folgende Werte der Koeffizienten angepaßt wurden:

$$b_0 = 7.29322 \cdot 10^{-5}; \quad b_1 = 472.5 \text{ und } b_2 = 55932.$$

Der lineare Konzentrationsabfall in den Elektrolyten wird in dimensionslosen Größen durch folgende Gleichung beschrieben

$$\begin{aligned} c &= c + (1-c) \cdot w^* \cdot (z+1) & -1 \leq z \leq -1 + w^* \\ c &= 1 & -1 + w^* < z < 0 \end{aligned} \quad (7. 15)$$

$$\text{mit } w^* = w/\delta. \quad (7. 16)$$

Das zwei-Variablen Modell wird bei gegebenem Reaktionsstrom durch die sechs

Parameter U , ε , σ , D_c , $\tilde{\gamma}$ und β bestimmt. Trennt man wieder kontrafaktisch σ/β und σ_c , so hat das System noch einen Parameter mehr: σ_c .

Die dimensionslosen Parameter sind so gegeben: U durch (4. 16), ε durch (4. 37), β durch (6. 9), und

$$\frac{2\pi \cdot RT \cdot \delta}{n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c} \cdot D \cdot L} \cdot \sigma \rightarrow \sigma \quad \text{und} \quad \frac{RT \cdot \delta}{n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c} \cdot D \cdot w} \cdot \sigma_c \rightarrow \sigma_c. \quad (7. 17)$$

sowie $D_c = \left(\frac{\delta \cdot \pi}{L} \right)^2.$ (7. 18)

Die Zahlenwerte der dimensionslosen Größen ergeben sich aus denen der physikalischen Größen wie folgt (wo Verwechslungen möglich sind, wurden die physikalischen Größen mit einem hochgestellten P versehen):

Physikalische Größen

Dimensionslose Größen

$L=1 \text{ cm}$, $w=1.6 \text{ cm}$, $C_{DL}=0.2 \text{ F/m}$, $D=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D=10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\delta=10^{-5} \text{ m}$	$D_c=2 \cdot 10^{-5}$ (für $\delta/D=10^4 \text{ s/m}$)
$U^P=-1 \text{ bis } -3 \text{ V}$	$U=-77 \text{ bis } -230$
$\bar{c}^P=10^{-2} \text{ bis } 10 \text{ mol/m}^3$ $\sigma^P=0.01 \text{ bis } 0.1 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$	$\varepsilon=0.27$ (für $\bar{c}^P=10^{-2} \text{ mol/m}^3$) bis 0.00027 (für $\bar{c}^P=10 \text{ mol/m}^3$) $\sigma=0.067$ (für $\bar{c}^P=10^{-2} \text{ mol/m}^3$ und $\sigma^P=10^{-2} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$), $\sigma=0.00067$ (für $\bar{c}^P=10 \text{ mol/m}^3$ und $\sigma^P=10^{-1} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$) $\sigma_c=0.042$ (für $\bar{c}^P=10^{-2} \text{ mol/m}^3$ und $\sigma^P=10^{-2} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$), $\sigma_c=0.00042$ (für $\bar{c}^P=10 \text{ mol/m}^3$ und $\sigma^P=10^{-1} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$)

Tabelle 1 *Gegenüberstellung physikalischer und dimensionsloser Größen.*

Faßt man wiederum jeweils die Terme, die die homogene Dynamik des Systems in Abwesenheit eines externen Widerstandes bestimmen, in der Funktion $f'(\phi_{DL}, c)$ und $g'(\phi_{DL}, c)$ zusammen, so besitzt das Gleichungssystem (7. 11)- (7. 12) folgende Struktur:

$$\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = \varepsilon \cdot \left(f'(\phi_{DL}, c) - \tilde{\gamma} \cdot \langle \phi_{DL} \rangle - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} + \phi \right) \Big|_{z=-1} \right), \quad (7. 19)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = g'(\phi_{DL}, c) + D_c \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (7.20)$$

$$(7.21)$$

Dabei ist $\varepsilon' = 1/\varepsilon$,

$$f'(\phi_{DL}, c) = -c \cdot k(\phi_{DL}) + \sigma_c \cdot (U - \phi_{DL}) + \tilde{\gamma} \cdot U, \quad (7.22)$$

$$\text{und } g'(\phi_{DL}, c) = -c \cdot k(\phi_{DL}) + 1 - c. \quad (7.23)$$

Da die Natur der Kopplung des Doppelschichtpotentials aus Kapitel 6 bekannt ist, kann man das Gleichungssystem folgendermaßen charakterisieren: Es ist ein System mit einem negativ langreichweitig gekoppelten Aktivator und einem diffusiv gekoppelten Inhibitor. Der Aktivator kann darüber hinaus mit einer positiven globalen Kopplung versehen sein.

7.2.2 Homogene Dynamik

Die zeitliche Dynamik des homogenen Anteils der Modellgleichungen (7. 11)- (7. 12) wurde in Kapitel 4 schon teilweise beschrieben (siehe Abb. 4. 7 und Abb. 4. 8). Auf die Besonderheiten der Nullklinen wurde aber dort nicht eingegangen; dies soll hier geschehen.

In Abb. 7. 6 sind die Nullklinen für Werte der Parameter U und σ_c gezeigt, bei denen drei Fixpunkte existieren.

Bei der Betrachtung von Abb. 7. 6 fällt auf, daß beide Nullklinen die gleiche Form haben. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Reaktionsstrom identisch in beide Gleichungen eingeht. Ein wichtiger weiterer Punkt ist, daß es bei gegebenem Reaktionsstrom nur zwei Parameter gibt, die die Nullklinen bestimmen: U und σ_c . Mit diesen beiden Parametern wird lediglich die Potentialnullkline nach oben bzw. unten geschoben. Es gibt demzufolge keine Möglichkeit, die beiden Nullklinen entlang der Potentialachse gegeneinander zu verschieben. Wie in Abb. 7. 6 (mitte) gezeigt, ist es bei dieser Nullklinenkonfiguration möglich, daß nicht nur der Sattelpunkt, sondern auch einer der stabilen Fixpunkte, der aktive nämlich, sich auf dem autokatalytischen Ast befindet. Es muß daher Werte der Zeitskalendifferenz ε' geben, bei denen dieser Fixpunkt instabil ist. Eine nähere Analyse zeigt, daß häufig der passive Zustand der einzig stabile ist. Das System kann so anregbar sein. Es kann sogar vorkommen, daß alle drei Fixpunkte auf dem autokatalytischen Ast liegen, wie Abb. 7. 6 (unten) dokumentiert.

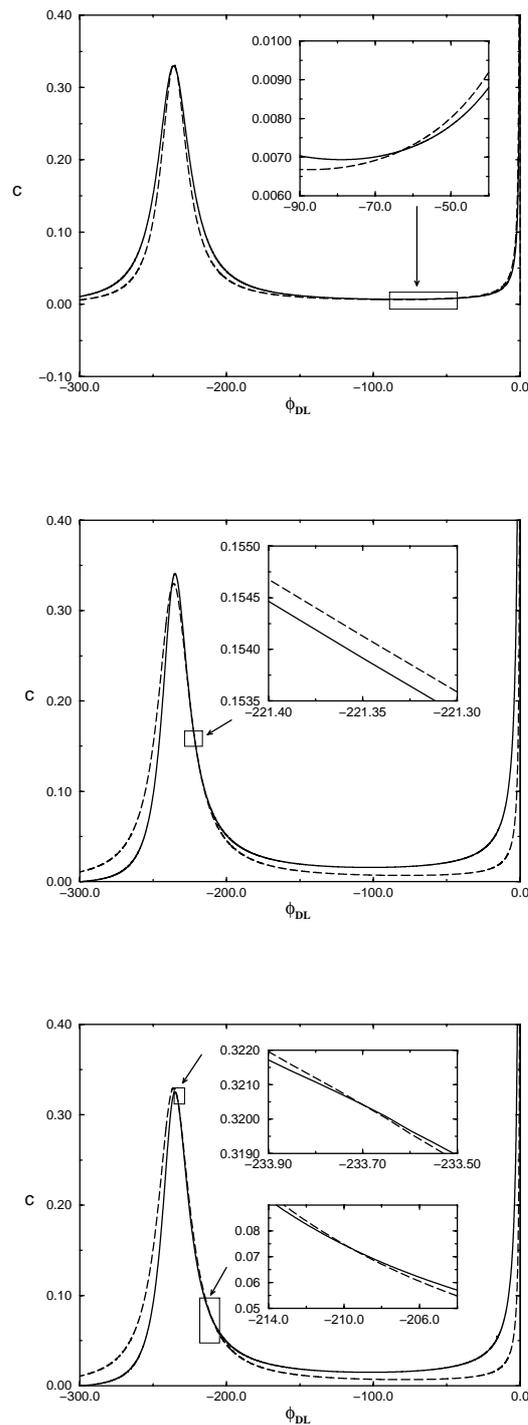


Abb. 7. 6 Potentialnullcline (durchgezogene Kurve) und Konzentrationsnullcline (gestrichelte Kurve) im bistabilen Regime für den Fall, daß lediglich der Sattel auf dem autokatalytischen Ast liegt (oben) ($U=-600$ und $\sigma_c=0.00185$). Für den Fall, daß sich zwei der Fixpunkte auf dem autokatalytischen Ast befinden (mitte) ($U=-300$ und $\sigma_c=0.01074$). Schließlich für den Fall, daß sich alle drei Fixpunkte auf dem autokatalytischen Ast befinden (unten) ($U=-300$ und $\sigma_c=0.01025$).

Ist ε' hinreichend groß, d.h., der Aktivator (das Doppelschichtpotential) schneller als der Inhibitor (die Konzentration), dann kann mindestens einer der beiden äußeren Fixpunkte über eine Hopf-Bifurkation instabil werden und das System ist oszillatorisch.

7.2.3 Modengleichungen

Verwendet man die Reihenentwicklung des Doppelschichtpotentials (6. 27) und (6. 49) und (6. 50), um die Moden des Potentials im Elektrolyten durch die Doppelschichtpotentialmoden auszudrücken sowie die Reihenentwicklung für die Konzentration an der Arbeitselektrode c:

$$c(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^c(t) \cdot \cos[n \cdot x] + b_n^c \cdot \sin[n \cdot x]. \quad (7. 24)$$

und setzt diese in die partiellen Differentialgleichungen (7. 11) und (7. 12) ein, so erhält man die zeitliche Dynamik der Doppelschichtpotentialmoden:

$$\varepsilon \cdot \frac{da_0^{\phi_{DL}}}{dt} = -P_0 \{a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}, a_i^c, b_i^c\} + \sigma_c \cdot (U - a_0^{\phi_{DL}}) - \tilde{\gamma} \cdot (U - a_0^{\phi_{DL}}), \quad (7. 25)$$

$$\varepsilon \cdot \frac{da_n^{\phi_{DL}}}{dt} = -P_n \{a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}, a_i^c, b_i^c\} - \sigma_c \cdot a_n^{\phi_{DL}} - \sigma \cdot \left(n \cdot \coth[n \cdot \beta] - \frac{1}{\beta} \right) \cdot a_n^{\phi_{DL}}, \quad (7. 26)$$

sowie der Konzentrationsmoden:

$$\frac{da_0^c}{dt} = -P_0 \{a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}, a_i^c, b_i^c\} + 1 - a_0^c, \quad (7. 27)$$

$$\frac{da_n^c}{dt} = -P_n \{a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}, a_i^c, b_i^c\} - a_n^c - D_c \cdot n^2. \quad (7. 28)$$

wobei P_0 und P_n die Projektionen des nichtlinearen Reaktionsstromes $c \cdot k(\phi_{DL})$ auf den Modenraum darstellen. Im Unterschied zu den Modengleichungen (6. 51) und (6. 52) mischen hier in den nichtlinearen Term auch die Konzentrationsmoden hinein; wir haben es demnach mit einer Nichtlinearität vierten Grades zu tun.

7.2.4 Bifurkationen

Die in Betracht zu ziehende Jacobi Matrix des homogenen Gleichungssystems ist also:

$$\mathbf{J}^{\text{hom}} = \begin{pmatrix} \varepsilon' f'_{\phi_{\text{DL}}} - \tilde{\gamma} & \varepsilon' f'_c \\ g'_{\phi_{\text{DL}}} & g'_c \end{pmatrix}_{(u_0, v_0)}, \quad (7.29)$$

wobei $\varepsilon' = 1/\varepsilon$ und $f'_{\phi_{\text{DL}}}$ und f'_c die Ableitung des lokalen Terms $f(\phi_{\text{DL}}, c)$ (7.22) nach ϕ_{DL} und c darstellen, $g'_{\phi_{\text{DL}}}$ und g'_c die Ableitung des lokalen Terms $g(\phi_{\text{DL}}, c)$ (7.23) nach ϕ_{DL} bzw. c darstellen.

Um die Eigenwerte des homogenen Zustandes des räumlich ausgedehnten Systems zu berechnen, ist folgende Determinante in Betracht zu ziehen

$$|\mathbf{J} - \lambda \cdot \mathbf{I} + \mathbf{K}| = \begin{vmatrix} \varepsilon' f'_{\phi_{\text{DL}}} - \lambda - \varepsilon' \sigma \cdot k_{\text{el}}(n) & \varepsilon' f'_c \\ g'_{\phi_{\text{DL}}} & g'_c - \lambda - D_c \cdot n^2 \end{vmatrix} \quad (7.30)$$

mit $k_{\text{el}}(n) = (n \cdot \coth(n \cdot \beta) - 1/\beta)$

Damit sind die Eigenwerte gegeben durch:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left[-D_c \cdot n^2 - \varepsilon' \sigma \cdot k_{\text{el}}(n) + (\varepsilon' f'_{\phi_{\text{DL}}} + g'_c) \pm \sqrt{(-D_c \cdot n^2 - \varepsilon' \sigma \cdot k_{\text{el}}(n) + (\varepsilon' f'_{\phi_{\text{DL}}} + g'_c))^2 - 4 \cdot h(n)} \right], \quad (7.31)$$

mit

$$h(n) = \varepsilon' \left\{ D_c \cdot \sigma \cdot n^2 \cdot k_{\text{el}}(n) - (g'_c \cdot \sigma \cdot k_{\text{el}}(n) + D_c \cdot f'_{\phi_{\text{DL}}} \cdot n^2) \right\} + \text{Det}(\mathbf{J}^{\text{hom}}). \quad (7.32)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen der Dispersionsrelation für das hier beschriebene Modell und einem gewöhnlichen RD-Modell (siehe (2.31)) ist, daß aufgrund der nicht-lokalen Kopplung des Aktivators eine komplexe Funktion von der Wellenzahl an die Stelle der quadratischen Abhängigkeit tritt (siehe Abb. 7.7).

Betrachten wir den Fall $\tilde{\gamma} = 0$, also potentiostatische Kontrolle ohne externen Widerstand, da $\tilde{\gamma} > 0$ einer positiven globalen Kopplung entspricht, welche räumliche Musterbildung erschwert. Man würde in dem hier untersuchten Modell eigentlich keine Turing-Strukturen erwarten, da die Stärke der Aktivatorkopplung σ sehr groß ist gegen die Stärke der Inhibitorkopplung D_c (siehe Tabelle in Abschnitt 7.2.1). Es ist allerdings nicht klar, ob

lediglich das Verhältnis der Kopplungsstärken von Inhibitor zu Aktivator, wie bei RD-Systemen, auch hier, bei langreichweitiger Aktivator-Kopplung ausschlaggebend ist.

Die allgemeine Bedingung für das Auftreten einer Turing-Bifurkation ist gegeben durch $h(n) < 0$. Betrachten wir, unter welchen Bedingungen $h(n)$ welches Vorzeichen im langreichweitigen Limit hat (vgl. die Überlegungen in Abschnitt 6.2.2 sowie speziell siehe (6. 41)). Im langreichweitigen Limit, also für $\beta > 10$ ist

$$h_{II}(n) = \varepsilon \cdot \left\{ D_c \cdot \sigma \cdot n^3 - \left(g'_c \cdot \sigma \cdot n + D_c \cdot f'_{\phi_{DL}} \cdot n^2 \right) + \text{Det}(J^{\text{hom}}) \right\}. \quad (7. 33)$$

Dabei ist $g'_c < 0$ und $f'_{\phi_{DL}} > 0$. $h_{II}(n)$ ist also ein Polynom dritten Grades in n und nicht vierten Grades wie in RD-Systemen. Hat $h_{II}(n)$ keine Extrema, ist also eine monotone Funktion, so muß lediglich geprüft werden, ob diese negativ werden kann. Weist $h_{II}(n)$ zwei Extrema auf, so kann entweder der Fall eintreten, daß $h_{II}(n) =$ für große n immer negativ ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn das Minimum von $h_{II}(n)$ bei einem kleineren n liegt als das Maximum. Dies ist dann aber keine Turing-Bifurkation im strengen Sinne, da allen Wellenzahlen, ab einer kritischen Wellenzahl, positive Eigenwerte besitzen. Es wird weiter unten gezeigt, daß dieser Fall hier nicht eintreten kann. Beim umgekehrten Fall, wo das Maximum von $h_{II}(n)$ bei einer kleineren Wellenzahl als das Minimum von $h_{II}(n)$ liegt, kann $h_{II}(n)$ unter den Bedingungen negativ werden, daß

$$\frac{D_c}{\sigma} > - \frac{g'_c}{f'_{\phi_{DL}}} \cdot \frac{1}{n} \quad (7. 34)$$

ist und daß das Minimum von $h_{II}(n) < 0$ ist.

Dies bedeutet, daß die erste Turing-Bedingung bei nicht-lokaler Kopplung wellenzahlabhängig wird, anders als bei RD-Systemen (siehe (2. 34)).

Damit unterscheidet sich die erste Turing-Bedingung in unserem Fall erheblich von der Turing-Bedingung im Fall vom RD-Systemen. Denn in unserem Fall ist die Bedingung für große Wellenzahlen, unabhängig vom Verhältnis der Stärken der Kopplungen von Aktivator und Inhibitor, immer erfüllt, da $1/n$ für große n gegen Null konvergiert.

Die erste Turing-Bedingung ist allerdings, wie auch schon in Kap.2 erläutert wurde, notwendig aber nicht hinreichend.

Untersuchen wir nun, ob $h(n)$ Extrema aufweist und wenn ja, ob das Minimum von $h(n)$ negativ werden kann:

$$\frac{dh_{II}(n)}{dn} = \varepsilon \cdot \left\{ 3D_c \cdot \sigma \cdot n^2 - \left(\sigma \cdot g'_c + 2D_c \cdot f'_{\phi_{DL}} \cdot n \right) \right\}. \quad (7.35)$$

Die Lösungen von $dh_{II}(n)/dn=0$ lauten

$$n_{c,1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{2f'_{\phi_{DL}}}{3\sigma} \pm \sqrt{\left(\frac{2f'_{\phi_{DL}}}{3\sigma} \right)^2 + \frac{4g'_c}{3D_c}} \right\}. \quad (7.36)$$

Der Ausdruck unter der Wurzel ist unter der Bedingung positiv, daß

$$\frac{\sqrt{D_c}}{\sigma} > \frac{\sqrt{-3g'_c}}{f'_{\phi_{DL}}}. \quad (7.37)$$

Da aber $\frac{\sqrt{D_c}}{\sigma}$ für das kleinstmögliche σ etwa 10^{-7} beträgt, ist die Bedingung (7.37) nicht erfüllbar, mithin hat $dh_{II}(n)/dn=0$ keine reelle Lösung. Damit hat auch $h_{II}(n)$ kein Extremum. Es ist also eine monotone Funktion mit $h(n=0)=\text{Det}(J^{\text{hom}})$. Weiterhin ist $dh_{II}(n=0)/dn>0$, mithin $h(n)$ monoton wachsend. $h(n)$ kann unter der Bedingung, daß (7.37) nicht erfüllt ist, nie negativ werden. Es ist demnach nicht zu erwarten, daß eine Turing-Bifurkation in NDR-Systemen auftritt.

Es ist also klar, daß die homogene Mode immer den größten Eigenwert haben wird, allerdings schließt dies keineswegs raum-zeitliche Musterbildung im oszillatorischen Regime aus, wie unten gezeigt wird.

In Abb. 7.7 sind Dispersionsrelationen für verschiedene Werte der Kopplungsstärke des Aktivators σ , der Reichweite β sowie des Zeitskalenunterschiedes ε gezeigt.

Die Dispersionskurven in Abb. 7.7 werden durch die Aktivatorkopplung bestimmt. (In Kap 2 war gezeigt worden, daß der erste Teil der Dispersionskurven nur durch die Kopplung des Aktivators beeinflusst wird; die Inhibitorkopplung bestimmt das Abfallen der eventuell vorhandenen zweiten Parabel. Die zweite Parabel ist hier aufgrund des kleinen Verhältnisses von Aktivator zu Inhibitorkopplungsstärke (σ/D_c) zu sehr großen Wellenzahlen und weit ins Negative verschoben).

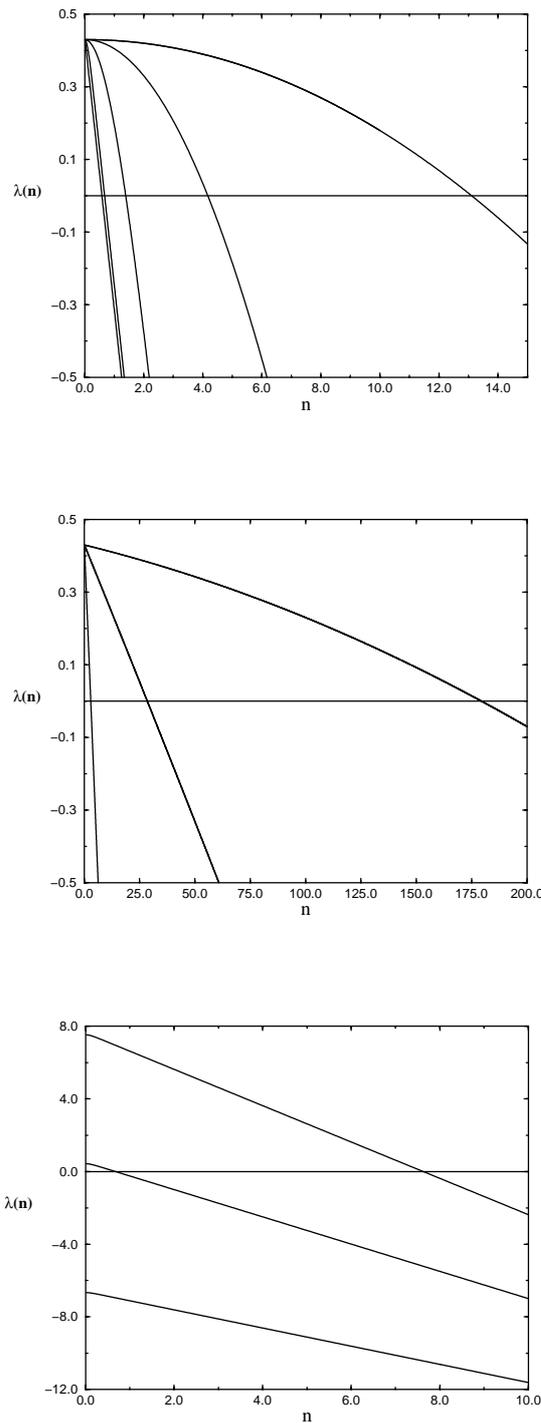


Abb. 7. 7 Dispersionsrelationen für verschiedene Werte von β (oben). Von rechts nach links ist $\beta=0.01$, $\beta=0.1$, $\beta=1$, $\beta=10$ und $\beta=100$. Dabei ist $\sigma=0.0001$ und $\epsilon'=3000$. Für verschiedene Werte von σ . Von rechts nach links ist $\sigma=10^{-6}$, $\sigma=10^{-5}$ und $\sigma=10^{-4}$. Dabei ist $\beta=10$ und $\epsilon'=3000$ (mitte). Schließlich für verschiedene Werte von ϵ' : Von unten nach oben ist $\epsilon'=2000$, $\epsilon'=3000$ und $\epsilon'=4000$. Dabei ist $\beta=10$ und $\sigma=0.0005$ (unten). Bei allen Kurven wurde $D_c=10^{-5}$ verwendet. Der homogene Fixpunkt ist bei allen Dispersionskurven gleich und durch $U=-247$ und $\sigma_c=0.015$ bestimmt.

Aus Abb. 7. 7 (oben) wird ersichtlich, daß β sowohl die Form als auch die Steigung der Dispersionskurve deutlich verändert. Für kleine β ist die Dispersionskurve parabelförmig, für große β hingegen linear. Dies ist natürlich leicht verständlich, wenn man sich in Erinnerung ruft, daß die langreichweitige Kopplungsfunktion für kleine β durch n^2 und für große β durch n annähern läßt (siehe (6. 38) und (6. 41)). Weiterhin ist die Kopplung für kleine β viel schwächer, mithin viel mehr Moden instabil als für große β . Dies ist darauf zurückzuführen, daß β nicht nur die Reichweite, sondern auch die Stärke der Kopplungsfunktion verändert (siehe Abb. 6. 3).

Die Stärke der Aktivatorkopplung σ verändert erwartungsgemäß nicht die Form der Dispersionskurve, nur ihre Steigung. Um so größer die Kopplungsstärke des Aktivators σ , um so weniger Moden sind instabil, wie in Abb. 7. 7 (mitte) zu sehen.

Der Zeitskalenunterschied ε' schiebt die gesamte Dispersionskurve entlang der Eigenwertachse für größer werdende ε' nach oben und für kleinere ε' nach unten (siehe Abb. 7. 7 (unten)). Dies ist leicht verständlich, da ε' den Zeitskalenunterschied zwischen Aktivator und Inhibitor bezeichnet. Wird der Aktivator sehr viel schneller als der Inhibitor (große ε'), so wird das System über eine Hopf-Bifurkation oszillatorisch, der Eigenwert der homogenen Mode wird positiv. Da ε' auf alle Aktivatormoden gleichermaßen einwirkt, weiterhin die Inhibitormoden nicht entscheidend zum ersten (hier relevanten) Teil der Dispersionskurven beitragen, verändert ε' die Dispersionskurve nicht qualitativ.

Betrachten wir nun den Fall, daß eine zusätzliche Kopplung über den Schaltkreis existiert, d.h., γ ist ungleich Null. Wie in Kap. 5 erläutert, wirkt eine globale Kopplung lediglich auf die homogene Mode. Damit ist klar, daß die Dispersionskurve unabhängig von γ ist, bis auf ihren Wert bei $n=0$. In Kap.6 wurde gezeigt, daß die Kopplung über den externen Schaltkreis die homogene Mode destabilisiert, d.h. der Eigenwert macht einen positiven Sprung. Dies ist in Abb. 7. 8 illustriert.

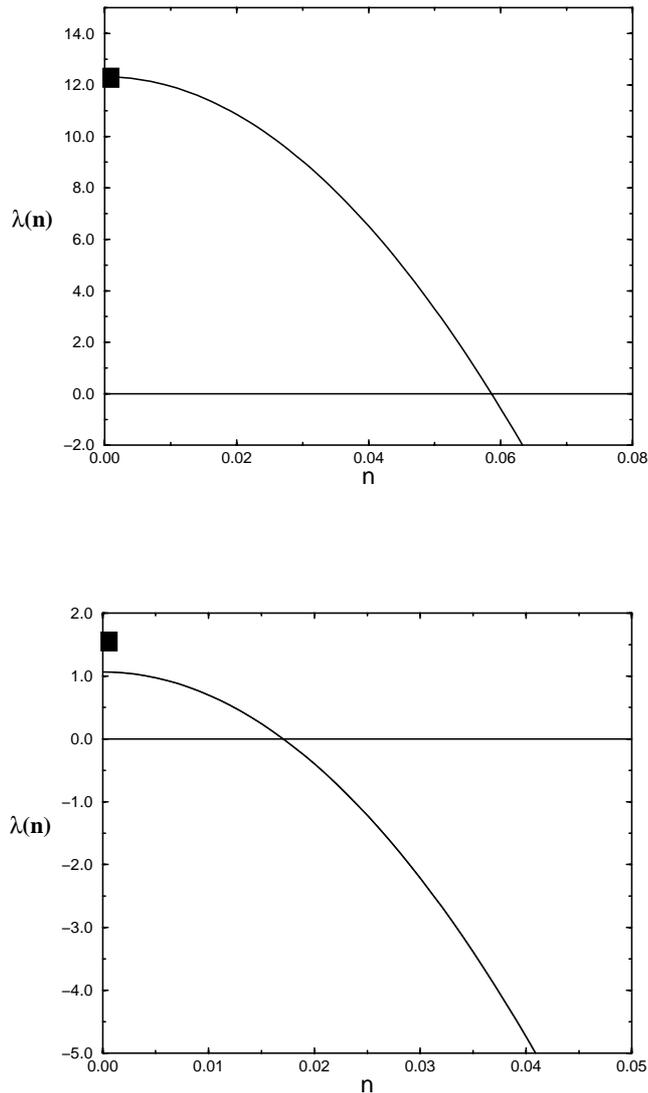


Abb. 7. 8 Dispersionsrelationen für $\gamma=0$ (oben) und $\gamma=1$ (unten). Beide Kurven sind für $\beta=10$, $\sigma=0.44$, $\varepsilon'=5000$ und $U=-247$ gerechnet worden. Die schwarze Box gibt den Eigenwert der homogenen Mode wieder.

Bei $\gamma=0$ schließt der homogene Eigenwert an die Eigenwerte der höheren Wellenzahlen an, während es bei $\gamma=1$ eine Diskontinuität gibt (siehe Abb. 7. 8). Da die Fixpunkte bei $\gamma=0$ und $\gamma=1$ nicht identisch sind, verschiebt sich auch die gesamte Dispersionskurve zu kleineren Eigenwerten, ohne sich aber qualitativ zu verändern. Da der Eigenwert bei $\gamma=1$ einen positiven Sprung macht, wird die homogene Mode zusätzlich destabilisiert, was die Herausbildung räumlicher Muster erschwert. Es ist demzufolge nicht von Interesse, den Fall potentiostatischer Kontrolle mit externem Widerstand bzw. galvanostatischer Kontrolle im Oszillatorischen zu untersuchen.

7.2.5 Simulationen und Diskussion im Bistabilen

Die Modellierung und Simulation der Dynamik im Bistabilen ist im wesentlichen im ersten Abschnitt dieses Kapitels geschehen. Allerdings zeigt das Zwei-Variablen-Modell zwei Effekte im Bistabilen, die mit einem Ein-Variablen-Modell nicht erklärt werden können: Erstens gibt es für den Fall eines großen Zeitskalenunterschiedes zwischen Potential und Konzentrationsdynamik beim Übergang von einem stabilen Zustand in den anderen einen Überschwinger im Gesamtstrom (der Strom schießt erst über seinen Wert auf dem stabilen zweiten Zustand hinaus, um dann langsam auf diesen Wert zu relaxieren), und zweitens sind passiv-aktiv Übergänge in einem großen Parameterbereich viel leichter möglich als umgekehrt.

In Abb. 7. 9 sind Simulationen der raum-zeitlichen Entwicklung des Potentials sowie des Gesamtstroms für einen großen und einen kleinen Zeitskalenunterschied gezeigt.

Die oberen Bilder in Abb. 7. 9, die für einen kleinen Zeitskalenunterschied gerechnet wurden, weisen das charakteristische Verhalten auf, welches im Ein-Variablen-Modell diskutiert wurde. Ist β groß, so ist die Front beschleunigt, ist β hingegen klein, so breitet sie sich mit konstanter Geschwindigkeit aus. Weiterhin ist der Übergang etwa drei mal schneller für $\beta=10$, als für $\beta=0.01$. Der Gesamtstrom nimmt bei beiden Simulationen monoton ab. Bei den unteren Bildern, die für einen großen Zeitskalenunterschied zwischen Aktivator und Inhibitor gerechnet wurden, ändert sich das Verhalten qualitativ: Im Realraumbild ist deutlich zu sehen, daß der Übergang auf ein in absoluten Größen kleineres Potential erfolgt (roter Bereich), um dann auf den Fixpunkt zu relaxieren. Der Gesamtstrom nimmt erst stark ab, um dann langsam auf den stabilen Zustand zu relaxieren. Dieses Verhalten tritt für große und kleine β gleichermaßen auf. Das Auftreten eines Überschwingers hängt nicht davon ab, daß einer der stabilen Fixpunkte ein Fokus ist, wie man vielleicht vermuten könnte. Es ist nicht möglich, den aktiv-passiv-Übergang für den Fixpunkt aus Abb. 7. 9 auszulösen, auch nicht für $U=-600$, $\sigma_c= 0.00185$ (die Parameterwerte der Nullklinen im Bistabilen aus Abb. 7. 6 (oben)).

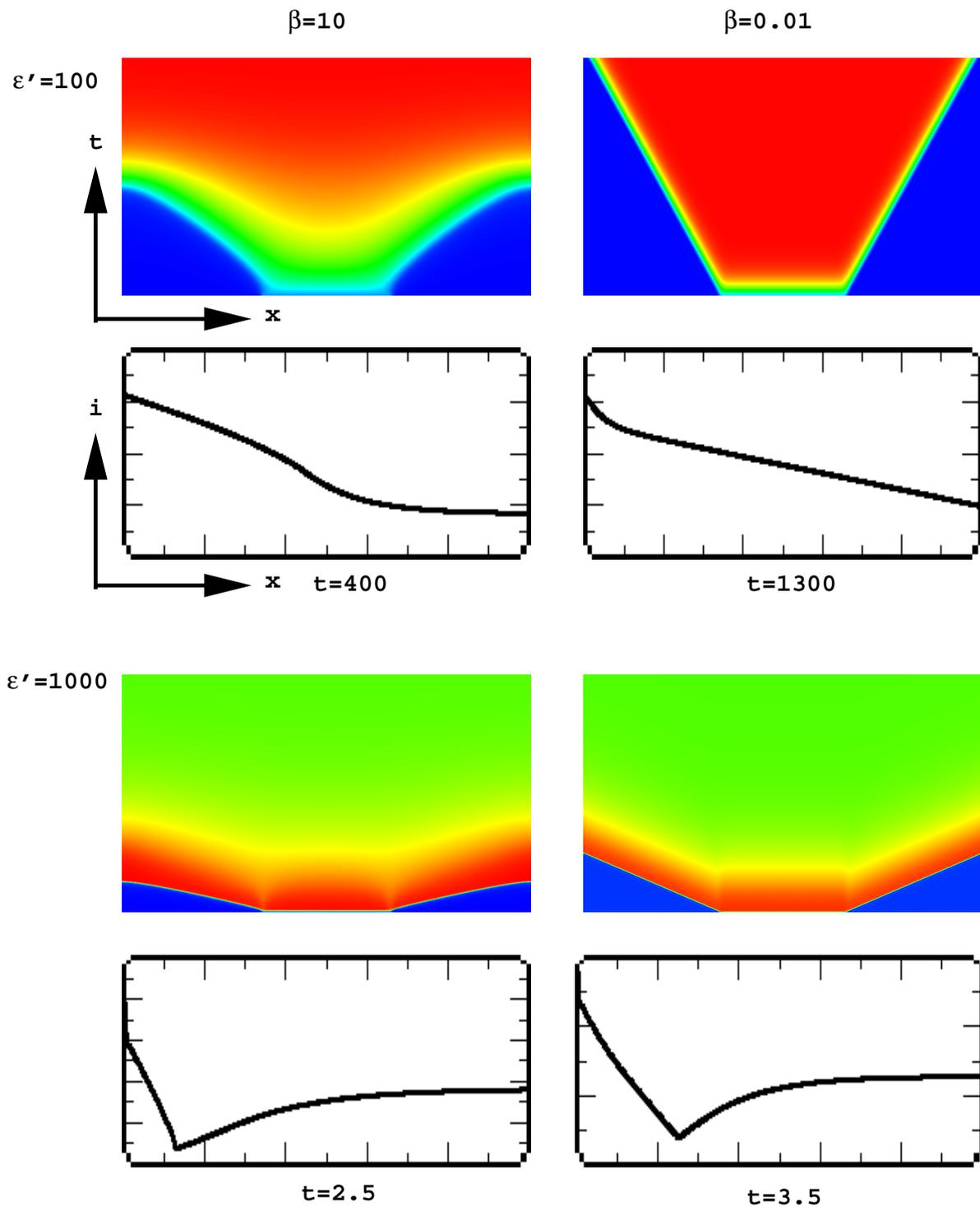


Abb. 7. 9 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit während eines passiv-aktiv-Übergangs für verschiedene Werte von β und ϵ' . Links ist $\beta=10$ und rechts $\beta=0.01$. Die oberen Bilder sind für $\epsilon'=100$ und die unteren für $\epsilon'=1000$ gerechnet. Der Gesamtstrom sowie die Gesamtzeit sind darunter abgebildet. Alle vier Abbildungen sind mit der gleichen Aktivator-Kopplungsstärke $\sigma=0.001$ und den gleichen homogenen Fixpunkten gerechnet worden: $\sigma_c=0.002$, $U=-600$, $D_c=10^{-5}$ und $\gamma=0$. Unter jedem Bild ist die Gesamtzeit T des Übergangs verzeichnet.

Ist aber der aktive Fixpunkt auf dem autokatalytischen Ast bei relativ großen Potentialen (in absoluten Größen), so kann eine aktiv-passiv Front ausgelöst werden. In Abb. 7. 10 (a) sind aktiv-passiv Übergänge für $\beta=10$ und $\beta=0.01$ gezeigt. Weiterhin sind in Abb. 7. 10 (b) Rechnungen für große Reichweiten ($\beta=10$) und schwache Kopplungsstärken zu sehen.

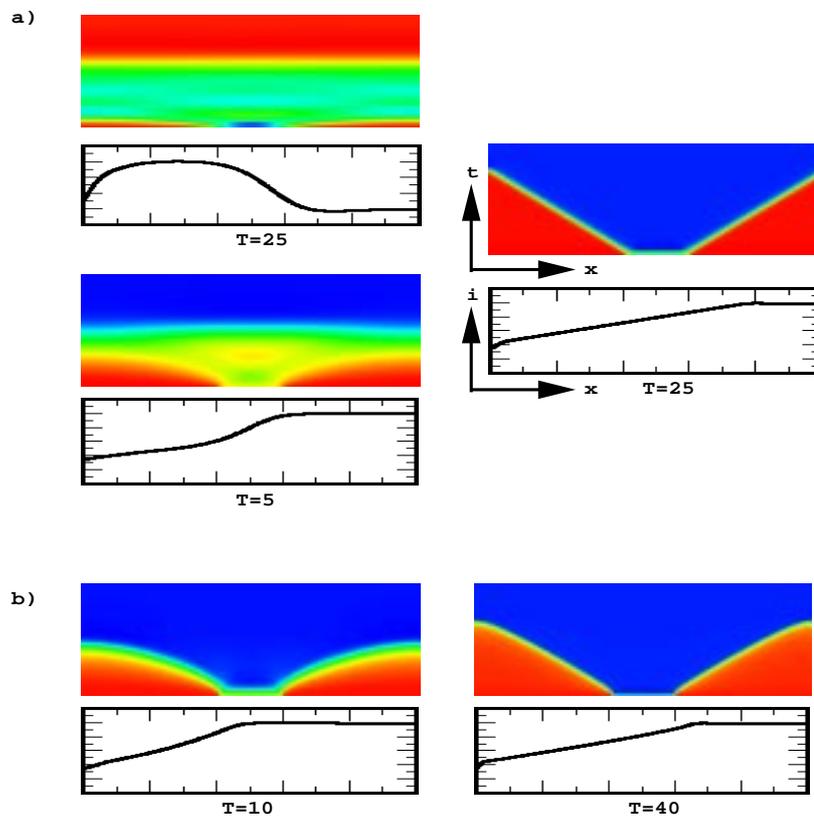


Abb. 7. 10 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit während eines aktiv-passiv-Übergangs für $\beta=10$ (links), $\beta=0.01$ (rechts) und $\sigma=0.01$ (a) sowie für $\beta=10$ bei $\sigma=0.001$ (links) und bei $\sigma=0.0001$ (rechts) (b). Unter den Realraumbildern sind jeweils die Gesamtströme abgebildet sowie die Gesamtzeit T der Rechnung verzeichnet. Alle Abbildungen sind mit $\epsilon'=100$ und den gleichen homogenen Fixpunkten gerechnet worden: $\sigma_c=0.01074$, $U=-300$, $D_c=10^{-5}$ und $\gamma=0$. Der rechteckige Keim der Anfangsbedingung nimmt ca $1/6$ des Elektrodenumfangs ein. Die Keimhöhe des ersten Bildes oben links ist -3 (gerade unter der Separatrix), alle anderen -4 (etwas über der Separatrix).

In Abb. 7. 10 (a) sind für $\beta=10$ Simulationen bei zwei verschiedenen Keimhöhen gezeigt: Das obere Bild wurde für eine Keimhöhe von -3 (leicht unter der Separatrix) berechnet, das untere für eine Keimhöhe von -4 (gerade über der Separatrix). Daneben ist eine Simulation für $\beta=0.01$ und eine Keimhöhe von -3 abgebildet. Ist bei $\beta=10$ die Keimhöhe lediglich -3 , findet kein Übergang zum passiven Zustand statt. Das raum-zeitliche Verhalten ist dadurch geprägt, daß der aktive Zustand komplex stabil, also ein Fokus ist. Für eine Keimhöhe von

-4 wird eine Front ins Passive ausgelöst, allerdings ist die raum-zeitliche Dynamik auch noch von den Eigenschaften des aktiven Zustandes beeinflusst. Die Front ist, wie bei passiv-aktiv Übergängen auch, bei großen β und σ beschleunigt und sehr breit. In Abb. 7. 10 (b) ist zu sehen, daß auch bei aktiv-passiv Übergängen, ein kleineres σ lediglich Frontbreite und Geschwindigkeit vermindert, die Beschleunigung aber nicht beeinflusst.

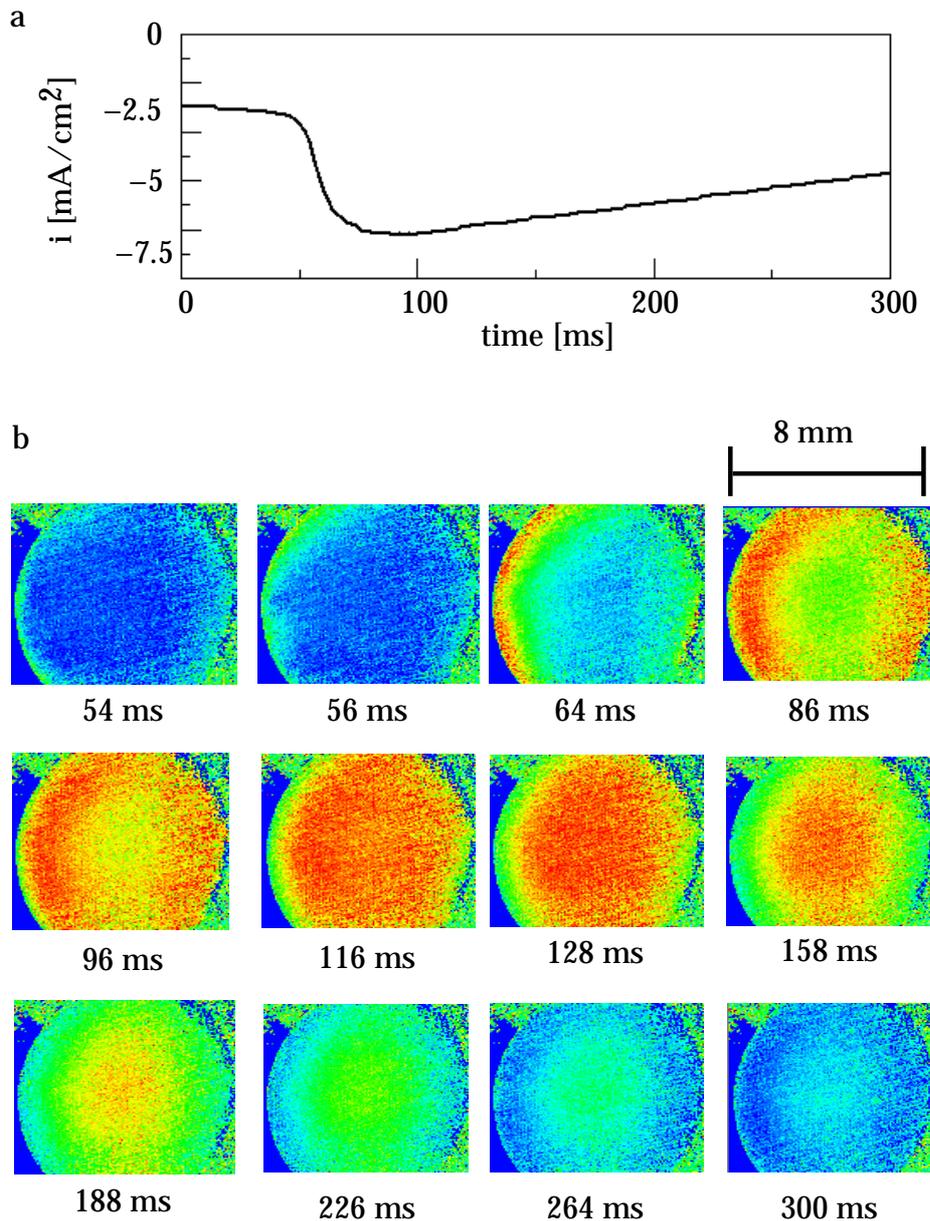


Abb. 7. 11 (a) Gesamtstrom und (b) Serie von Bildern der Arbeitselektrode, die mittels Oberflächenplasmonenmikroskopie erhalten wurden, in Falschfarbendarstellung während eines passiv-aktiv-Übergangs nach [140].

Komplex stabile passive Fixpunkte kann es nicht geben, wie aus der Zwei-Parameter-Kontinuation des homogenen Systems (siehe Abb. 4. 8) hervorgeht: Die gestrichelte Linie,

unterhalb derer $\text{Det}J > \text{Tr}J$, gilt verläuft in der Mitte der Kuppe hindurch. Damit kann das in Abb. 7. 10 (a) gezeigte komplexe Verhalten lediglich bei aktiv-passiv-Übergängen auftreten, nicht bei passiv-aktiv-Übergängen.

Für die in Abb. 7. 10 verwendete homogene Dynamik ist es nicht möglich, passiv-aktiv-Übergänge auszulösen, spiegelbildlich zur oben erwähnten Unmöglichkeit für die homogene Dynamik aus Abb. 7. 9 aktiv-passiv-Übergänge zu erhalten.

Das Auftreten eines Überschwingers im Strom bei passiv-aktiv-Übergängen im bistabilen Regime ist im Peroxodisulfatsystem mit dem Oberflächenplasmonenmikroskop gemessen worden (siehe Abb. 7. 11).

Die Messung, die in Abb. 7. 11 gezeigt wird, weist einen ähnlichen Gesamtstromverlauf auf wie die Simulationen in Abb. 7. 9 unten. Die Falschfarbendarstellung des Potentials an der Scheibenelektrode zeigt eine vom Rand her sich lösende, nach innen laufende Welle. Dieser Randeffect ist mit dem hier vorgestellten Modell nicht erfaßbar.

7.2.6 Simulationen und Diskussion im Anregbaren

Pulse im anregbaren Regime von RD-Systemen sind ein analytisch und numerisch sehr ausgiebig untersuchter Gegenstand. Hier wird diskutiert, ob Pulse in elektrochemischen Systemen mit langreichweitiger Kopplung existieren, und wenn sie existieren, welcher Dynamik sie unterliegen. In Abb. 7. 12 sind Simulationen des Gleichungssystems (7. 25)-(7. 28) für verschiedene Werte der Stärke und der Reichweite der Kopplung des Doppelschichtpotentials gezeigt.

Pulse im anregbaren existieren für kleine und große Reichweiten, wie Abb. 7. 12 belegt. Allerdings ist bei großen σ und β ($\beta=10$, $\sigma=0.1$) die räumliche Modulation nur sehr schwach ausgeprägt, der Ausflug im Phasenraum ist fast global und sehr schnell. Bei großem σ , aber kleinem β ($\beta=0.01$, $\sigma=0.1$) hingegen existiert ein, wenn auch sehr breiter, Puls. Für $\beta=0.01$ breitet sich der Puls mit konstanter Geschwindigkeit aus, die Breite nimmt mit zunehmender Stärke der Kopplung zu (rechte Spalte). Für $\beta=10$ breitet sich der Puls hingegen beschleunigt aus. Generell ist der Puls für $\beta=10$ viel breiter als für $\beta=0.01$.

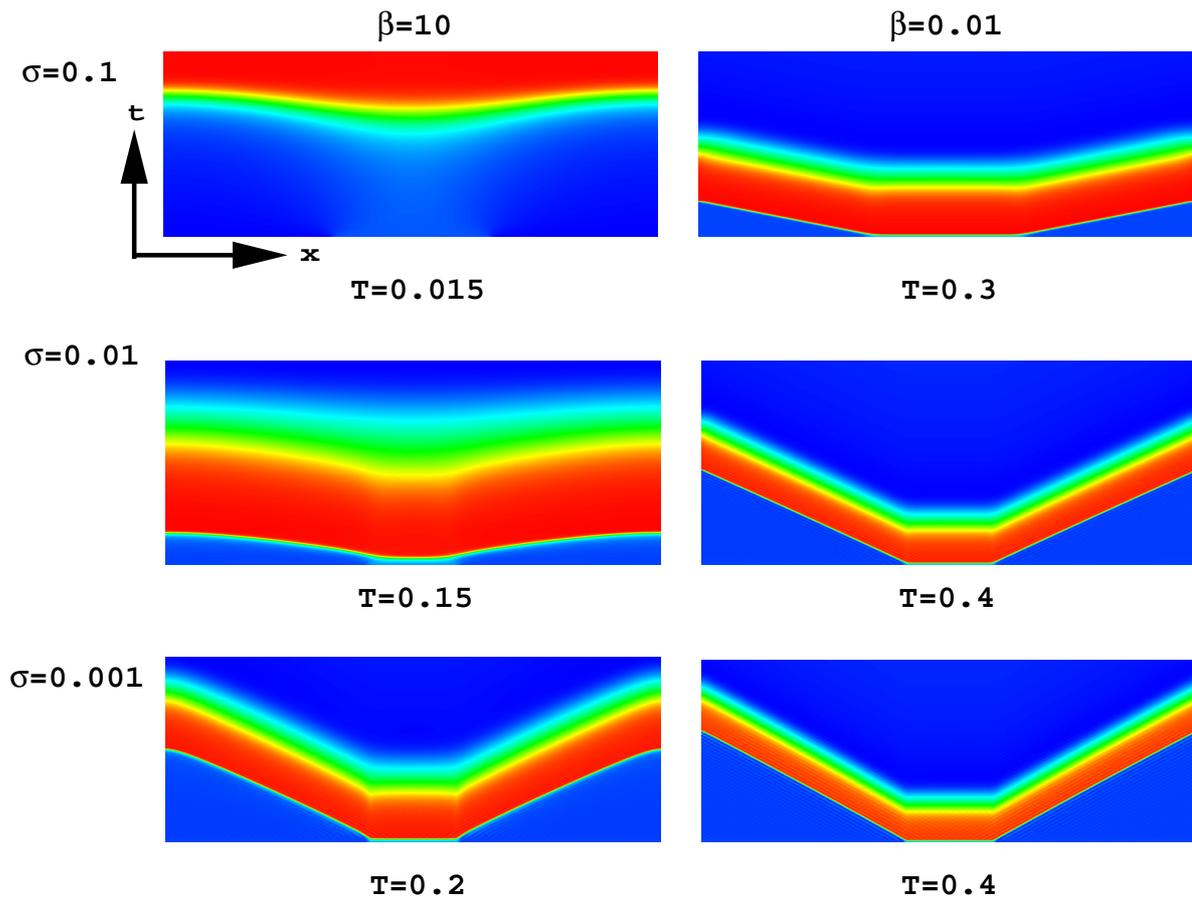


Abb. 7. 12 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für verschiedene Werte von σ und β im anregbaren Bereich. Links ist $\beta=10$ und rechts $\beta=0.01$. Von oben nach unten nimmt σ ab: $\sigma=0.1$, $\sigma=0.01$ und, $\sigma=0.001$. Alle sechs Abbildungen sind mit den gleichen homogenen Fixpunkten gerechnet worden: $\sigma_c=0.016$, $U=-280$, $\epsilon'=3000$, $D_c=10^{-5}$ und $\gamma=0$. Die Anfangsbedingung ist ein rechteckiger Keim, der bis zur Separatrix reicht (10). Die Keimbreite in der ersten Zeile beträgt ca. $1/3$ der Systemlänge, in den beiden anderen Zeilen $1/6$ der Systemlänge.

In Abb. 7. 13 wird der Einfluß des Zeitskalenunterschiedes ϵ' auf die Pulsdynamik untersucht.

Aus Abb. 7. 13 wird deutlich, daß ϵ' hauptsächlich die Pulsbreite und Geschwindigkeit beeinflusst. Mit abnehmendem ϵ' wird der Puls schmaler und langsamer. Dabei existieren auch schmale beschleunigte Pulse, wie die Rechnung zu $\epsilon'=300$ und $\beta=10$ belegt.

Die notwendige Keimgröße, um einen Puls auszulösen, nimmt nicht nur mit σ zu und ϵ' ab, wie in RD-Systemen, sondern auch mit β zu.

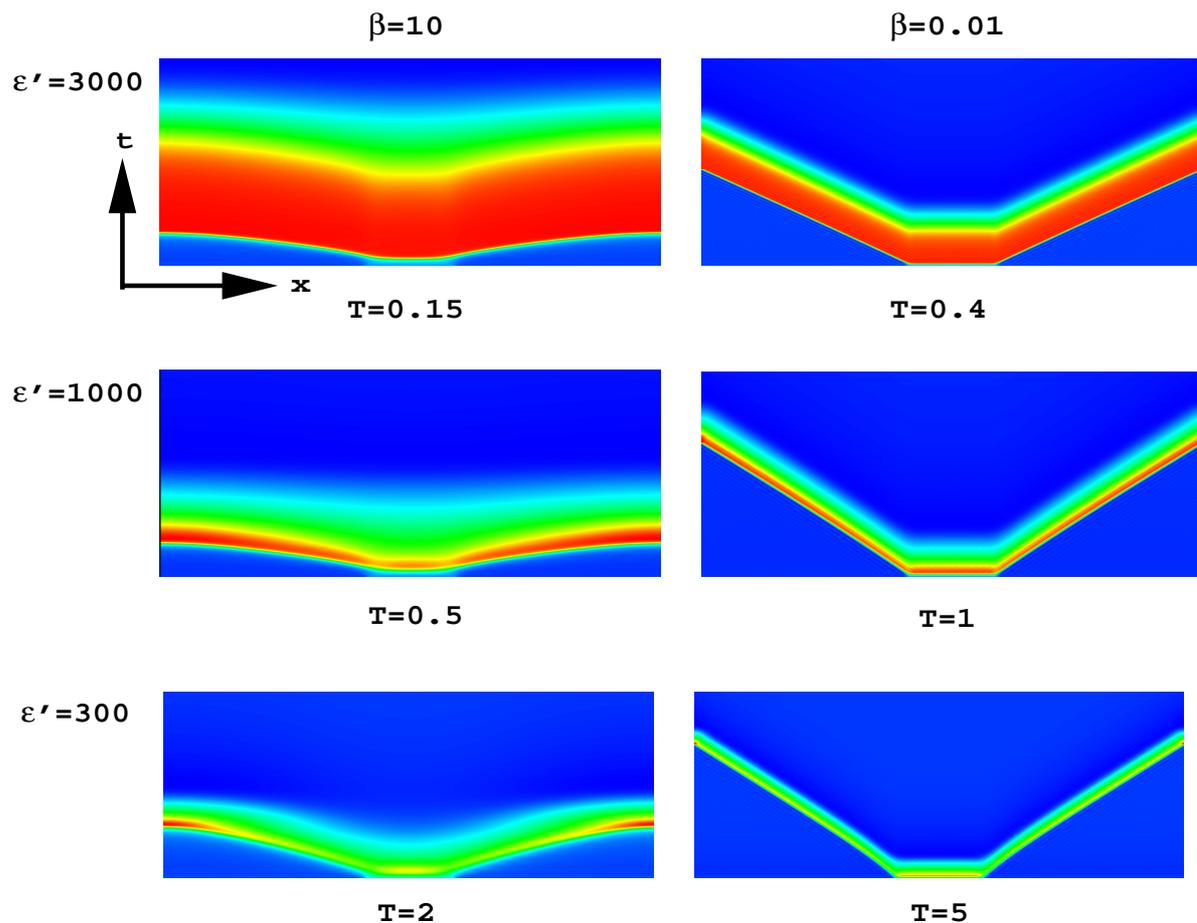


Abb. 7. 13 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für verschiedene Werte von ϵ' und β im anregbaren Bereich Links ist $\beta=10$ und rechts $\beta=0.01$. Von oben nach unten nimmt ϵ' ab: $\epsilon'=3000$, $\epsilon'=1000$ und $\epsilon'=300$. Alle sechs Abbildungen sind mit den gleichen homogenen Fixpunkten gerechnet worden wie in Abb. 7. 12. Die Anfangsbedingungen sind wie in der zweiten Zeile der Abb. 7. 12.

Integriert man die Gleichungen im anregbaren Bereich mit drei Fixpunkten, so stellt man fest, daß sich die Dynamik der Pulse nicht unterscheidet von der bei nur einem stabilen Fixpunkt.

7.2.7 Simulationen und Diskussion im Oszillatorischen

Die Musterbildung im oszillatorischen Bereich wird in diesem Abschnitt für die potentiostatische Versuchsführung untersucht.

Wie aus den Überlegungen aus dem vorherigen Abschnitt deutlich wurde, sind Bifurkationen zu stationären räumlichen Strukturen in diesem Gleichungssystem nicht möglich. Allerdings existieren Bifurkationen des homogenen Grenzzyklus zu raumzeitlichen Strukturen verschiedener Wellenzahlen, wie in Abb. 7. 14 anhand von

Simulationen der Gleichungen (7. 25)-(7. 28) im oszillatorischen Regime für verschiedene Werte von σ dokumentiert ist.

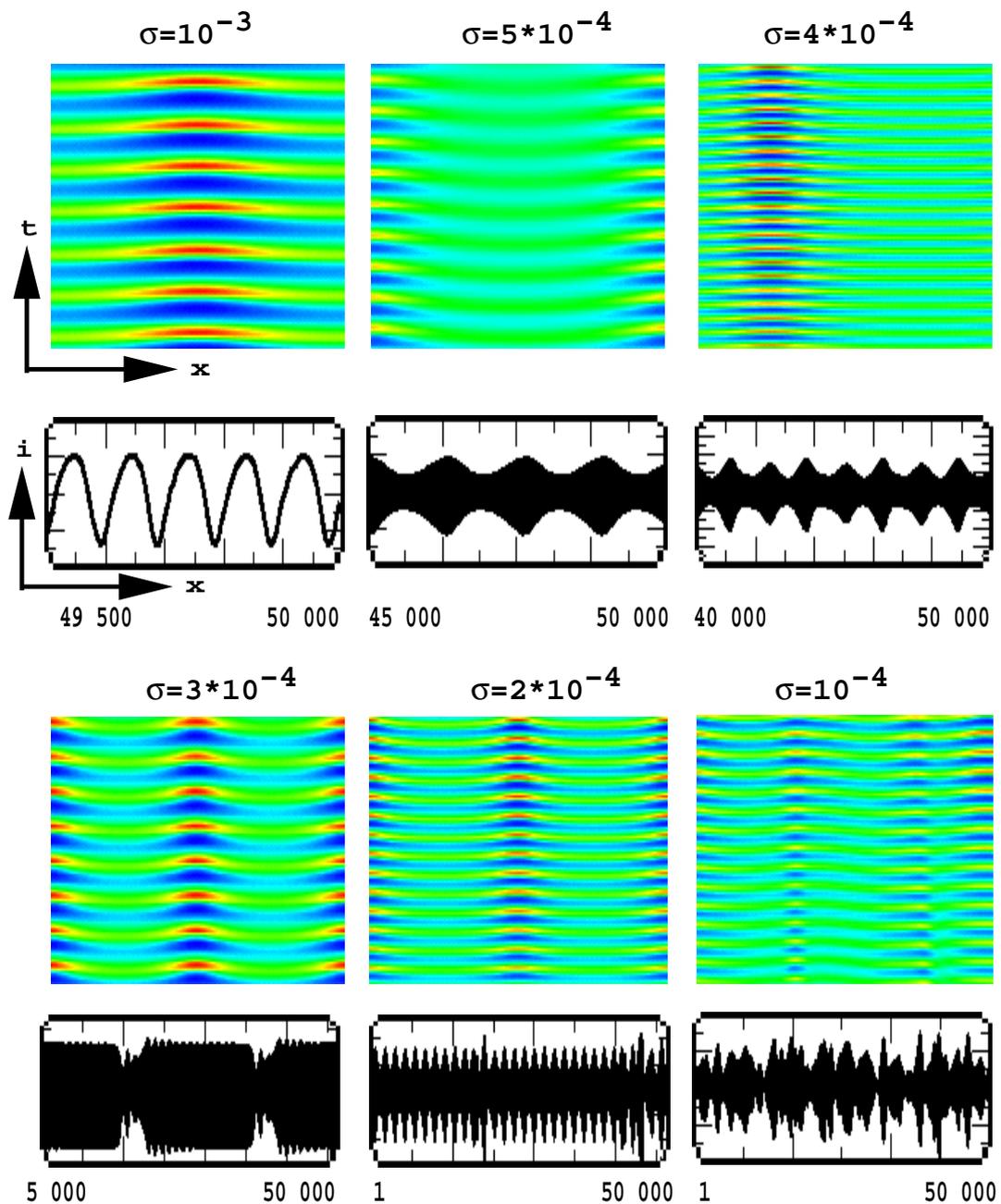


Abb. 7. 14 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für verschiedene Werte von σ bei $\beta=10$ im Oszillatorischen. Darunter ist der Gesamtstrom in verschiedenen Zeitausschnitten abgebildet. Von links nach rechts nimmt σ ab: $\sigma=10^{-3}$, $\sigma=5 \cdot 10^{-4}$, $\sigma=4 \cdot 10^{-4}$, $\sigma=3 \cdot 10^{-4}$, $\sigma=2 \cdot 10^{-4}$ und $\sigma=10^{-4}$. Alle Abbildungen sind mit dem gleichen homogenen Fixpunkt gerechnet worden: $\sigma_c=0.015$, $\varepsilon'=3000$, $U=-247$ und $\gamma=0$. Alle Bilder sind nach 49 000 Zeitschritten von $8 \cdot 10^{-3}$ dimensionslose Zeiteinheiten gezeigt. Gestartet wurde die Rechnung auf dem Fixpunkt mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials.

Aus Abb. 7. 14 wird deutlich, daß die homogene Oszillation für hinreichend kleine σ destabilisiert werden kann, zugunsten von raum-zeitlichen Strukturen. Für $\sigma=10^{-3}$ wird der homogene Grenzzyklus instabil gegen eine räumliche Störung in der ersten Mode. Es entsteht eine stehende Welle mit einem Knoten, welche der homogenen Oszillation überlagert ist. Der Gesamtstrom gibt nur die homogene Mode wieder, da alle räumlichen Anteile bei der Integration verschwinden. Ist $\sigma=5 \cdot 10^{-4}$, so ist die Amplitude der Welle periodisch moduliert, was im Gesamtstrom, der quasiperiodisch ist, auch sichtbar wird. Bei $\sigma=4 \cdot 10^{-4}$ ist die moduliert Welle im Realraum durch Einschnürungen begleitet. Im Gesamtstrom sieht man, daß die Modulierung die Periode Zwei aufweist. Bei $\sigma=3 \cdot 10^{-4}$ ist wieder eine einfache raum-zeitliche Struktur zu sehen: Eine Welle mit zwei Knoten ist nun der homogenen Oszillation überlagert. Im Gesamtstrom wird allerdings sichtbar, daß diese Struktur nur einen Teil des Attraktors, auf dem die Trajektorie besonders lange verweilt, darstellt. Wäre dem nicht so, müßte der Gesamtstrom wieder, wie bei der laufenden Welle mit einem Knoten, einfache Oszillationen zeigen. Hier besteht die einfache Oszillation über eine gewisse Zeit, wird dann aber durch chaotisches Verhalten unterbrochen, um dann wieder überhand zu nehmen. Bei $\sigma=2 \cdot 10^{-4}$ hat die Welle mit zwei Knoten eine moduliert Amplitude. Dies ist dem Verhalten bei $\sigma=5 \cdot 10^{-4}$ analog. Allerdings kann man im Gesamtstrom sehen, daß diese moduliert Welle mit zwei Knoten, im Gegensatz zur modulierten Welle mit einem Knoten, durch chaotisches Verhalten unterbrochen ist. Bei $\sigma=10^{-4}$ schließlich weisen sowohl das Realraumbild als auch der Gesamtstrom raum-zeitliches Chaos auf. In dem variierten dimensionslosen Parameter σ geht der Kehrwert der Systemlänge ein (siehe (7. 17)), d.h. abnehmendes σ kann auch als zunehmende Systemlänge aufgefaßt werden.

Um die Bifurkationen besser zu identifizieren, die diese unterschiedlichen Muster induzieren, ist es sinnvoll, die Gleichungen im Modenraum zu integrieren. Zunächst stellt man fest, daß der homogene Grenzzyklus bis $\sigma=4 \cdot 10^{-4}$ stabil ist gegen kleine räumliche Störungen. Für kleinere σ setzt eine schrittweise Destabilisierung der ersten, zweiten, dritten usw. Moden ein. Dies bedeutet, daß die in den Realraumsimulationen schon bei $\sigma=10^{-3}$ einsetzende Instabilität der homogenen Oszillation gegen hinreichend große räumliche Störungen über subkritische Bifurkationen entsteht.

In Abb. 7. 15 sind die Attraktoren im Modenraum für die gleichen Werte von σ wie in Abb. 7. 14 gezeigt.

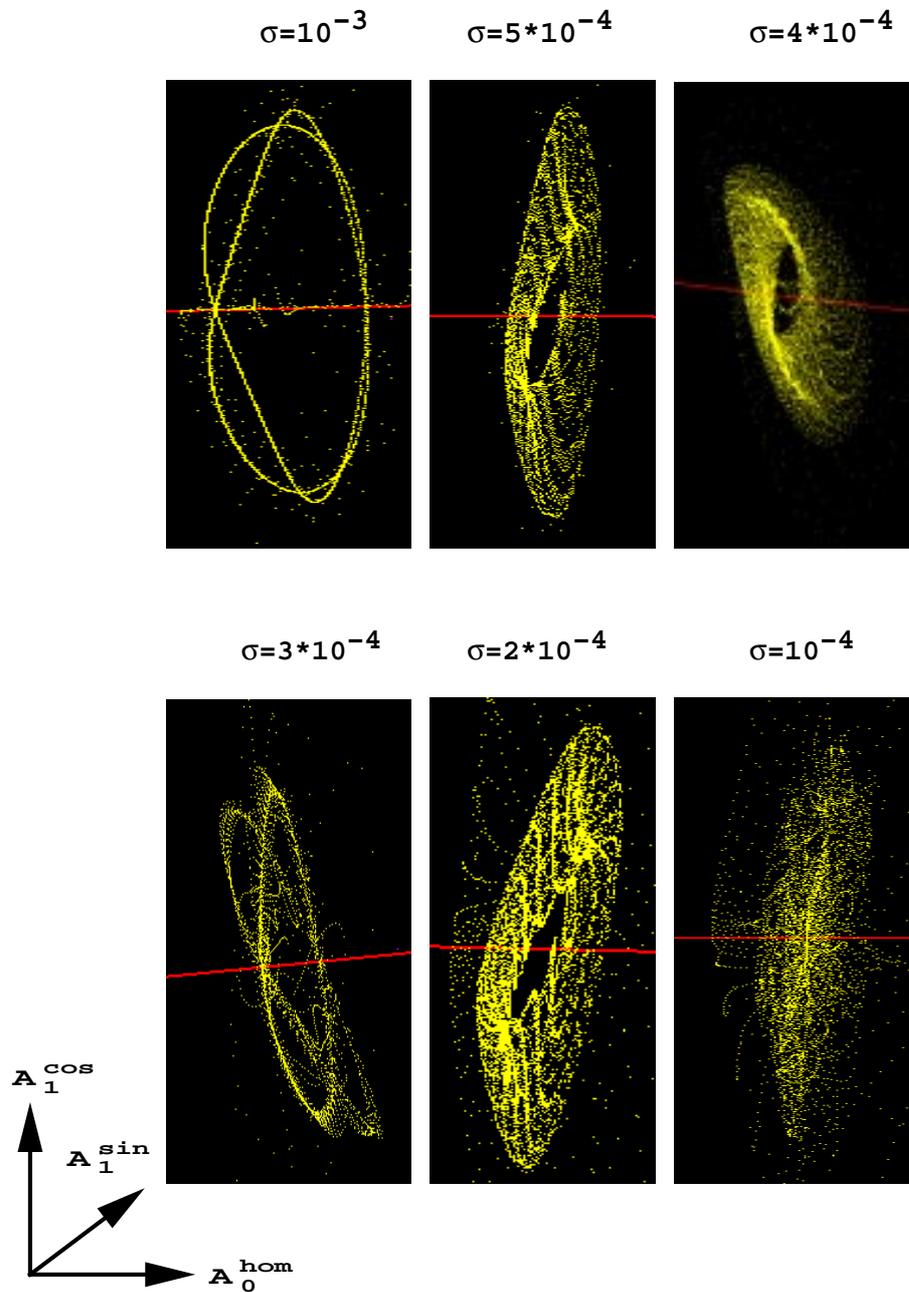


Abb. 7. 15 Darstellung im Modenraum (über die homogene sowie die erste Cosinus- und die erste Sinusmode) für die gleichen Werte aller Parameter sowie die gleiche Anfangsbedingung wie in Abb. 7. 14. Wie oben nimmt σ von links nach rechts ab: $\sigma=10^{-3}$, $\sigma=5 \cdot 10^{-4}$, $\sigma=4 \cdot 10^{-4}$, $\sigma=3 \cdot 10^{-4}$, $\sigma=2 \cdot 10^{-4}$ und $\sigma=10^{-4}$. Es wurden 12 Moden berücksichtigt.

Im ersten Bild der Abb. 7. 15 ($\sigma=10^{-3}$) sind zwei bezüglich der $a_0^{\phi_{DL}}$ -Achse spiegelsymmetrische Grenzzyklen zu sehen. Einer der Grenzzyklen wurde mit der Anfangsbedingung $a_1^{\phi_{DL}}=1$ und der andere mit der Anfangsbedingung $a_1^{\phi_{DL}}=-1$ erreicht. Beide haben nur Komponenten in der homogenen und der ersten Cosinusmode, es sind also reine “Wellenzahl Eins Attraktoren”. Startet man mit $b_1^{\phi_{DL}}=1$ oder -1 , so erzeugt man ebenfalls zwei symmetrische Grenzzyklen, die nur Komponenten in der homogenen und in der ersten Sinusmode haben. Startet man hingegen mit einer höheren Wellenzahl, so stirbt die Störung aus, das System oszilliert homogen. Der homogene Grenzzyklus ist durch eine subkritische Pitchfork (PF)-Bifurkation instabil bezüglich Störungen der ersten Wellenzahl geworden. Diese wird durch eine sekundäre Sattel-Knoten-Bifurkation stabilisiert. Der ersten PF-Bifurkation des homogenen Grenzzyklus folgt eine Kaskade weiterer PF-Bifurkationen, die immer mehr inhomogene Richtungen des homogenen Grenzzyklus instabil werden lassen. Eine sekundäre SN-Bifurkation stabilisiert den aus den Pitchfork Bifurkationen des homogenen Grenzzyklus hervorgegangenen Grenzzyklen der Wellenzahl 1 [141].

Für $\sigma=5*10^{-4}$ ist die stabile Grenzmenge ein Torus für die Anfangsbedingung $a_1^{\phi_{DL}}=1$. Es existiert auch der symmetrische Torus, der mit $a_1^{\phi_{DL}}=-1$ erreicht wird, er ist hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Der Grenzzyklus mit Wellenzahl Eins ist durch eine sekundäre Hopf-Bifurkation instabil geworden. Für $\sigma=4*10^{-4}$ sind die beiden symmetrischen Tori weiterhin Grenz Mengen des Systems, allerdings haben sie mindestens eine instabile Richtung. Ein Torus wird immer wieder verlassen, und nach einem Ausflug im Phasenraum wird das System dann wieder eine Weile im anderen Torus verweilen, bis es diesen wiederum verläßt usw. Die beiden Tori sind demnach durch eine heterokline Verbindung verbunden. Dieses Verhalten wird durch eine homoclinic explosion hervorgerufen (siehe [93]). Ist $\sigma=3*10^{-4}$, so bilden zwei symmetrische Grenzzyklen der Wellenzahl Zwei teilweise instabile Grenz Mengen des Systems. Sie sind nicht vollkommen stabil; wie die beiden Tori bei $\sigma=4*10^{-4}$ wird ein Grenzzyklus immer wieder verlassen und dann nach einem Ausflug im Phasenraum der andere eingenommen. Die durch eine weitere Pitchfork-Bifurkation des homogenen Grenzzyklus entstehenden Grenzzyklen der Wellenzahl Zwei sind durch die erfolgte homoclinic explosion verbunden.

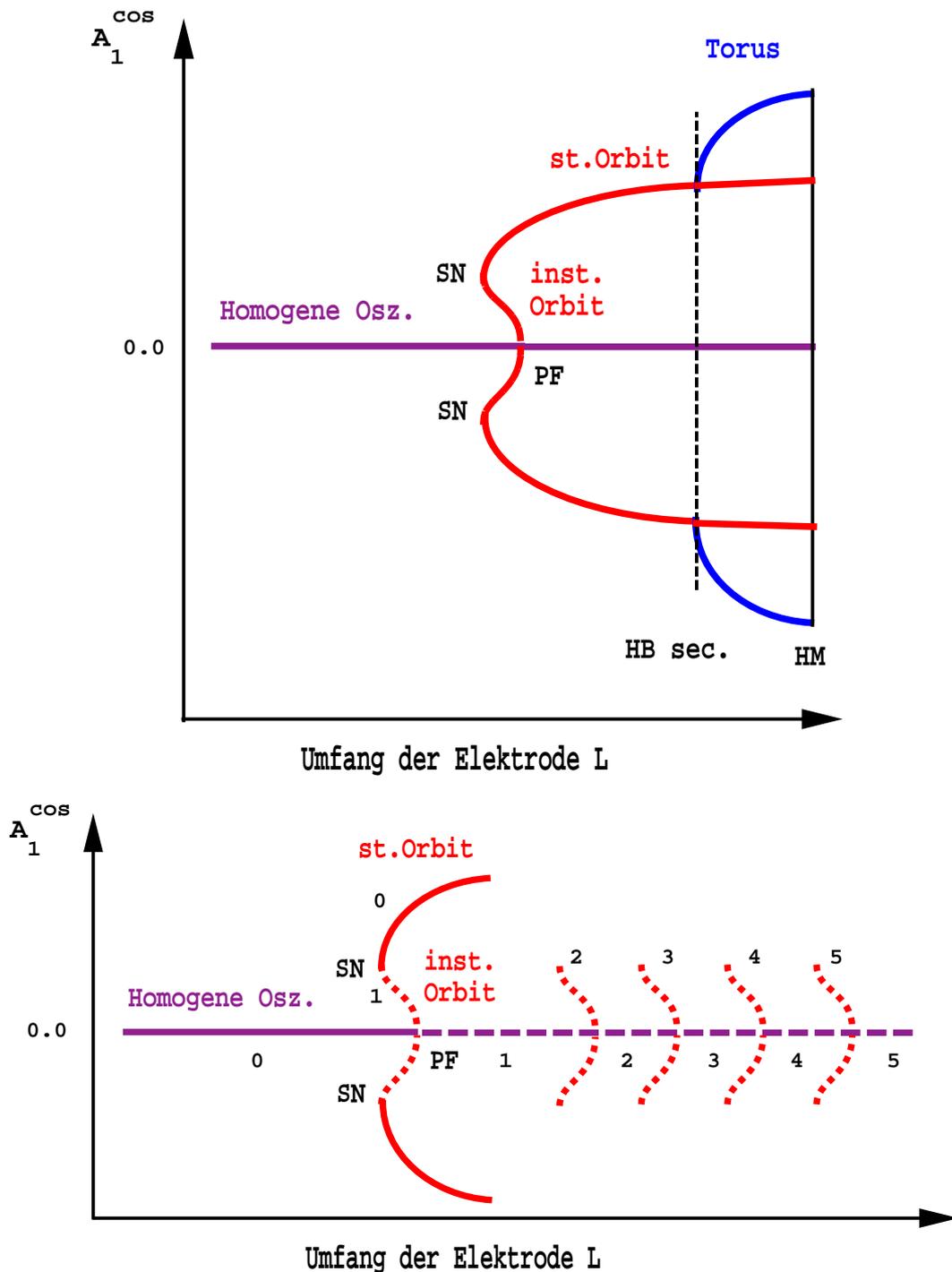


Abb. 7. 16 Schematisches Bifurkationsdiagramm der PF-Bifurkation des homogenen Grenzzyklus sowie der sekundären Bifurkationen des stabilisierten Grenzzyklus der Wellenzahl Eins (oben). Kaskade von subkritischen Pitchfork-Bifurkationen des homogenen Grenzzyklus (unten). Stabile Grenzmenngen werden durch durchgezogene und instabile durch gestrichelte Kurven dargestellt. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: sn bezeichnet eine Sattel-Knoten-Bifurkation, PF eine Pitchfork-Bifurkation, HB sek. eine sekundäre Hopf-Bifurkation und HM eine "homoclinic explosion". Die Zahlen bezeichnen die Anzahl der instabilen Richtungen.

Für $\sigma=2 \cdot 10^{-4}$ schließlich existieren zwei Tori der Wellenzahl Zwei, die durch sekundäre Hopf-Bifurkation der Grenzzyklen entstanden sind. Auch diese Tori sind verbunden. Bei $\sigma=10^{-4}$ ist die raum-zeitliche Dynamik chaotisch. Die Kaskade der Pitchfork-Bifurkationen des homogenen Grenzzyklus führt also nur bis zur Wellenzahl Zwei zu organisiertem Verhalten, darüber hinaus ist der Phasenraum durch die "homoclinic explosion" schon zu komplex geworden.

In Abb. 7. 16 (oben) ist ein schematisches Bifurkationsdiagramm gezeigt, welches die erste PF-Bifurkation des homogenen Grenzzyklus sowie die sekundären Bifurkationen des stabilisierten Grenzzyklus der Wellenzahl Eins darstellt. In Abb. 7. 16 (unten) ist die Kaskade der subkritischen Pitchfork-Bifurkationen des homogenen Grenzzyklus schematisch gezeichnet.

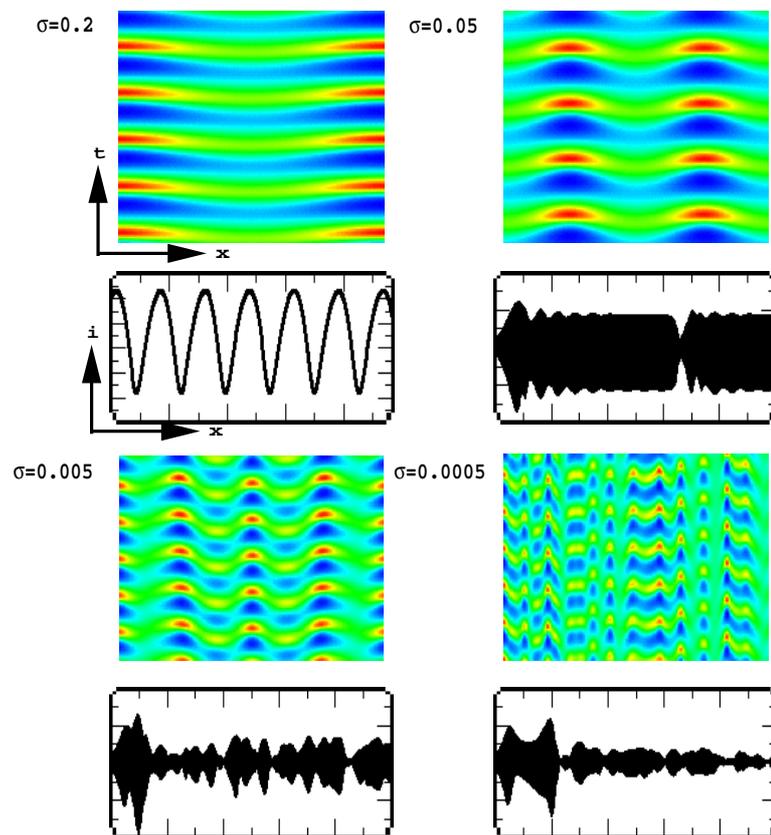


Abb. 7. 17 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für verschiedene Werte von σ bei $\beta=0.01$. Der Gesamtstrom ist darunter abgebildet. Von oben links nach unten rechts nimmt σ ab: $\sigma=0.2$, $\sigma=0.05$, $s=0.005$ und $\sigma=0.0005$. Alle Abbildungen sind mit dem gleichen homogenen Fixpunkt wie in Abb. 7. 14 gerechnet worden. Alle Bilder sind nach 49 000 Zeitschritten von $2 \cdot 10^{-3}$ gezeigt. Gestartet wurde die Rechnung auf dem Fixpunkt mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials.

Betrachtet man den Fall kleiner Reichweiten, so stellt man fest, daß die gleiche Bifurkationskaskade wie im Falle $\beta=10$ durchlaufen wird, wie in Abb. 7. 17 auszugsweise gezeigt ist.

Der wesentliche Unterschied der Kaskade bei $\beta=0.01$ und $\beta=10$ ist, daß sie bei $\beta=0.01$ bei viel größeren Werten der Stärke der Kopplung beginnt (siehe Abb. 7. 17). Schon für $\sigma=0.2$ existiert eine stehende Welle mit einem Knoten, und für $\sigma=0.005$ ist das Systemverhalten chaotisch. Dies ist um so bemerkenswerter als eine Integration im Modenraum zeigt, daß der homogene Grenzyklus gegen räumliche Störungen bis $\sigma=0.05$ stabil ist. Es ist nicht überraschend, daß σ viel kleiner sein muß, wenn β groß ist, damit die Kaskade in Gang kommt, da große β ebenfalls eine stärkere Kopplung anzeigen (siehe Kap. 6).

Der Destabilisierungsprozeß der homogenen Oszillation findet also sowohl für kleine als auch für große β statt, er ist mithin keine Eigenschaft der nicht-lokalen Kopplung und wird durch diese auch nicht qualitativ beeinträchtigt.

Eine solche Bifurkationskaskade ist in der komplexen Ginzburg-Landau-Gleichung (die ja RD-Systeme in der Nähe der Hopf-Bifurkation beschreibt) schon Anfang der achtziger Jahre von Kuramoto ansatzweise analysiert [25] und dann u.a. durch Luce weiter untersucht worden [93].

Um zu untersuchen, ob die Kaskade auch weit weg von der Hopf-Bifurkation existiert, sind in Abb. 7. 18 Simulationen bei festem U und verschiedenen σ_c (dies entspricht einem Schnitt durch die Hopf-Schleife bei festem U (siehe Abb. 4. 8)) für einen Wert von σ gezeigt, bei dem in der Nähe der Hopf-Bifurkation bei kleinem σ_c chaotisches Verhalten vorliegt. Bei der Betrachtung von Abb. 7. 18 fällt auf, daß das chaotische Verhalten auf die unmittelbare Nähe zur Hopf-Bifurkation bei kleinem σ_c beschränkt ist. Es existiert schon bei $\sigma_c=0.0157$ nicht mehr. An der anderen Seite der Schleife, also in der Nähe der Hopf-Bifurkation aber bei großem σ_c weist das System lediglich einen Grenzyklus der Wellenzahl Eins auf. Bemerkenswert ist auch, daß bei Entfernung von der Hopf-Bifurkation an der unteren Kante das System zunächst chaotischer wird, dann homogen, und bei noch größerer Entfernung erst wieder eine raum-zeitliche Struktur besitzt. Die Oszillationen an der oberen Kante der Hopf-Bifurkation sind auch sehr nahe noch an der Bifurkationslinie relaxationsartig. An der unteren Kante ist dies anders, dort sind die Oszillationen in einem

relativ großen Bereich von σ_c harmonisch. Es gibt immer einen Bereich in der Nähe der Hopf-Bifurkation, und sei er noch so klein, wo die Oszillation harmonisch ist, auch bei sehr unterschiedlichen Zeitskalen.

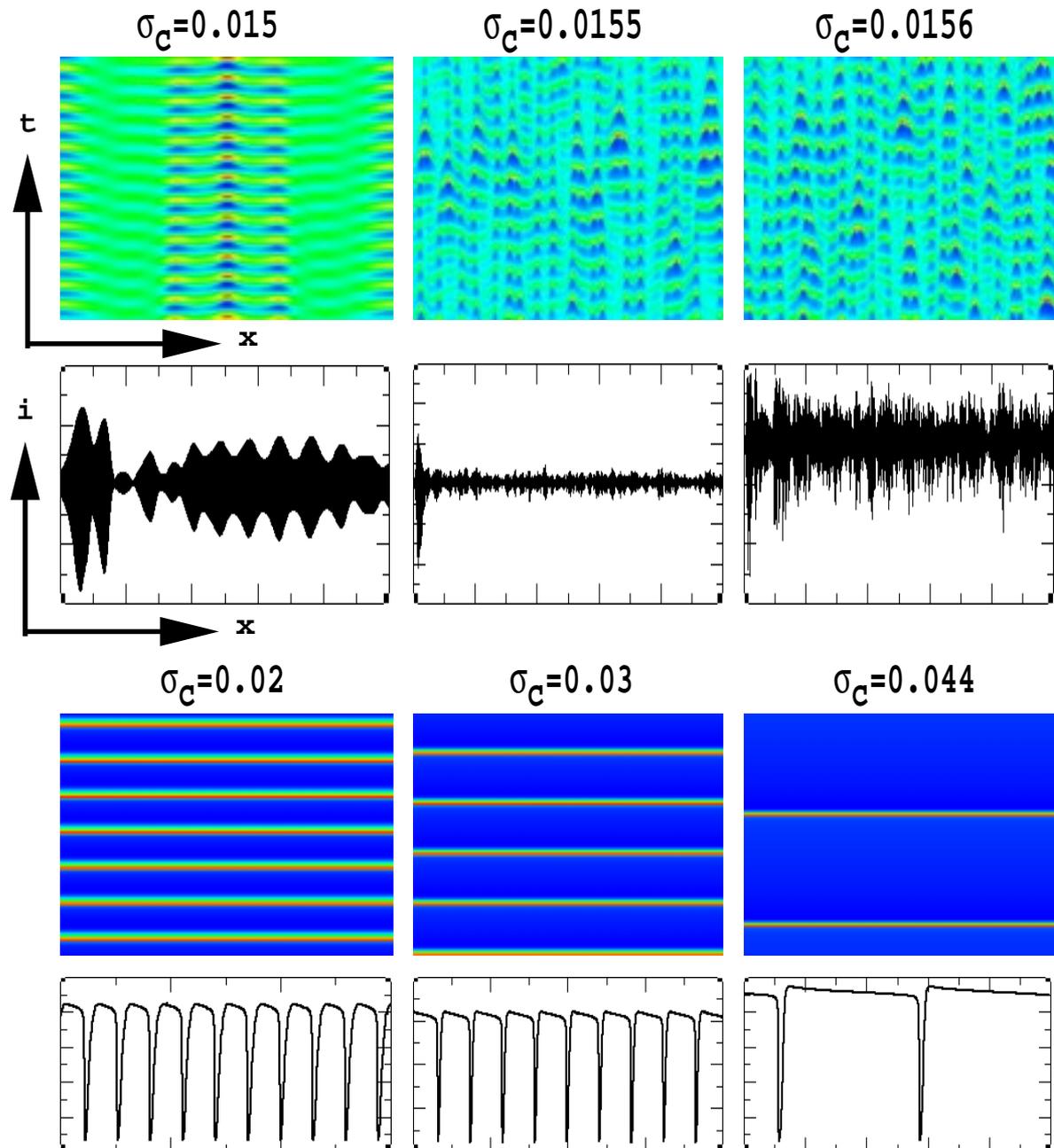


Abb. 7. 18 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für einen Schnitt durch die Hopf-Schleife bei $U=-247$ und verschiedenen σ_c . Der Gesamtstrom ist in verschiedenen Zeitausschnitten darunter abgebildet. Von oben links nach unten rechts nimmt σ_c zu: $\sigma_c=0.015$, $\sigma_c=0.0155$, $\sigma_c=0.0157$, $\sigma_c=0.0158$, $\sigma_c=0.02$ und $\sigma_c=0.044$. Alle Abbildungen sind mit $\sigma=10^{-4}$, $\epsilon'=3000$, $\beta=10$ gerechnet worden. Weiterhin sind alle Realraumbilder nach 49 000 Zeitschritten von $2 \cdot 10^{-3}$ gezeigt. Gestartet wurde die Rechnung auf dem Fixpunkt mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials.

Durch Rechnungen bei noch kleineren Werten der Stärke der Kopplung σ an der oberen Kante der Hopf-Bifurkation konnte ausgeschlossen werden, daß es dort ebenfalls zu einer Kaskade von Bifurkationen ins raum-zeitliche Chaos kommen kann, die lediglich bei kleineren σ -Werten existiert. Weiterhin wurden Simulationen entlang der Hopf-Schleife bei verschiedenen Werten von U und σ_c durchgeführt, die zeigen, daß die oben beschriebene Bifurkationskaskade nur in einem sehr kleinen Gebiet in der Hopf-Schleife vorkommt. Dieser Bereich ist in Abb. 7. 19 schematisch eingezeichnet.

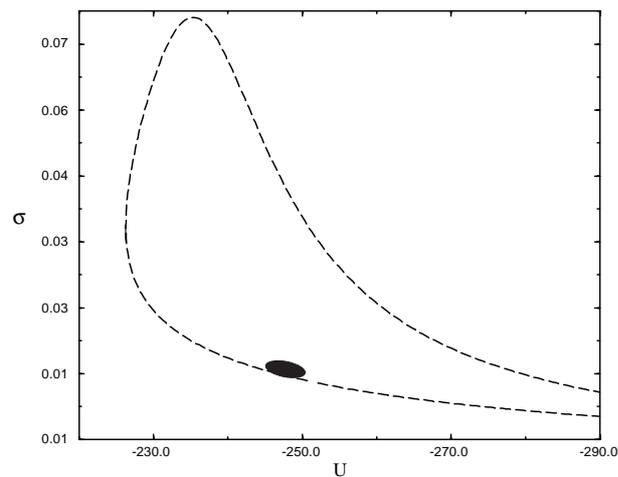


Abb. 7. 19 Existenzbereich der Kaskade zu raum-zeitlichem Chaos in Zwei-Parameter-Kontinuation eingezeichnet.

An den Stellen im Parameterraum, der von U und σ_c aufgespannt wird, die nicht im “Kaskaden”-Bereich liegen, der in Abb. 7. 19 eingezeichnet ist, existiert bei noch so kleinem σ lediglich eine Welle mit n Knoten. In Abb. 7. 20 wird gezeigt, wie die raum-zeitliche Dynamik an der oberen Kante der Hopf-Schleife bei $U=-247$ für verschiedene Anfangsbedingungen aussieht.

Für alle Anfangsbedingungen, die in Abb. 7. 20 verwendet wurden, existiert eine raum-zeitliche Struktur, die die homogene Oszillation überlagert (siehe Abb. 7. 20). Es sind stehende Wellen mit jeweils einem, zwei, drei und vier Knoten. Die Amplitude der Wellen nimmt mit zunehmender Wellenzahl ab. Mit der Anfangsbedingung einer Auslenkung in der fünften und in allen höheren Moden ist die Oszillation homogen. Anhand der in Abb. 7. 20 dargestellten Simulationen kann geschlossen werden, daß die Kaskade der Pitchfork-Bifurkationen des homogenen Grenzzyklus außerhalb des in Abb. 7. 19 eingekreisten Bereiches zu stabilen Grenzzyklen mit Wellenzahlen bis zu 4 Knoten (bei diesen

Parameterwerten) führt. Die sekundären Bifurkationen der stabilen Grenzzyklen, welche erst zu einem hochkomplexen und schließlich zu einem chaotischen Verhalten führen, sind alle unterbunden.

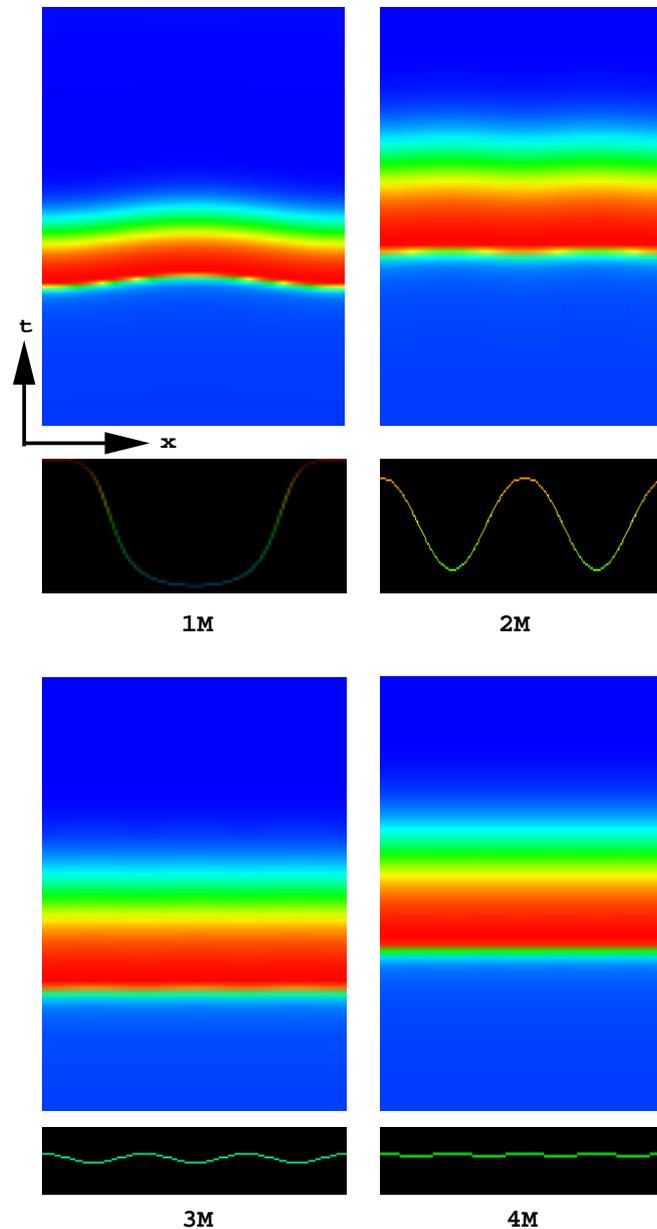


Abb. 7. 20 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für $U = -247$ und $\sigma_c = 0.044$. Von links nach rechts wurde die Anfangsbedingung variiert. Bei allen Simulationen wurde der homogene Fixpunkt plus eine Auslenkung in der ersten, zweiten, dritten und schließlich vierten Mode des Doppelschichtpotentials als Startwert genommen. Alle Abbildungen sind mit $\sigma = 10^{-4}$, $\epsilon' = 3000$, $\beta = 10$ und $D_c = 10^{-5}$ gerechnet worden. Weiterhin sind alle Bilder nach 24 000 Zeitschritten von $2 \cdot 10^{-3}$ gezeigt.

Auch im oszillatorischen Bereich mit drei Fixpunkten sind lediglich die Pitchfork-Bifurkationen des homogenen Grenzzyklus zu verzeichnen, alle sekundären Bifurkationen sind nicht möglich, wie die in Abb. 7. 21 gezeigte Simulation exemplarisch verdeutlicht.

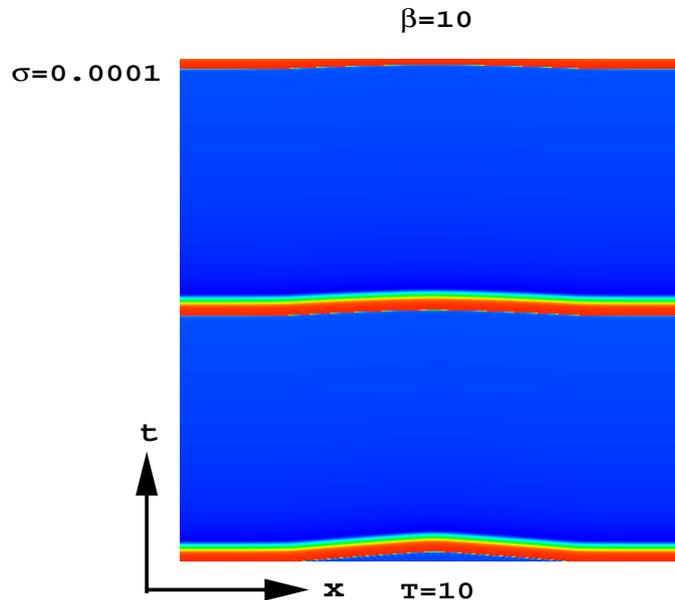


Abb. 7. 21 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit im oszillatorischen Bereich mit drei Fixpunkten. Der Gesamtstrom ist darunter abgebildet. Die Parameter lauten: $\sigma=10^{-4}$, $\beta=10$, $\epsilon'=3000$, $U=-300$, $\sigma_c=0.0125$, $D_c=10^{-5}$ und $\gamma=0$.

Die Simulation aus Abb. 7. 21 ist typisch für den Bereich mit drei Fixpunkten: Die Oszillation hat stark relaxationsartigen Charakter. Es wurde durch eine sehr lange Rechnung überprüft, daß die räumliche Struktur stabil ist. Auch für sehr kleine Werte von σ und selbst im diffusiven Limit ist für den oszillatorischen Bereich mit drei Fixpunkten lediglich die sekundäre Hopf-Bifurkation des homogenen Grenzzyklus zu einer stehenden Welle mit n Knoten zu verzeichnen. Alle weiteren Bifurkationen der Kaskade wurden nicht erhalten.

Im Peroxodisulfatsystem wurde bis dato im Oszillatorischen lediglich eine Welle mit einem Knoten, ähnlich der in Abb. 7. 21 gezeigten Simulation, beobachtet (siehe Abb. 7. 22).

Bei der Messung aus Abb. 7. 22 ist die Oszillation relaxationsartig, wie am Gesamtstrom zu sehen ist. Man kann deutlich die Welle von rechts unten aus starten und über die Elektrode laufen sehen.

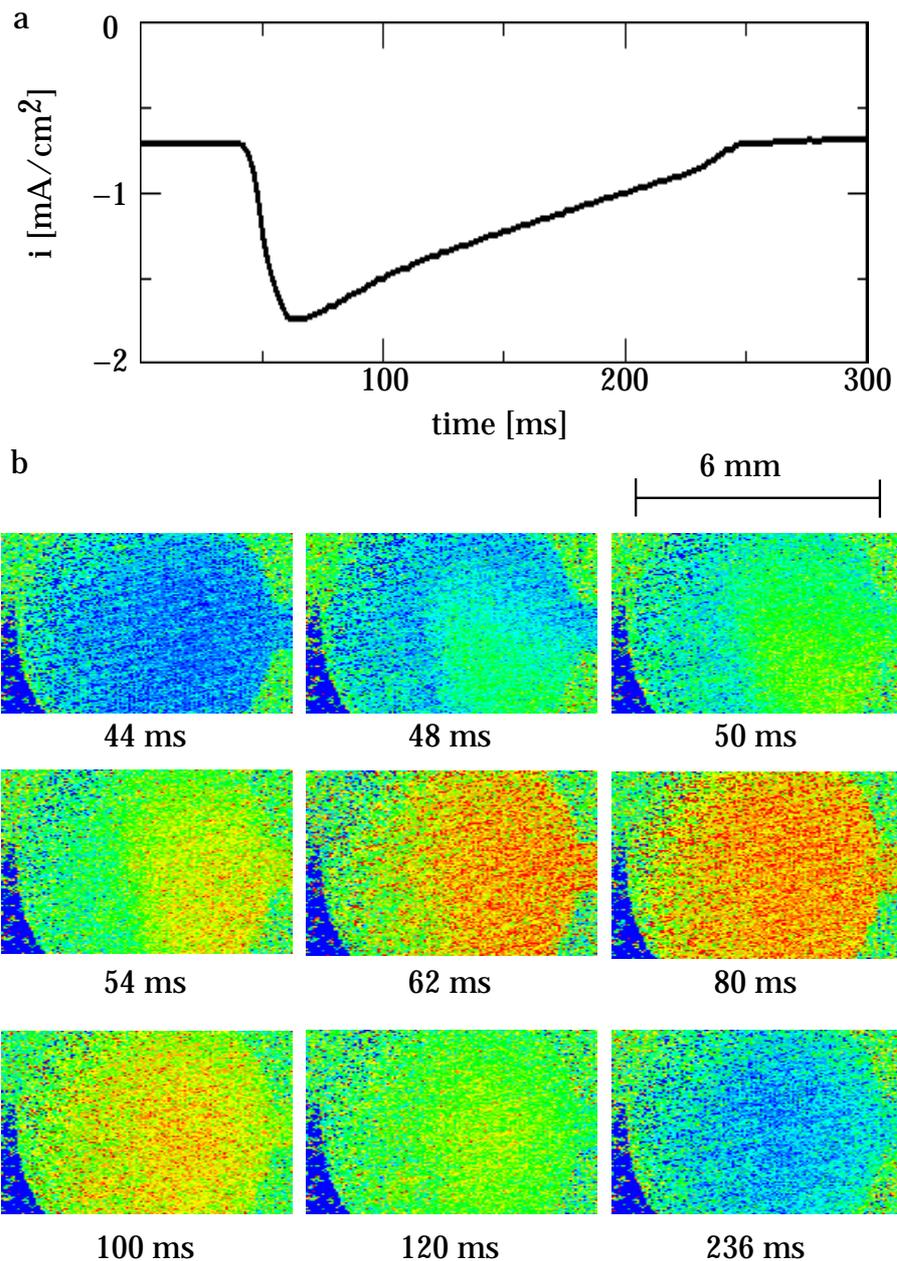


Abb. 7. 22 (a) Gesamtstrom und (b) Abbildung der Arbeitselektrode mit dem Oberflächeplasmonenmikroskop in Falschfarbendarstellung für das Peroxodisulfatsystem im oszillatorischen Bereich nach [140].

In einigen elektrochemischen Systemen wurde raum-zeitlich aperiodisches Verhalten gefunden. Ein Beispiel ist während der Oxidation von Kobalt in Phosphorsäure an einer ringförmigen Elektrode im oszillatorischen Bereich in Abb. 7. 22 gezeigt.

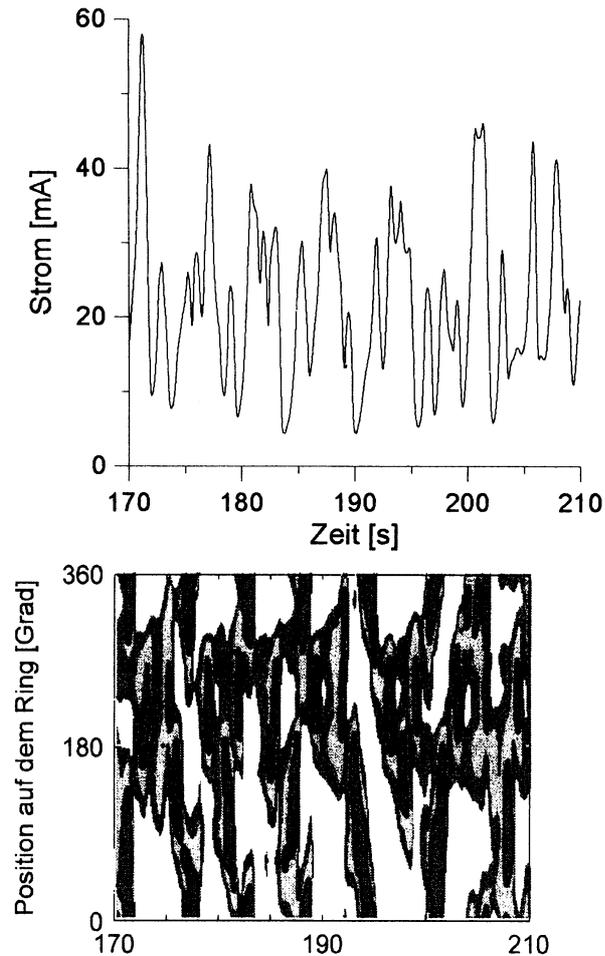


Abb. 7. 23 Gesamtstrom über die Zeit (oben) sowie Äquipotentiallinien über die Position entlang der Elektrode und die Zeit (unten) bei der Oxidation von Kobalt im oszillatorischen Bereich nach [142].

Ein weiteres Beispiel ist das raum-zeitlich chaotische Verhalten, welches an 29 zu einem Ring geformten Elektroden bei der Auflösung von Eisen auftritt [143].

7.3 HNDR-System: Zwei-Variablen-Modell

In diesem Abschnitt wird das in Kap. 4 bereits eingeführte Zwei-Variablen-Modell mit zwei potentialabhängigen Prozessen räumlich erweitert.

7.3.1 Modell

Durch die räumliche Erweiterung nach dem Muster des vorigen Abschnitts der gewöhnlichen Differentialgleichungen (4. 42) und (4. 43) erhält man:

$$C_{DL} \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}) \cdot (1-\theta) - \sigma \cdot \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=-w}, \quad (7.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial t} = & k_{ad} \cdot \bar{c}_a \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot nF}{RT} \cdot (\phi_{DL} - E)\right] \\ & - k_d \cdot \theta \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot nF}{RT} \cdot (\phi_{DL} - E)\right] + D_a \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Dabei ist θ die Bedeckung der adsorbierenden Spezies. Der Reaktionsstrom $k(\phi_{DL})$ wurde mit den Parametern $b_0=6.666 \cdot 10^{-5}$; $b_1 = 105$ und $b_2 = 3000$ angefitet.

Dimensionslos mit

$$\frac{\alpha \cdot nF}{RT} \cdot \phi \rightarrow \phi \quad (7.40)$$

$$\text{und } \frac{(2\pi)^2 \cdot D_a}{L^2} \cdot t \rightarrow t, \quad (7.41)$$

lautet das raum-zeitliche Gleichungssystem:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -k(\phi_{DL}) \cdot (1-\theta) + \sigma_c \cdot (U - \phi_{DL}) + \tilde{\gamma} \cdot (U - \langle \phi_{DL} \rangle) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=-1} + \phi|_{z=-1} \right), \quad (7.42)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu \cdot \{(1-\theta) \cdot \exp[(\phi_{DL} - E)] - p \cdot \theta \cdot \exp[-(\phi_{DL} - E)]\} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (7.43)$$

mit $\alpha=0.5$.

$$\text{Hierbei ist } \varepsilon = \frac{(2\pi)^2 \cdot C_{DL} \cdot RT}{L \cdot \alpha \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c}}, \quad (7.44)$$

$$\mu = \frac{L^2 \cdot k_{ad} \cdot \bar{c}_a}{(2\pi)^2 \cdot D_a}, \quad (7.45)$$

$$p = \frac{k_d}{k_{ad} \cdot \bar{c}_a}, \quad (7.46)$$

$$\frac{RT \cdot L}{\alpha \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c} \cdot D_a \cdot w} \cdot \sigma_c \rightarrow \sigma_c, \quad (7.47)$$

$$\frac{RT}{\alpha \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c}} \cdot \frac{2\pi \cdot \sigma}{D_a} \rightarrow \sigma, \quad (7.48)$$

$$\text{und } \frac{L}{(2\pi)^2 \cdot D_a} \cdot k(\phi_{DL}) \rightarrow k(\phi_{DL}). \quad (7.49)$$

Das Gleichungssystem (7.42)-(7.43) hat also folgende Struktur:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = f(\phi_{DL}, \theta) + \tilde{\gamma} \cdot \langle \phi_{DL} \rangle - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=-1} + \phi|_{z=-1} \right), \quad (7.50)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu \cdot g(\phi_{DL}, \theta) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (7.51)$$

wobei

$$f(\phi_{DL}, \theta) = -k(\phi_{DL}) \cdot (1 - \theta) + \sigma_c \cdot (U - \phi_{DL}) - \tilde{\gamma} \cdot U, \quad (7.52)$$

$$\text{und } g(\phi_{DL}, \theta) = (1 - \theta) \cdot \exp[(\phi_{DL} - E)] - p \cdot \theta \cdot \exp[-(\phi_{DL} - E)]. \quad (7.53)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit k_r der Reaktion, die Adsorptionskonstante k_{ad} sowie die Desorptionskonstante k_d in vielen Fällen unbekannt oder unsicher sind, ist es nicht möglich hier genaue Werte für die dimensionslosen Parameter zu ermitteln. Allerdings unterschieden sich diese Größen auch von System zu System stark, so daß die verschiedensten Größenordnungen für die dimensionslosen Parameter möglich sind.

7.3.2 Homogene Dynamik

Die homogene Dynamik des Modells (7.42)-(7.43) ist schon in Kap.4 teilweise erläutert worden. Hier werden noch einige systematische Betrachtungen angeschlossen.

Die Parameterabhängigkeit der Nullklinen (4.52)-(4.53) ist in Abb. 7.24 gezeigt.

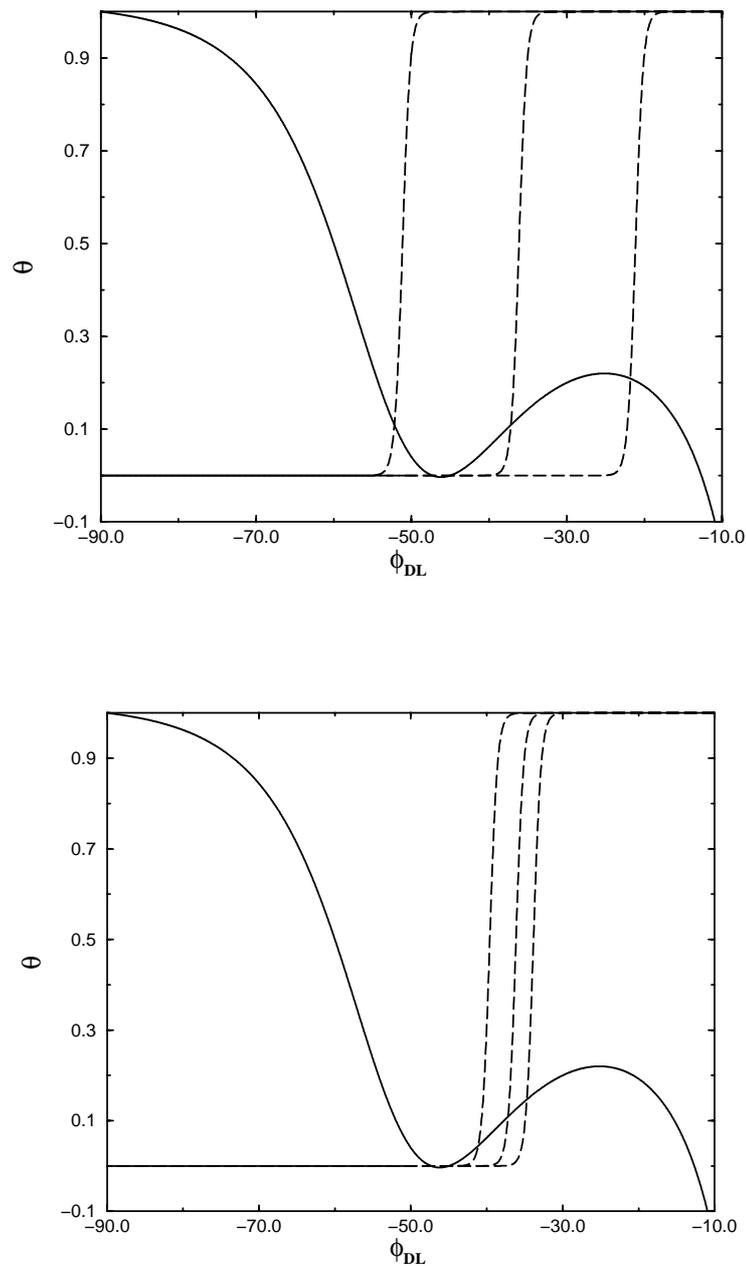


Abb. 7. 24 (a) Potentialnullcline (durchgezogene Kurven) und Bedeckungsnulcline (gestrichelte Kurven): Für verschiedene Werte von E (oben). Dabei ist von links nach rechts $E = -50$, $E = -35$ und $E = -20$. Weiterhin ist $p = 0.1$, $U = -90$, $\sigma_c = 0.02$. Für verschiedene Werte von p (unten). Hier ist von links nach rechts $p = 10^{-4}$, $p = 0.1$ und $p = 10$. Dabei ist $E = -35$, $U = -90$ und $\sigma_c = 0.02$.

Die Parameter p und E verschieben die Bedeckungsnulcline lediglich entlang der Doppelschichtpotentialachse, verändern die Kurve aber nicht qualitativ (siehe Abb. 7. 24 (a, oben) und (a, unten)).

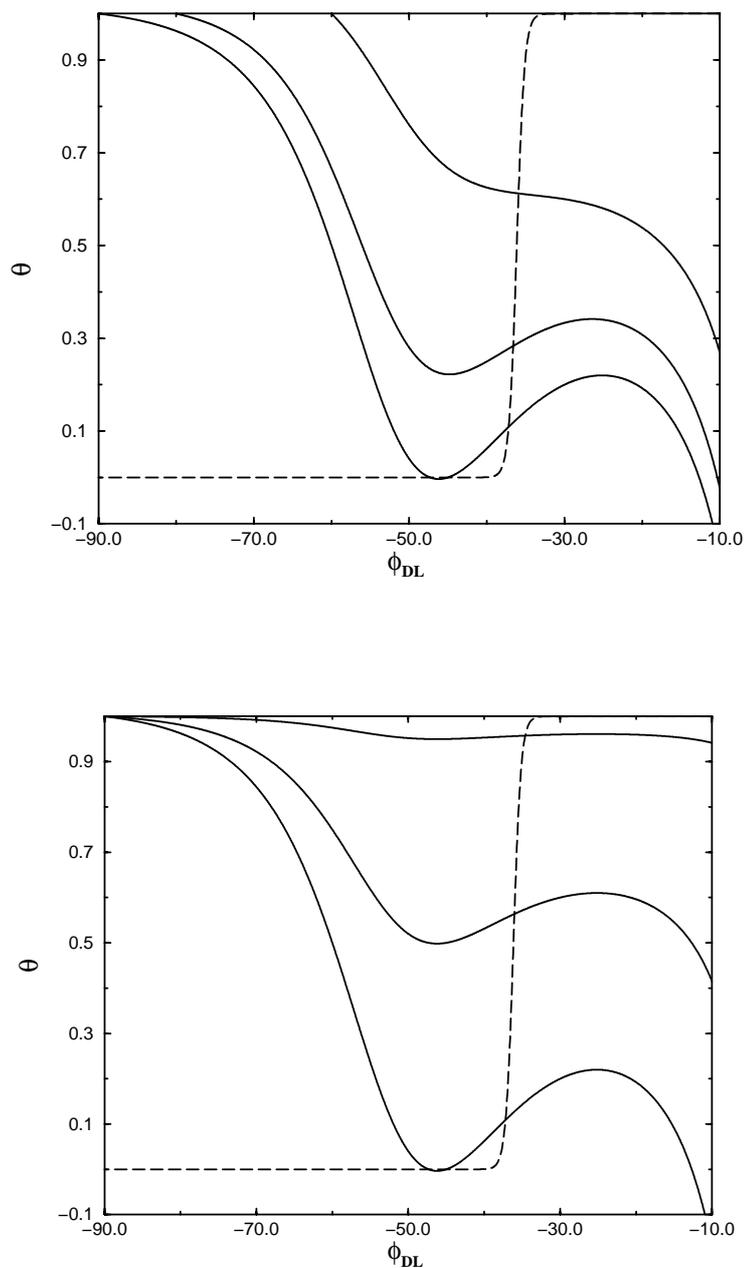


Abb. 7. 24 (b) Potentialnullkline (durchgezogene Kurven) und Bedeckungnullkline (gestrichelte Kurven): Für verschiedene Werte von U (oben). Dabei ist von unten nach oben $U = -90$, $U = -80$ und $U = -60$. Weiterhin ist $E = -35$, $p = 0.1$ und $\sigma_c = 0.02$. Für verschiedene Werte von σ_c (unten). Dabei ist von unten nach oben $\sigma_c = 0.02$, $\sigma_c = 0.01$ und $\sigma_c = 0.001$. Weiterhin ist $E = -35$, $p = 0.1$ und $U = -90$.

U und σ wirken hingegen auf die Potentialnullkline qualitativ verändernd: Mit wachsendem U (in absoluten Größen) und mit wachsendem σ wird der autokatalytische Ast ausgeprägter

(siehe Abb. 7. 24 (b oben und unten)). Die Isotherme ändert sich generell in einem sehr kleinen Potentialbereich, etwa 20 mal schmäler als die Potentialnullkline.

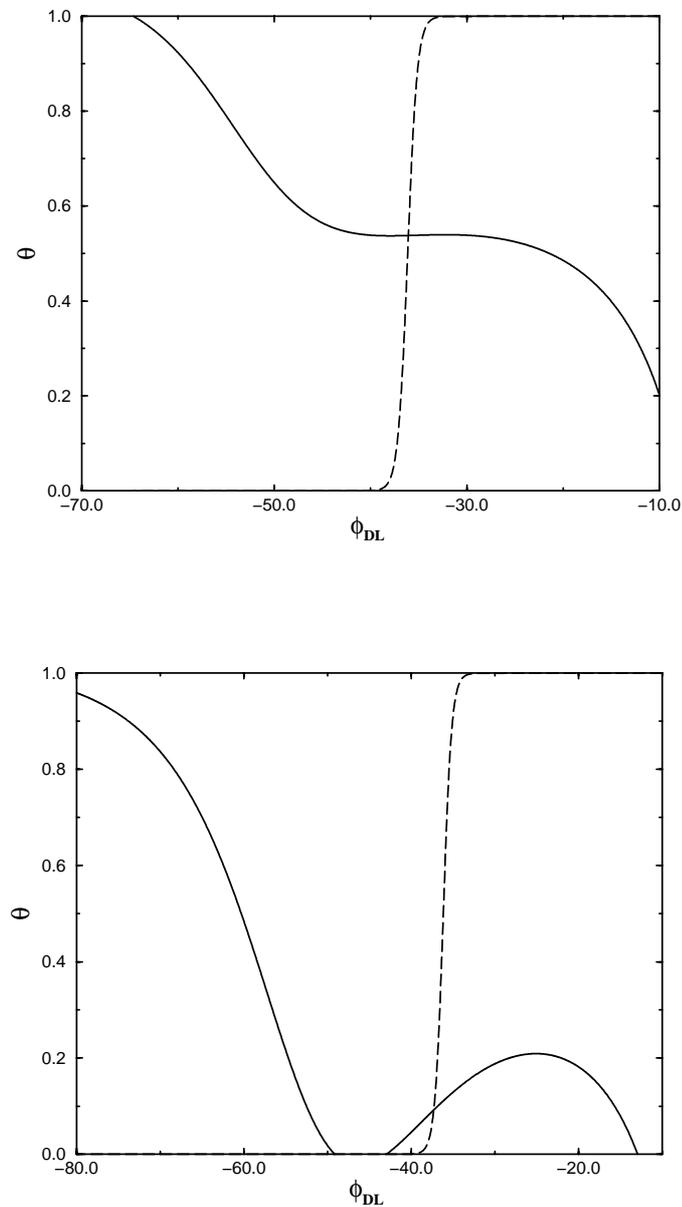


Abb. 7. 25 Potentialnullkline (durchgezogene Kurve) und Bedeckungsnulklie (gestrichelte Kurve), wie sie bei geeigneter Zeitskala in der Nähe der Hopf- (oben) und in der Nähe der Saddle-Loop-Bifurkation (unten) verlaufen. Die Parameterwerte sind: $U=-64.6$ (a) und $U=-90.9$ (b), $\sigma=0.02$, $E=-35$, $p=0.1$ und $\gamma=0$.

In der Nähe der Hopf-Bifurkation haben die Nullklinien maximal unterschiedliche Steigungen, wohingegen sie in der Nähe der Saddle-Loop-Bifurkation ähnliche Steigungen haben (siehe Abb. 7.25). Damit ist klar, daß die Nullklinien wesentlich verschieden sind von

denen im System mit nur einem potentialabhängigen Prozeß. Erstens haben die Nullklinen untereinander aufgrund der unterschiedlichen Nichtlinearität eine unterschiedliche Form. Deshalb können sie auch unabhängig voneinander variiert werden. Zweitens kann die Bedeckungsnullkline nur entlang der Potentialachse verschoben werden, ihre Form liegt fest.

Wie schon in Kap. 4 erläutert wurde, ist eine Besonderheit dieses Systems die sich über einen weiten Bereich erstreckende Saddle-Loop-Bifurkation. Das System weist also bei geeigneter Zeitskala (also schnellem Potential) eine Hopf- und eine Saddle-Loop-Bifurkation auf. Die Nullklinen in der Nähe dieser Bifurkationen sind in Abb. 7. 25 dargestellt.

In der Nähe der Hopf-Bifurkation sind die Steigungen der Potential- und der Bedeckungsnullkline im Fixpunkt maximal unterschiedlich (siehe Abb. 7. 25 (unten)). In der Nähe der Saddle-Loop sind die Steigungen hingegen ähnlicher. Weiterhin koexistiert in diesem Fall ein Grenzyklus mit einem Sattel und einem stabilen Fixpunkt.

7.3.3 Modengleichungen

Die Bedeckung wird in einer Fourier-Reihe entwickelt:

$$\theta(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{\theta}(t) \cdot \cos[n \cdot x] + b_n^{\theta} \cdot \sin[n \cdot x]. \quad (7. 54)$$

Das Doppelschichtpotential sowie das Potential im Elektrolyten werden ebenfalls in Fourier-Reihen entwickelt (siehe (6. 13) und (6. 27)). Mit (6. 49) und (6. 50) werden die Moden des Potentials im Elektrolyten durch die Doppelschichtpotentialmoden ausgedrückt.

Setzt man die Moden in die partiellen Differentialgleichungen (7. 42) und (7. 43) ein, so erhält man die zeitliche Dynamik der Doppelschichtpotentialmoden:

$$\varepsilon \cdot \frac{da_0^{\phi_{DL}}}{dt} = -P_0 \left\{ a_1^{\phi_{DL}}, b_1^{\phi_{DL}}, a_1^{\theta}, b_1^{\theta} \right\} + \sigma_c \cdot (U - a_0^{\phi_{DL}}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma + 1} \cdot (a_0^{\phi_{DL}} - U), \quad (7. 55)$$

$$\varepsilon \cdot \frac{da_n^{\phi_{DL}}}{dt} = -P_n \left\{ a_1^{\phi_{DL}}, b_1^{\phi_{DL}}, a_1^{\theta}, b_1^{\theta} \right\} + \sigma_c \cdot a_n^{\phi_{DL}} - \sigma \cdot \left(n \cdot \coth[n \cdot \beta] - \frac{1}{\beta} \right) \cdot a_n^{\phi_{DL}}, \quad (7. 56)$$

sowie der Bedeckungsmoden

$$\frac{da_0^\theta}{dt} = P_0' \{a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}, a_i^\theta, b_i^\theta\}, \quad (7.57)$$

$$\frac{da_n^\theta}{dt} = P_n' \{a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}, a_i^\theta, b_i^\theta\} - n^2 \cdot a_n^\theta, \quad (7.58)$$

wobei P_i die Projektion des lokalen Teil der Gl. (7.42) und P_i' die Projektion des lokalen Teils der Gl. (7.43) auf den Modenraum darstellt.

7.3.4 Räumliche Bifurkationen

Um zu diskutieren, ob und wenn ja für welche Parameter stationäre Strukturen im HNDR-System möglich sind, wird im folgenden die Parameterabhängigkeit der Turing-Bifurkation analysiert. Die in Betracht zu ziehende Dispersionsrelation unterscheidet sich nicht strukturell von der Dispersionsrelation für das NDR-Modell (siehe Abschnitt 7.2.4). Es gilt also (7.31) und (7.32), allerdings sind die Ableitungen der lokalen Terme nun gegeben durch die lokalen Terme der Gl. (7.42) und (7.43). Weiterhin ist D_c durch 1 zu ersetzen. Das Polynom, dessen Vorzeichen über die Existenz der Turing-Bifurkation entscheidet, lautet im hiesigen Fall:

$$h(n) = \varepsilon' \left\{ \sigma \cdot n^2 \cdot k_{el}(n) - \left(\mu \cdot g_\theta \cdot \sigma \cdot k_{el}(n) + f_{\phi_{DL}} \cdot n^2 \right) + \mu \cdot \text{Det}(J^{\text{hom}}) \right\}. \quad (7.59)$$

Betrachten wir wieder $h(n)$ im langreichweitigen Limit. Wie im Fall des NDR-Systems auch ist $h_{II}(n)$ ein Polynom dritten Grades in n . Die Bedingungen, unter denen $h_{II}(n)$ negativ werden kann, sind denen aus Abschnitt 7.14 analog.

Die erste Turing-Bedingung lautet:

$$\frac{1}{\sigma} > - \frac{\mu \cdot g_\theta}{f_{\phi_{DL}}} \cdot \frac{1}{n}. \quad (7.60)$$

Betrachten wir nun die Frage der Existenz der Extrema von $h_{II}(n)$ und ihrer Vorzeichen. Die Ableitung von $h_{II}(n)$ nach n ist

$$\frac{dh_{II}(n)}{dn} = \varepsilon' \left\{ 3\sigma \cdot n^2 - \left(\mu \cdot g_\theta \cdot \sigma + 2f_{\phi_{DL}} \cdot n \right) \right\}. \quad (7.61)$$

$dh_{II}(n)/dn=0$ läßt zwei Lösungen zu

$$n_{c,1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{2f_{\phi_{DL}}}{3\sigma} \pm \sqrt{\left(\frac{2f_{\phi_{DL}}}{3\sigma}\right)^2 + \frac{4\mu \cdot g_{\theta}}{3}} \right\}. \quad (7. 62)$$

Der Ausdruck unter der Wurzel ist unter der Bedingung positiv, daß

$$\frac{1}{\sigma} > \frac{\sqrt{-3\mu \cdot g_{\theta}}}{f_{\phi_{DL}}}. \quad (7. 63)$$

Für große Werte der Geschwindigkeitskonstante k_r (also kleinem σ) und kleine Werte von k_{ad}/D_a (also kleinem μ) ist (7. 63) erfüllbar. Dann hat $h_{II}(n)$ zwei Extrema. Da $d^2h_{II}(n_1)/dn^2 > 0$ und $d^2h_{II}(n_2)/dn^2 < 0$, ist das Minimum von $h_{II}(n)$ bei n_1 und das Maximum bei n_2 . Damit ist $h_{II}(n)$ für große Wellenzahlen immer positiv, mithin die Eigenwerte immer negativ. Die Turing-Bifurkation wird also nur dann stattfinden können, wenn das Minimum von $h_{II}(n)$ negativ wird. Die Bedingungen dafür, daß das Minimum von $h_{II}(n)$ negativ ist, sind nicht einfach analytisch explizierbar. Im folgenden wird deshalb durch Parameter-Kontinuationen der Turing-Bifurkation deren Existenzbereich diskutiert.

Im Prinzip sind Turing-Strukturen in diesem Modell also leichter zu erhalten als im Modell für Systeme mit einem potentialabhängigen Prozeß, da es hier zwei unabhängig voneinander zu variierende Parameter für die Stärke der lokalen Terme gibt: ε' und μ .

Anhand der in Abb. 7. 26 gezeigten Dispersionskurven für verschiedene Werte von σ wird zunächst klar, daß die σ -Abhängigkeit der Turing-Bifurkation komplexer ist, als die Abhängigkeit von dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei RD-Systemen (siehe Abb. 2. 6).

Die gesamte Bifurkationskurve wird mit zunehmendem σ nach oben verschoben, auch die homogene Mode, nicht nur die Turing-Struktur. Bei großem σ verschwindet die Turing-Struktur aber auch für kleine σ (siehe Abb. 7. 26). Letzteres ist erstmal überraschend, da eine geringe Kopplungsstärke des Aktivators die Turing-Bifurkation begünstigen sollte.

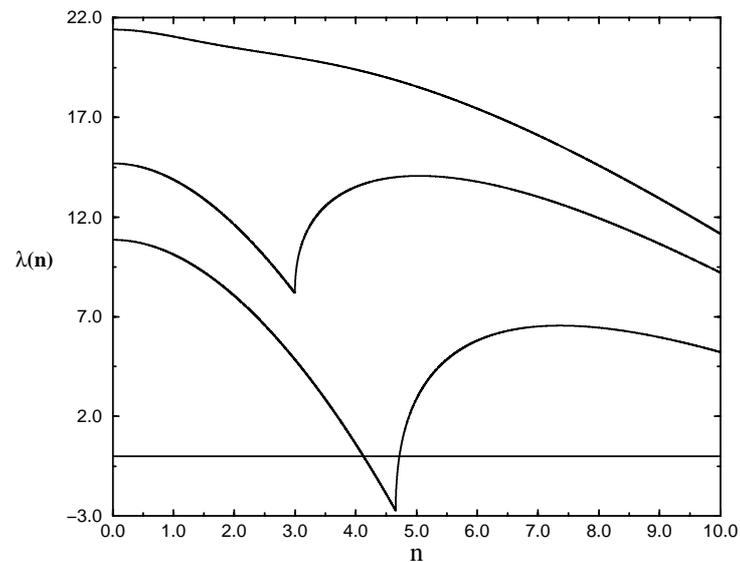


Abb. 7. 26 Dispersionsrelationen für verschiedene Werte von σ . Von unten nach oben ist $\sigma=0.001$, $\sigma=0.0015$ und $\sigma=0.002$. Weiterhin ist $U=-500$, $\epsilon'=1000$, $\beta=1$, $E=-35$, $p=0.1$ und $\gamma=0$.

Um diese Parameterabhängigkeit besser zu verstehen, ist es notwendig zu untersuchen, wann stationäre Strukturen als Funktion von σ , β und U möglich sind. Es ist sinnvoll Zwei-Parameter-Kontinuationen der Turing-Bifurkation vorzunehmen.

Abb. 7. 27 (oben) und (mitte) zeigt, daß die Turing-Bifurkation bei $U=-200$ und $\sigma=1.368 \cdot 10^{-2}$ einsetzt und dann entlang abnehmendem U und abnehmendem σ verläuft. Wie Abb. 7. 27 (unten) dokumentiert, nimmt die kritische Wellenzahl mit zunehmendem Potential (in absoluten Größen) zu, also auch mit abnehmendem σ zu.

Oberhalb der Turing-Kurve hat eine Bandbreite von Wellenzahlen ungleich Null um die kritische Wellenzahl herum positive Eigenwerte, der "Turing-Parabel" ist positiv, unterhalb der Kurve ist die "Turing-Parabel" negativ. Ob sich stationäre Muster herausbilden können, hängt dann noch von dem weiteren Verlauf der Dispersionskurve ab. Haben die homogene Mode sowie eventuell einige der kleinen Wellenzahlen ab Eins auch positive Eigenwerte, so wird die raum-zeitliche Dynamik durch all diese instabilen Moden bestimmt.

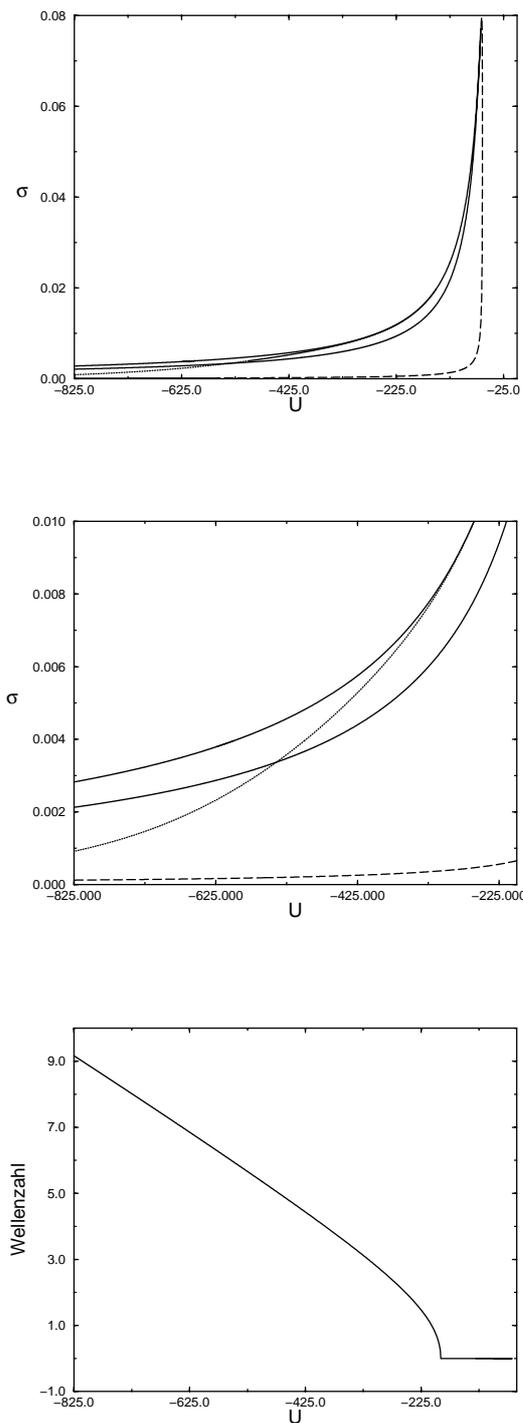


Abb. 7. 27 Zwei-Parameter-Kontinuation über U und σ der Turing-Bifurkation (punktierte Kurve) der Hopf-Bifurkation (gestrichelte Kurve) sowie der Sattel-Knoten-Bifurkation (durchgezogene Kurve). Oben ist das gesamte Bifurkationsdiagramm gezeigt, in der Mitte ein Ausschnitt in der Nähe der Turing-Bifurkation. Unten ist die kritische Wellenzahl entlang der Turing-Bifurkationskurve gezeigt. Die weiteren Parameter lauten: $\beta=1.981$, $\epsilon'=1000$, $\mu=1$, $E=-35$, $p=0.1$, $\gamma=0$.

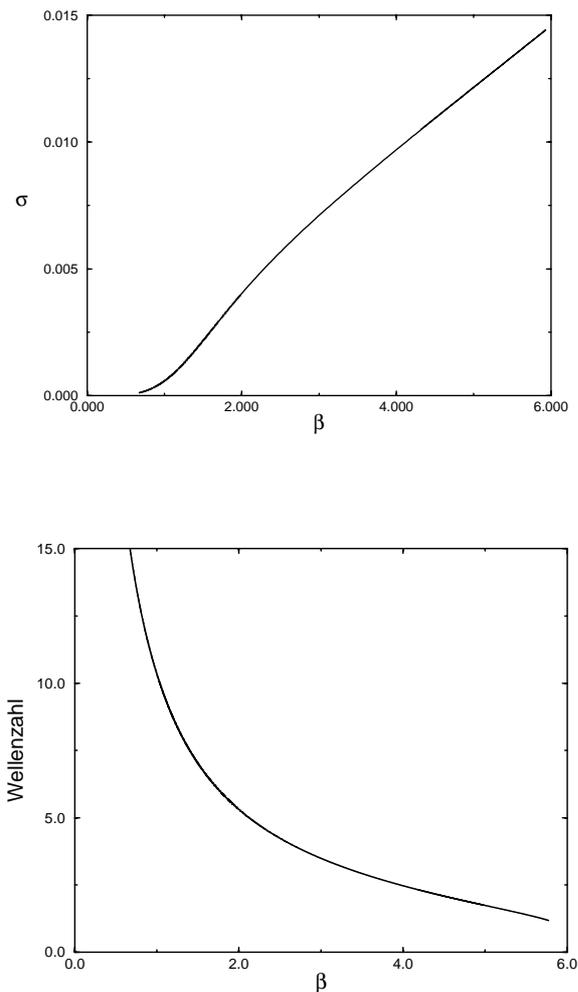


Abb. 7. 28 Zwei-Parameter-Kontinuation über β und σ der Turing-Bifurkation (oben). Kritische Wellenzahl der stationären Struktur entlang der Turing-Bifurkationskurve (unten). Die weiteren Parameter lauten: $U=-500$, $\varepsilon'=1000$, $\mu=1$, $E=-35$, $p=0.1$, $\gamma=0$.

Der Effekt, daß die Turing-Bifurkation erst von bestimmten Werten von σ (bei festem β) an existiert und für zunehmendes U dieser kritische Wert von σ abnimmt, ist auf die Besonderheit der Parameterabhängigkeiten der lokalen Dynamik des Doppelschichtpotentials zurückzuführen. Denn σ ist die Stärke der Kopplung, geht aber auch in die lokale Dynamik ein. In Kap. 2 war erläutert worden, daß Turing-Strukturen sich bei kleiner Aktivatorkopplung herausbilden können, also in unserem Fall bei kleinen Werten von σ . Gleichzeitig wird aber der autokatalytische Bereich mit abnehmendem σ kleiner und mit zunehmendem U größer. Man braucht ein immer größeres U um bei kleinen σ noch einen Fixpunkt auf dem autokatalytischen Ast zu erhalten. Wie in Kap. 2 erklärt wurde, ist dies aber eine notwendige Bedingung für die Turing-Bifurkation. Die

Wellenzahlabhängigkeit von σ ist demgegenüber erwartungsgemäß: Auch in RD-Systemen nimmt die kritische Wellenzahl mit zunehmender Stärke der Aktivatorkopplung ab (siehe Abb. 2. 6).

In Abb. 7. 28 ist die Abhängigkeit der Turing-Bifurkation von σ und β abgebildet.

Die Turing-Bifurkationskurve verläuft fast linear in β und σ (siehe Abb. 7. 28 (oben)). Dies ist natürlich darauf zurückzuführen, daß die homogene Dynamik eine lineare Funktion von σ/β ist. Die Wellenzahl der Muster nimmt aber mit zunehmendem β (und $1/\sigma$) ab, wie Abb. 7. 28 (unten) zeigt. Stationäre Strukturen bilden sich also bei großem β schwerer heraus. Dieser Effekt wurde auch schon anhand der Turing-Bedingung (7. 60) vorausgesagt.

Abb. 7. 29 zeigt, wie die Existenz stationärer Muster von σ und μ abhängen.

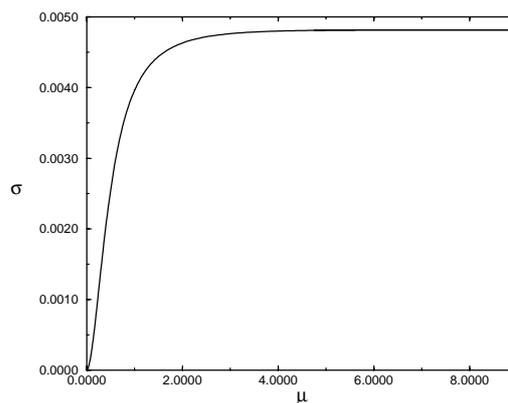


Abb. 7. 29 *Zwei-Parameter-Kontinuation über μ und σ der Turing-Bifurkation. Die weiteren Parameter lauten: $U=-500$, $\beta=1.981$, $\varepsilon'=1000$, $E=-35$, $p=0.1$, $\gamma=0$.*

Der Parameter μ , welcher die Stärke des lokalen Terms des Inhibitors bezeichnet, erhöht den kritischen Wert von σ , ab dem man noch eine Turing-Bifurkation zu erwarten hat (siehe Abb. 7. 29).

ε' hat einen entscheidenden Einfluß auf die homogene Dynamik des Systems, denn nur für große ε' ist sie oszillatorisch. Der oszillatorische Bereich wird mit abnehmendem ε' kleiner, was zur Folge hat, daß der Turing-Hopf-Kodimension-Zwei-Punkt mit abnehmendem ε' zu großen σ und kleinen U verschoben wird. In Abb. 7. 30 sind Dispersionsrelationen für

verschiedene Werte des Zeitskalenunterschiedes ε' zwischen der Potential- und der Bedeckungsgleichung gezeigt.

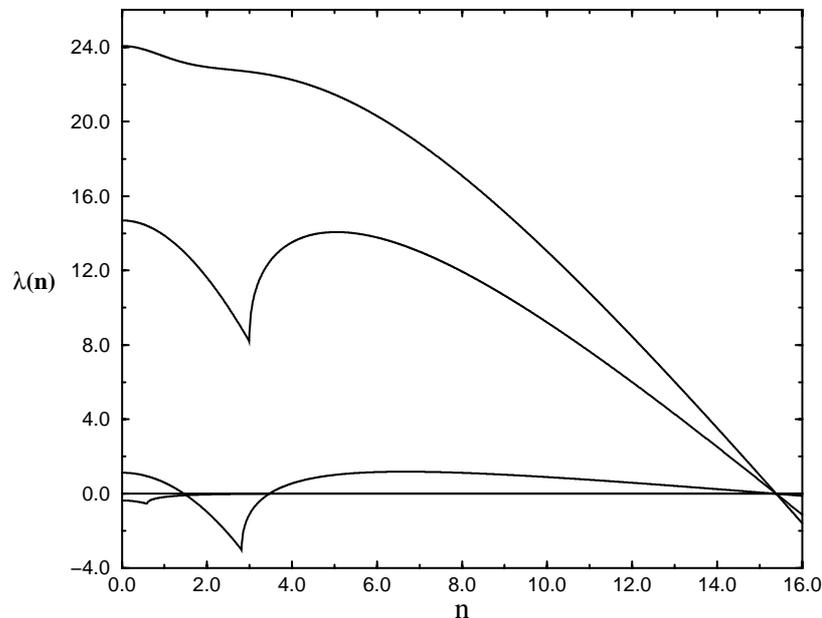


Abb. 7. 30 *Dispersionskurven für verschiedene Werte von ε' . Von unten nach oben ist $\varepsilon'=1$, $\varepsilon'=100$, $\varepsilon'=1000$ und $\varepsilon'=1400$. Weiterhin ist $U=-500$, $\beta=1$, $\sigma=0.002$, $E=-35$, $p=0.1$ und $\gamma=0$.*

Mit zunehmendem ε' wird die gesamte Dispersionskurve nach oben verschoben (siehe Abb. 7. 30). Für $\varepsilon'=1$ ist die homogene Mode stabil. Für große ε' wird die homogene Mode so groß, daß die “Turing-Parabel” nur noch sehr schwach ausgeprägt ist. In diesem Fall kann man erwarten, daß das raum-zeitliche Verhalten des Systems unabhängig von der Turing-Bifurkation wird. Realistischerweise ist ε' , wie im Abschnitt 7.3.1 diskutiert wurde, groß. Damit ist klar, daß die Turing-Parabel, wenn sie existiert, dann nur zusammen mit einer instabilen homogenen Mode und einer Reihe instabiler kleiner Wellenzahlen.

Um die Wirkung des externen Schaltkreises der elektrochemischen Zelle auf die Turing-Bifurkation zu diskutieren, ist in Abb. 7. 31 eine Zwei-Parameter-Kontinuation über σ und γ gezeigt. Wie in Abb. 7. 31 zu sehen ist, mündet die Turing-Linie mit zunehmendem γ sehr schnell in der Sattel-Knoten-Linie. Damit ist klar, daß stationäre Muster schon mit relativ kleinem externen Widerstand nicht existieren, geschweige denn im galvanostatischen Fall.

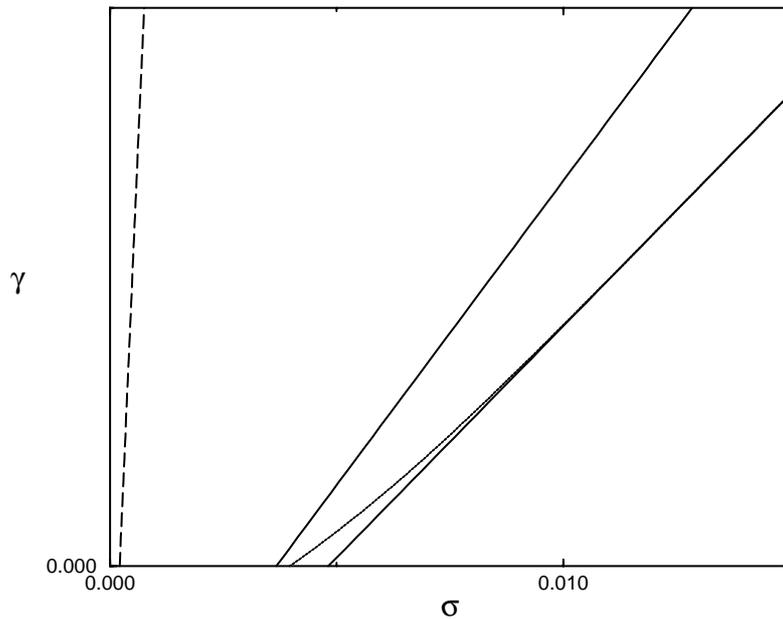


Abb. 7. 31 Zwei-Parameter-Kontinuation über γ und σ der Hopf- (gestrichelte Kurve), der Sattel-Knoten (durchgezogene Kurve) und der Turing-Bifurkation (punktierter Kurve). Die weiteren Parameter lauten: $U=-500$, $\beta=1.981$, $\varepsilon'=1000$, $E=-35$, $p=0.1$, $\mu=1$.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Turing-Bifurkation in Systemen mit zwei potentialabhängigen Prozessen dann möglich sind, wenn die Leitfähigkeit klein ist, wenn weiterhin die Adsorptionskonstante um Größenordnungen kleiner ist als die Diffusionskonstante der Adsorbate auf der Oberfläche.

7.3.5 Simulationen und Diskussion

Betrachten wir zunächst die Musterbildung bei kleinen Werten von σ . Bei kleinen Werten von ε' ist das System homogen oszillatorisch bis zu einem kritischen Wert von ε' . Wird aber ε' sehr groß, so wird die raum-zeitliche Dynamik sehr komplex. In Abb. 7. 32 sind die entsprechenden Dispersionskurven für verschiedene ε' -Werte gezeigt.

Ab $\varepsilon'=200$ werden die räumlichen Richtungen des homogenen Fixpunktes sukzessive instabil.

Abb. 7. 33 gibt das raum-zeitliche Verhalten des Systems bei $\varepsilon'=4485.3$ wieder, Abb. 7. 34 den dazugehörigen Gesamtstrom.

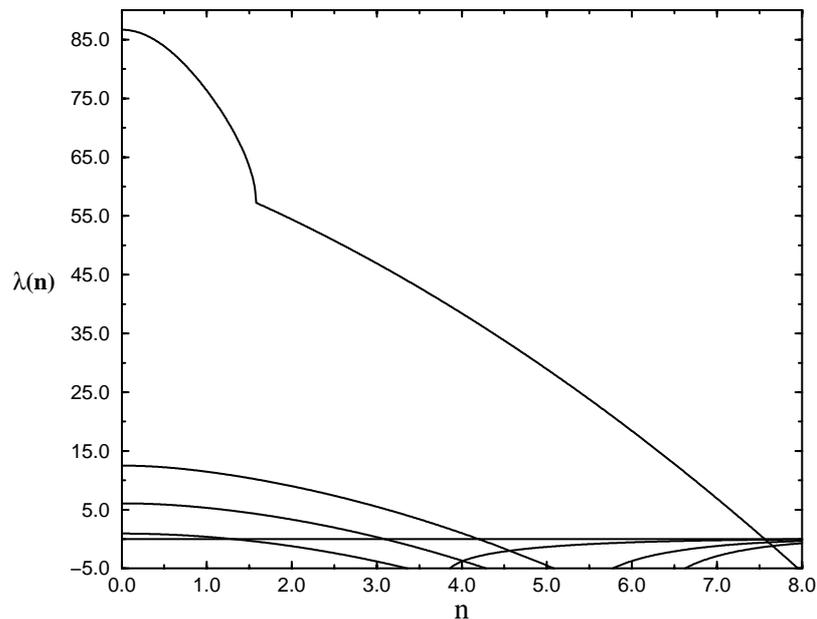


Abb. 7. 32 *Dispersionskurven des homogenen Fixpunktes für verschiedene Werte von ε' . Von unten nach oben ist: $\varepsilon'=200$, $\varepsilon'=1000$, $\varepsilon'=3000$, und $\varepsilon'=10\,000$. Die anderen Parameter sind: $U=-800$, $\beta=1.981$, $\sigma=0.001$, $\mu=1$, $E=-35$, $p=0.1$ und $\gamma=0$.*

Bei $\varepsilon'=4485.2$ weist das System noch homogene Oszillationen auf, bei $\varepsilon'=4485.3$ tritt das komplexe Verhalten, das in Abb. 7. 33 gezeigt ist, auf, wenn man auf dem instabilen Fokus mit einer kleinen Auslenkung in der ersten Mode des Potentials startet. Startet man mit einer Zufallsverteilung im Potential oder auf dem Fixpunkt mit einer Auslenkung in der zweiten oder höheren Mode, so treten wieder homogene Oszillationen auf. D.h., das System ist bistabil: der homogene Grenzzyklus koexistiert mit dem chaotischen Attraktor.

Der Gesamtstrom weist erst vier quasiperiodische Oszillationsfolgen auf, dann folgt eine chaotische Zeitserie (siehe Abb. 7. 34). Die Realraumbilder, die der ersten Sequenz entsprechen (Abb. 7. 33 links oben sowie die erste Hälfte vom Bild oben rechts), zeigen, daß die Störung der homogenen Oszillation erst nach außen wandert, dann reflektiert wird und wieder nach innen wandert, diesen Prozeß nochmals durchläuft und dann die homogene Oszillation teilweise zerstört wird. In den unteren Simulationen der Abb. 7. 33 sieht man, daß Teilbereiche der Elektrode in Potential und Bedeckung noch homogen oszillieren, die Bereiche aber innerhalb von etwa fünf Oszillationsperioden wieder zerstört werden.

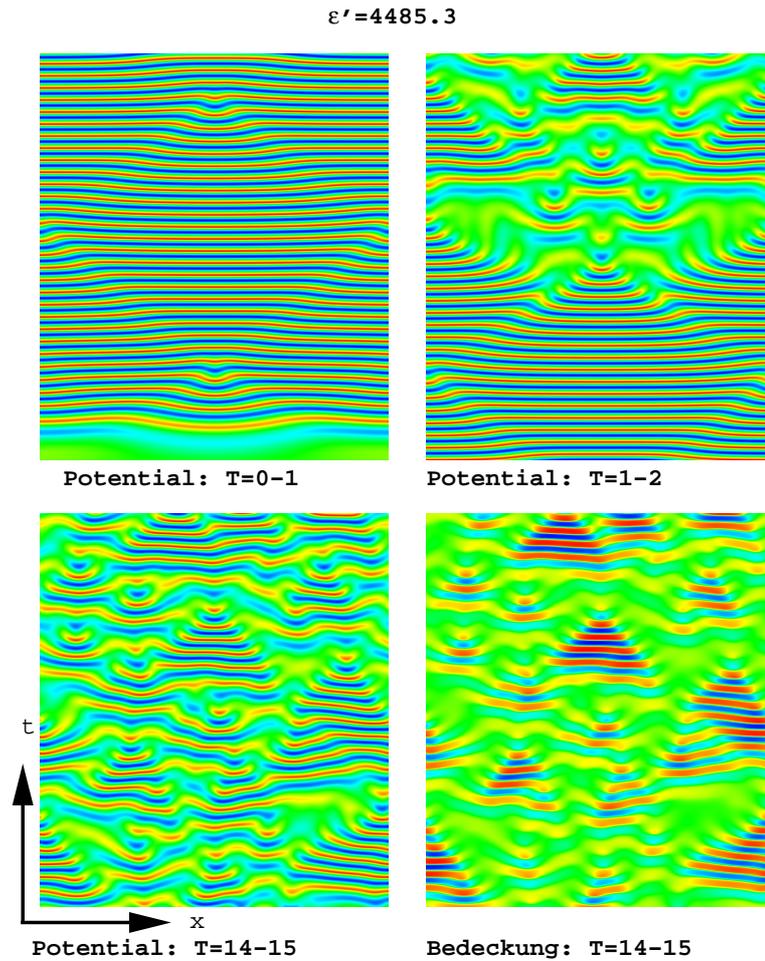


Abb. 7. 33 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials und der Bedeckung über Ort und Zeit für $\epsilon' = 4485$. Das Potential ist während der ersten tausend Zeitschritte (Bild oben links) und der zweiten tausend Zeitschritte (Bild oben rechts) gezeigt. Das Potential während der Zeitschritte 14500-15000 ist im unteren linken Bild zu sehen, die Bedeckung während der Zeitschritte 14500-15000 im unteren rechten Bild. Der dimensionslose Zeitschritt ist dabei 10^{-3} . Die weiteren Systemparameter lauten: $U = -800$, $\sigma = 0.001$, $\beta = 1.981$, $E = -35$, $p = 0.1$ und $\gamma = 0$. Gestartet wurden die Rechnungen auf dem instabilen Fokus mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials.

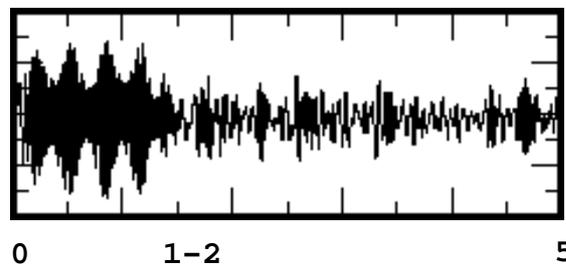


Abb. 7. 34 Gesamtstrom über die Zeit vom ersten bis zum 5000-ten Zeitschritt für die Parameterwerte der Abb. 7. 33.

Erhöht man ε' weiter, so verändert sich das Langzeitverhalten des Systems nicht, das raumzeitlich chaotische Verhalten tritt aber schon nach den ersten Zeitschritten auf, wie in Abb. 7. 35 gezeigt wird.

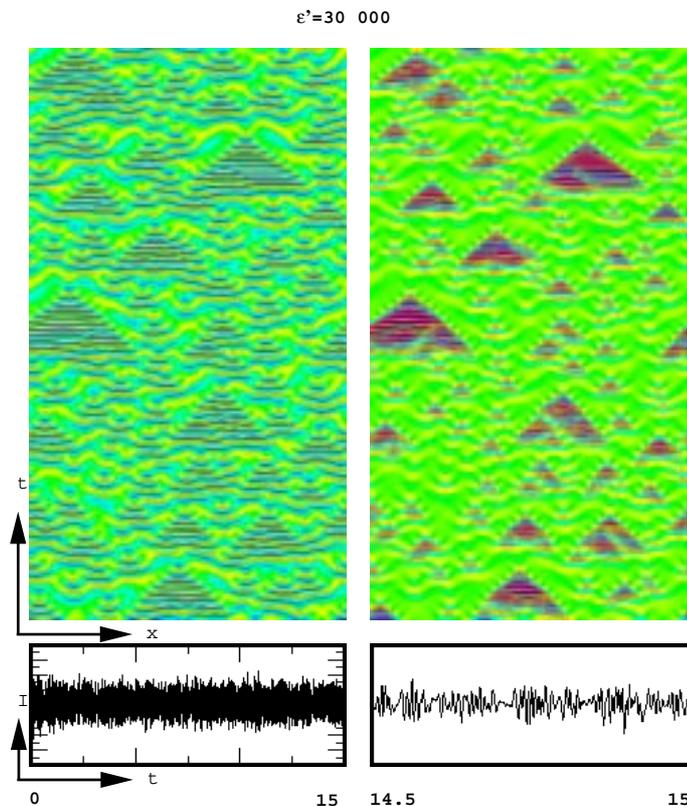


Abb. 7. 35 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials (links) und der Bedeckung (rechts) über Ort und Zeit für $\varepsilon' = 30\,000$. Alle anderen Parameter sind wie in Abb. 7. 33. Die Simulationen sind nach 14500 Zeitschritten gezeigt. Darunter ist der Gesamtstrom vom ersten bis zum 15000-ten Zeitschritt (links) und vom 14500-ten bis zum 15000-ten Zeitschritt (rechts) abgebildet. Gestartet wurden die Rechnungen auf dem instabilen Fokus mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials.

Bei größeren Werten von ε' , z.B. bei $\varepsilon' = 30000$ entwickelt sich raum-zeitliches, komplexes Verhalten auch dann, wenn man auf dem Fixpunkt mit einer Auslenkung in der zweiten Mode startet. Das System bleibt aber bistabil zwischen der homogenen Oszillation und dem chaotischen Verhalten.

Simuliert man die Gl. (7. 55)-(7. 58) ohne Inhibitordiffusion bei $\varepsilon' = 4485.3$, wird das Verhalten homogen. Ab $\varepsilon' = 6000$ tritt aber die gleiche komplexe Dynamik wie in Abb. 7. 33 abgebildet auf.

Nun wird das raum-zeitliche Verhalten bei größeren Werten von σ für verschiedene Werte von ε' betrachtet. In Abb. 7. 36 sind die Dispersionskurven für verschiedene Werte von ε' gezeigt.

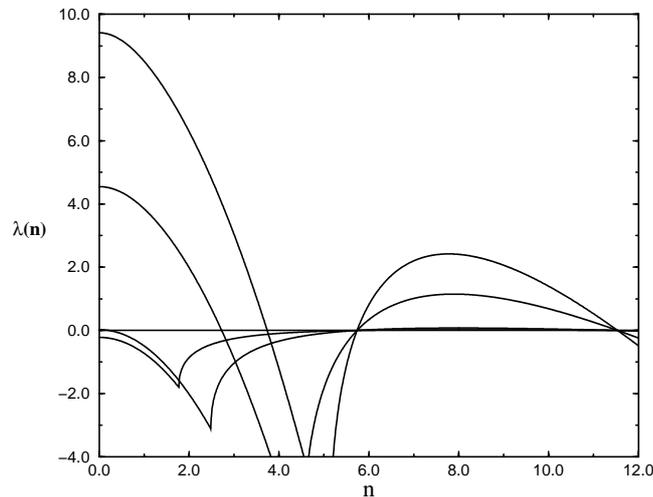


Abb. 7. 36 Dispersionskurven für verschiedene Werte von ε' . Von unten nach oben ist: $\varepsilon'=10$, $\varepsilon'=35$, $\varepsilon'=500$ und $\varepsilon'=1000$. Die anderen Parameter sind: $U=-800$, $\beta=1.981$, $\sigma=0.0015$, $\mu=1$, $E=-35$, $p=0.1$ und $\gamma=0$.

Bei $\varepsilon'=10$ ist die homogene Mode stabil, die Moden in der Turing-Parabel sind instabil, wie in Abb. 7. 36 zu sehen ist. Ab $\varepsilon'=35$ ist die homogene Mode gerade instabil geworden. Schon bei $\varepsilon'=500$ sind die homogene Mode und die drei ersten Moden sowie die Moden in der Turing-Parabel instabil. Bei $\varepsilon'=2000$ sind alle Moden bis zur 12-ten instabil: Die Turing-Parabel ist nicht mehr durch stabile Moden von den ersten instabilen Moden getrennt (nicht in Abb. 7. 36 gezeigt).

Wie im obigen Fall (bei einem kleineren σ) gibt es einen minimalen Wert von ε' , ab dem raum-zeitlich komplexes Verhalten auftritt. Das raum-zeitliche Verhalten für den Fall, daß die Anfangsbedingung Fixpunkt plus Auslenkung in der ersten Potentialmode ist, ist unverändert geblieben im Vergleich zu der Dynamik für einen Wert von σ von 0.001 (siehe Abb. 7. 33). Es ist bemerkenswert, daß der minimale Wert von ε' , bei dem das raum-zeitlich chaotische Verhalten auftritt, für diese Anfangsbedingung auf $\varepsilon'=850$ abgesenkt wird, gegenüber dem minimalen Wert von ε' der bei $\sigma=0.001$ erforderlich ist ($\varepsilon'=4485.3$). Dabei koexistiert das raum-zeitlich komplexe Verhalten weiterhin mit der homogenen Oszillation:

Nur mit bestimmten Anfangsbedingungen ist das Langzeitverhalten chaotisch. Eine Auslenkung des Fixpunktes in der zweiten oder dritten Mode (bei $\varepsilon'=850$) führt zu homogenen Oszillationen. Auch wenn man nicht auf dem Fixpunkt startet, sondern beispielsweise mit einer niedrigeren Bedeckung, ist das Langzeitverhalten homogen.

Interessant ist nun, die Musterbildung für verschiedene Werte von ε' bei einer kleinen Störung des homogenen Fixpunktes in der sechsten Potentialmode mit einer Störung in der ersten Potentialmode zu untersuchen (siehe Abb. 7. 37-Abb. 7. 39).

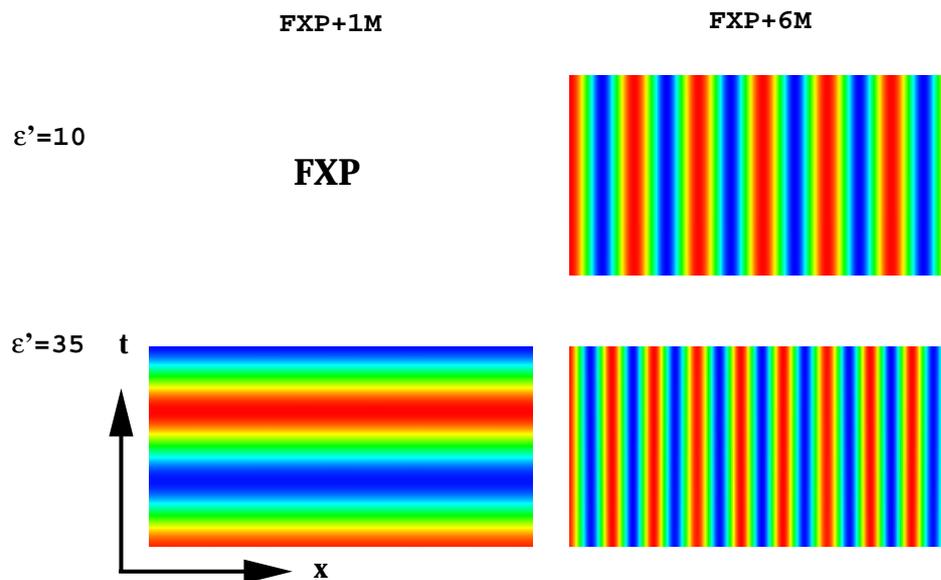


Abb. 7. 37 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für $\varepsilon'=10$ und $\varepsilon'=35$. Gestartet wurde die Rechnung der linken Bilder auf dem instabilen Fokus mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials, die der rechten Bilder auf dem instabilen Fokus mit einer Auslenkung der sechsten Mode des Potentials. Die Realraumbilder sind nach 4500 Zeitschritten gezeigt. Oben rechts beträgt der dimensionslose Zeitschritt $8 \cdot 10^{-3}$ und unten $5 \cdot 10^{-3}$. Die weiteren Systemparameter lauten: $U=-800$, $\sigma=0.0015$, $\beta=1.981$, $E=-35$, $p=0.1$ und $\gamma=0$.

Es tritt je nach ε' unterschiedliches raum-zeitliches Verhalten auf. Bei $\varepsilon'=10$ erhält man eine stationäre Struktur mit der Wellenzahl Sechs (siehe Abb. 7. 37 oben), die mit dem homogen stabilen Fixpunkt koexistiert. Bei $\varepsilon'=35$ koexistiert ein homogen stabiler Grenzyklus (siehe Abb. 7. 37 unten rechts) mit stationären Strukturen.

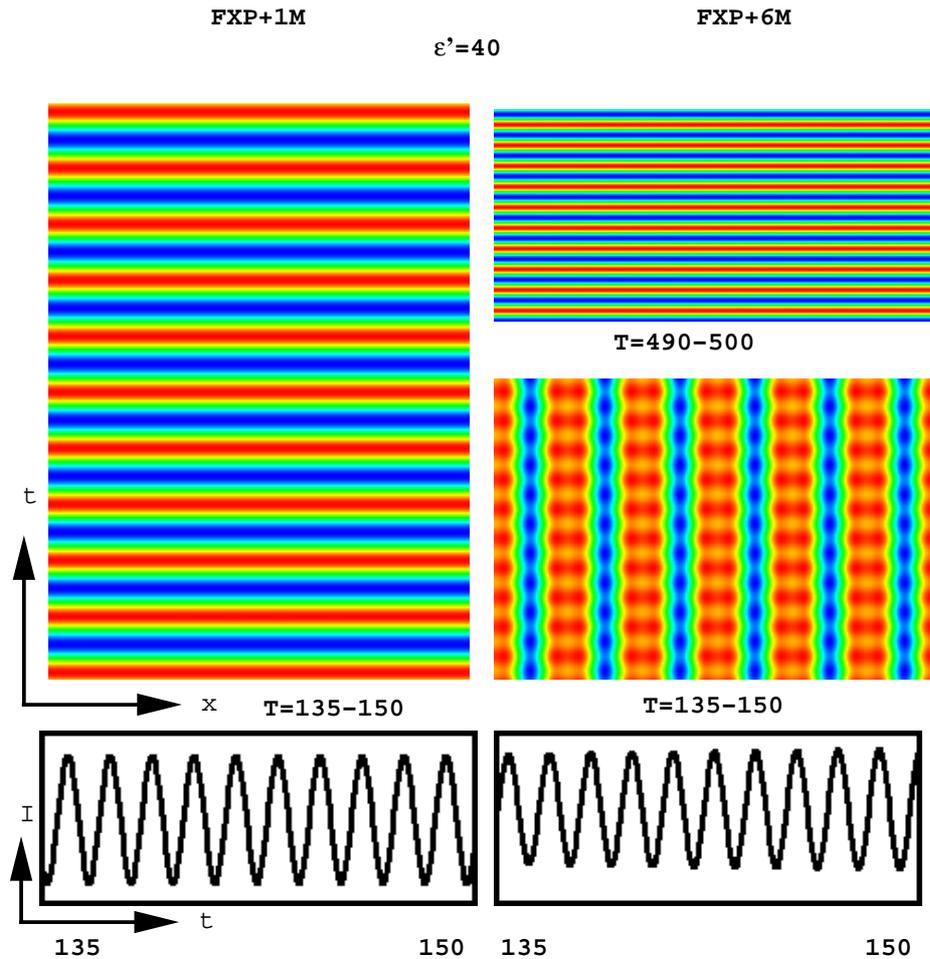


Abb. 7. 38 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für $\varepsilon' = 40$. Darunter ist der Gesamtstrom abgebildet. Die unteren Realraumbilder sind nach 4500 Zeitschritten, das Bild oben rechts nach 24500 dimensionslosen Zeitschritten von $3 \cdot 10^{-2}$ gezeigt. Die Anfangsbedingungen und die weiteren Systemparameter sind wie in Abb. 7. 37.

Bei $\varepsilon' = 40$ bilden sich erst mix-mode-Oszillationen heraus, die Turing-Strukturen sind nicht mehr stationär, sondern oszillieren mit der Frequenz der homogenen Mode (siehe auch Kap.2). Diese weichen aber nach langem Transienten homogenen Oszillationen (Abb. 7. 38 rechts). Ab $\varepsilon' = 50$ ist das Verhalten immer homogen oszillatorisch, wenn man in der sechsten Mode stört. Stört man dagegen in der ersten Mode, so tritt ab $\varepsilon' = 850$ das gleiche komplexe Verhalten auf wie schon bei $\sigma = 0.001$ und $e' = 4485.3$ (Abb. 7. 39) gezeigt.

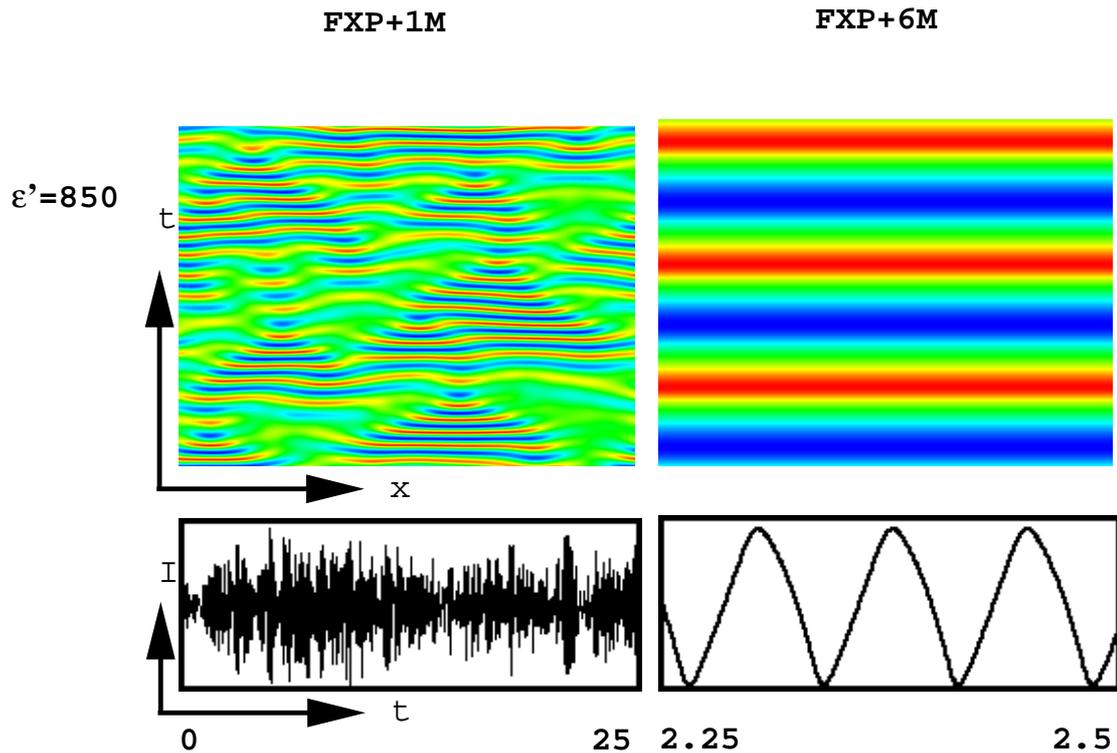


Abb. 7. 39 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für $\varepsilon' = 850$. Darunter ist der Gesamtstrom abgebildet. Die Realraumbilder sind nach 4500 Zeitschritten von $5 \cdot 10^{-3}$ (links) und $5 \cdot 10^{-4}$ (rechts) gezeigt. Die Anfangsbedingungen und die weiteren Systemparameter sind wie in Abb. 7. 37.

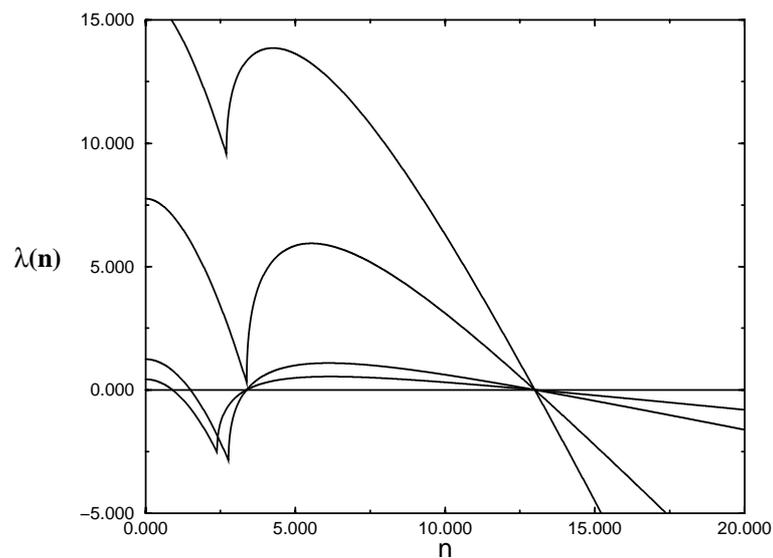


Abb. 7. 40 Dispersionskurven für verschiedene Werte von ε' . Von unten nach oben ist: $\varepsilon' = 50$, $\varepsilon' = 100$, $\varepsilon' = 500$ und $\varepsilon' = 1000$. Die anderen Parameter sind: $U = -800$, $\beta = 1.981$, $\sigma = 0.00246$, $\mu = 1$, $E = -35$, $p = 0.1$ und $\gamma = 0$.

Analysieren wir als nächstes das raum-zeitliche Verhalten bei noch größeren σ -Werten. Für $\varepsilon'=1000$ ist dies in unmittelbarer Nähe zur Saddle-Loop Bifurkation. In Abb. 7. 40 sind die Dispersionskurven für verschiedene Werte von ε' gezeigt.

Für $\varepsilon'=10$ ist die homogene Mode stabil, die Wellenzahlen in der Turing-Parabel sind die einzigen instabilen Wellenzahlen. Ab $\varepsilon'=30$ ist auch die homogene Mode instabil, der zur kritischen Wellenzahl (sechs) der Turing-Parabel zugehörige Eigenwert aber noch größer als der Eigenwert der homogenen Mode. Schon ab $\varepsilon'=100$ gilt das umgekehrte. Für $\varepsilon'=500$ sind die Turing-Parabel und die Parabel der ersten instabilen Wellenzahlen nicht mehr durch einen stabilen Wellenzahlenbereich getrennt.

Die raum-zeitliche Dynamik ist in Abb. 7. 41 - Abb. 7. 43 für ausgewählte Werte von ε' dargestellt.

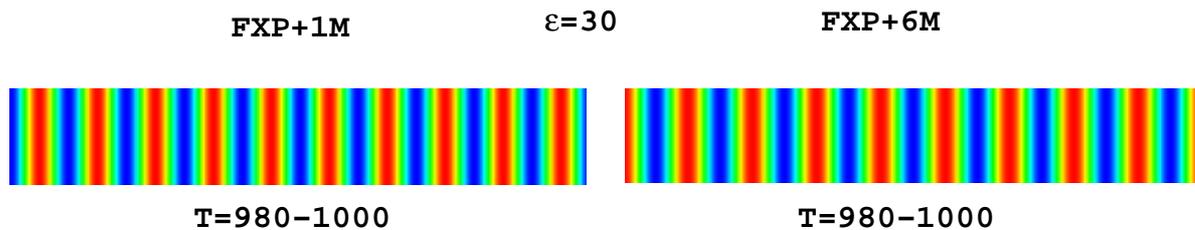


Abb. 7. 41 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für $\varepsilon'=30$. Beide Bilder sind nach 4500 Zeitschritten von $2 \cdot 10^{-2}$ gezeigt. Gestartet wurde die Rechnung auf dem Fixpunkt mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials (links) oder einer Auslenkung der sechsten Potentialmode (rechts). Die weiteren Parameter sind: $U=-800$, $\sigma=0.00246$, $\beta=1.981$, $E=-35$, $p=0.1$ und $\gamma=0$.

Für $\varepsilon' = 30$ und 50 werden stationäre Struktur auch dann ausgebildet, wenn lediglich die erste Potentialmode angeregt wird (siehe Abb. 7. 41 links).

Bei $\varepsilon' = 200$ tritt komplexes periodisches raum-zeitliches Verhalten auf (siehe Abb. 7. 41 links), wenn man die erste Potentialmode auslenkt. Es sind zwei Bereiche oszillatorischen Verhaltens getrennt durch eine zeitlich nicht stationäre, aber doch lokalisierte Struktur. Diese Muster sind jedoch transient, das System weist im Langzeitverhalten homogene Oszillationen auf. Eine Auslenkung der sechsten Mode des Potentials führt direkt zu homogenen Oszillationen.

Bei $\varepsilon'=1000$, also unmittelbar vor der Saddle-Loop-Bifurkation, ist das raum-zeitliche Verhalten schwach aperiodisch. Der homogenen Oszillation sind laufende Wellen überlagert.

Raum-zeitliche Musterbildung in der Nähe der Hopf-Bifurkation bei kleinem σ ist von uns nicht gefunden worden. Auch in der Nähe der Hopf-Bifurkation bei großen Werten von σ sowie sehr großen ε' -Werten weist das System lediglich homogene Oszillationen auf

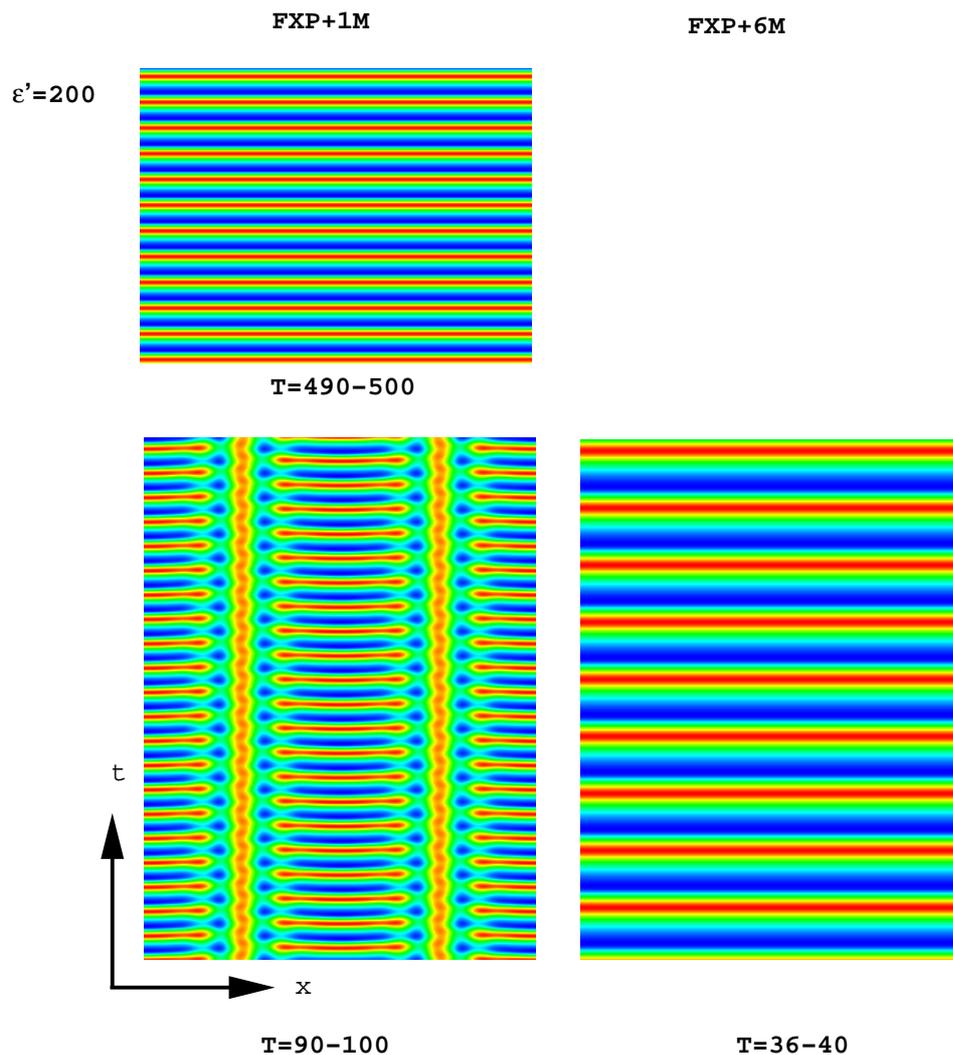


Abb. 7. 42 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für $\varepsilon'=200$. Die unteren Bilder sind nach 4 500 Zeitschritten von $8 \cdot 10^{-3}$ gezeigt. Die obere Simulation ist nach 24 500 Zeitschritten von $2 \cdot 10^{-2}$ abgebildet. Die Anfangsbedingungen und alle anderen Parameter sind wie in Abb. 7. 41.

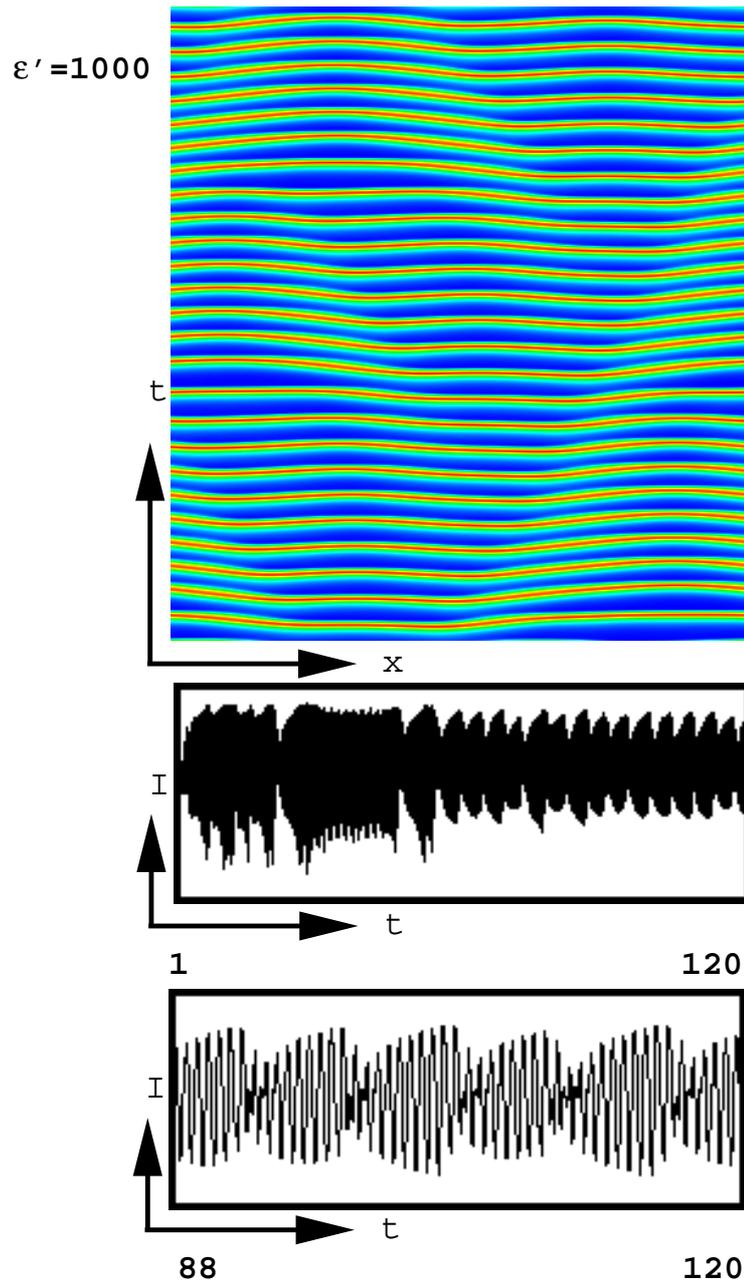


Abb. 7. 43 Falschfarbendarstellung des Doppelschichtpotentials über Ort und Zeit für $\epsilon' = 1000$. Der Gesamtstrom ist darunter abgebildet. Die Zeitschritte betragen $8 \cdot 10^{-3}$, die Rechnung ist nach 14500 Schritten gezeigt. Gestartet wurde die Rechnung auf dem Fixpunkt mit einer Auslenkung der ersten Mode des Potentials.

7.4 Resümee

In diesem Kapitel wurden für die beiden existierenden Systemtypen mit dem Doppelschichtpotential als Aktivator, das NDR-System und das HNDR-System räumliche Modelle in einer Raumrichtung und mit periodischen Randbedingungen vorgestellt und simuliert. Es wurde gezeigt, daß die in Kap. 6 ausführlich erläuterte elektrochemische

Kopplung zu beschleunigten Fronten im bistabilen Regime führt. Ebenfalls im Bistabilen wurde gezeigt, daß die Versuchsführung je nach Geometrie der elektrochemischen Zelle einen unterschiedlichen Einfluß auf die Musterbildung hat. Bei großen Werten von β , also einem großen Abstand zwischen Äquipotentialfläche und Arbeitselektrode im Verhältnis zum Elektrodenumfang werden raum-zeitliche Selbstorganisationsphänomene durch galvanostatische Kontrolle nicht qualitativ verändert. Bei kleinen β hingegen führt die galvanostatische Kontrolle dazu, daß die Musterbildung erschwert, unter bestimmten Bedingungen sogar verhindert wird. Weiterhin wurde gezeigt, daß in einem Zwei-Variablen-Modell des NDR-Systems, neben beschleunigten Pulsen im anregbaren, eine Kaskade zu raum-zeitlichem Chaos im oszillatorischen Bereich existiert. Sowohl die beschleunigten Fronten im Bistabilen unter potentiostatischer Kontrolle als auch die erste Bifurkation zu einer stehenden Welle im Oszillatorischen wurden experimentell gefunden.

In HNDR-System kann unter bestimmten Bedingungen eine Turing-Bifurkation auftreten. Dies kann erstmal verwundern, da die Stärke der Aktivatorkopplung immer größer ist als die der Inhibitorkopplung. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, daß Turing-Strukturen durch die elektrochemische langreichweitige Kopplung über das Potential leichter als in Reaktions-Diffusions-Systemen auftreten können. Dies ist zwar auch beim NDR-System der Fall. Allerdings gibt es dort nicht die Möglichkeit, die Stärken der lokalen Terme der partiellen Differentialgleichungen, die die raum-zeitliche Dynamik der Variablen beschreiben, getrennt zu variieren, da in Aktivator und Inhibitor die gleiche Nichtlinearität eingeht. Damit geht einher, daß stationäre Strukturen in NDR-Systemen nicht existieren können. Es wurde des weiteren gezeigt, daß es im oszillatorischen Regime zu komplexer raum-zeitlicher Musterbildung kommen kann.

