

8 Stationäre Strukturen: Potential als Inhibitor

In diesem Kapitel wird der Fall untersucht, wo das Potential, anders als in den Modellen aus Kapitel 7 nicht den Aktivator, sondern den Inhibitor darstellt. Stellt das Potential den Inhibitor dar, muß die positive Rückkopplung dann durch eine andere Variable hergestellt werden. Die Strom-Spannung-Charakteristik muß also S- oder Z-förmig sein.

8.1 Modelle

Eine Möglichkeit, daß die positive Rückkopplung durch eine andere Variable als das Potential verursacht wird, besteht darin, daß eine chemische Autokatalyse stattfindet. Trotzdem wird das Potential eine Variable darstellen, nämlich die Inhibitorvariable.

Während der galvanostatischen Elektrokristallisation von Zink in Zinksulfat und Zinkchlorid beispielsweise wurde eine S-förmige Strom-Spannungs-Charakteristik für große Konzentrationen des Zinksulfats bzw. des Zinkchlorids beobachtet (siehe Abb. 8.1 (links)) [144]. Das bistabile Gebiet verschwindet bei niedrigen Konzentrationen des Zinksulfats bzw. des Zinkchlorids (zweite und dritte Kurve aus Abb. 8.1 (links)).

Epelboin et al. haben diesen experimentellen Befund mit einem Vier-Variablen-Modell beschrieben, das als wesentlichen Schritt eine autokatalytische Reaktion beinhaltet. Sie konnten durch Simulation des Gleichungssystems die S-förmige Polarisationskurve reproduzieren (siehe Abb. 8.1 (rechts)) [144].

Es wurden auch Z-förmige Strom-Spannungs-Charakteristiken gemessen, z.B. bei der Passivierung von Eisen in HNO_3 [145]. Auch hier ist eine autokatalytische Reaktion für diese Bistabilität verantwortlich.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin auszunutzen, daß ein Phasenübergang erster Ordnung bei der Adsorption an Metallelektroden stattfinden kann. Überlagert man nun einem solchen Gleichgewichts-Phasenübergang eine Reaktion, so wird diese bei hoher Adsorbatbedeckung der Oberfläche gehemmt, nur bei niedriger Bedeckung läuft sie mit nennenswerter Geschwindigkeit ab. Wie wir weiter unten sehen werden, kann ein solches System als Aktivator-Inhibitor-System verstanden werden. Dabei ist es ausreichend, ein Zwei-Variablen-Modell zu betrachten.

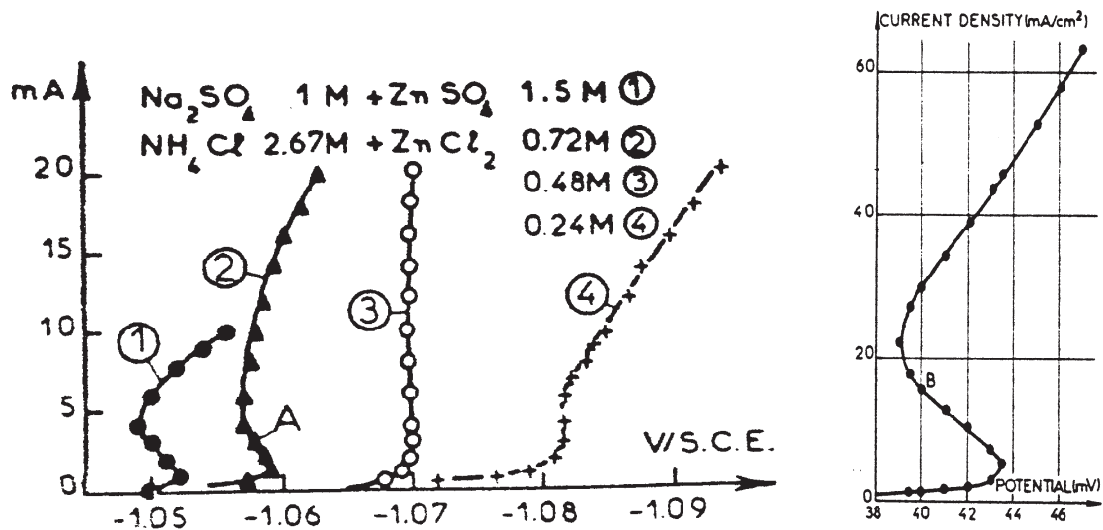


Abb. 8. 1 Experimentelle S-förmige Strom-Spannungs-Kurve bei der Elektrokristallisation von Zink für verschiedene Werte der Konzentration von Zinksulfat bzw. des Zinkchlorids (links). Modellierte S-förmige Polarisationskurve unter der Annahme eines autokatalytischen chemischen Schrittes (rechts) nach [144].

Wir werden insbesondere das Adsorbatsystem als Modellsystem für die Klasse der elektrochemischen Systeme mit S- und Z-förmiger Strom-Spannungs-Charakteristik verwenden. Dies ist ein allgemeines Modell für diese Systemklasse und hat den Vorteil, daß sowohl die S- als auch die Z-förmige Polarisationskurve in ein und demselben Modell beschrieben werden können.

In der Literatur gibt es einige Versuche, mit Hilfe von Modellen, die eine S-förmige Strom-Spannungs-Charakteristik annehmen, Oszillationen zu beschreiben [146, 147].

8.2 Adsorbatsystem

Das Modell hat zwei Gleichungen: eine für das Potential und eine für die Bedeckung. Das Potential wird als nicht autokatalytisch angenommen.

Zunächst werden die verschiedenen Modellierungen des Phasenübergangs beschrieben und diskutiert, dann werden Modell-Gleichungen in Anlehnung an Kap. 6 für die beiden Variablen hergeleitet. Daraufhin werden die möglichen räumlichen Bifurkationen diskutiert, und schließlich werden Realraumsimulationen vorgestellt und analysiert.

8.2.1 Phasenübergang erster Ordnung bei Adsorption an Metallelektroden

Schon Anfang des Jahrhunderts entdeckte man, daß bei der Adsorption an Quecksilber-Elektroden einer sehr großen Klasse von Molekülen ein Phasenübergang erster Ordnung stattfinden kann. In den letzten Jahren wurde verstärkt auch an anderen Metallelektroden Phasenübergänge bei der Adsorption verschiedener Moleküle beobachtet. Übersichtsartikel sind z.B. [148-151]. In einem elektrochemischen System ist der Phasenübergang nicht nur eine Funktion der Konzentration des adsorbierten Moleküls (und anderer Parameter wie die Temperatur), wie bei Festkörper/Gas-Grenzflächen, sondern auch des Elektrodenpotentials. Ebenfalls sehr früh erkannte man, daß eine Hemmung der Reaktion durch Adsorption auftreten kann [101].

In den neunziger Jahren wurde es erstmals möglich, mit der Entwicklung eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops die Oberfläche vor und nach dem Phasenübergang zu beobachten (z.B. [152-157]).

Die adsorbierten Moleküle können je nach Konzentration und Potential entweder chemisorbiert oder physisorbiert sein [152, 158, 159]. Wird die erhöhte Konzentration der Moleküle an der Oberfläche (im Vergleich zu den Molekülen, die sich durch elektrostatische Wechselwirkung vor der Oberfläche befinden) durch chemische Wechselwirkung hervorgerufen, handelt es sich um *Chemisorption*. Die erhöhte Konzentration kann aber auch durch schwächere, physikalische Kräfte bedingt sein, z.B. durch Van-der-Waals-Kräfte[160]. Hier spricht man von *Physisorption*. Der Phasenübergang findet in diesem Fall durch eine kurzreichweitige laterale attraktive Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung statt.

Zwei wesentliche Indizien für das Vorliegen eines Phasenübergangs in einem elektrochemischen System sind [157]:

- Das Auftreten eines sogenannten Kapazitäts-Pits, d.h., die Kapazität nimmt in einem Potentialbereich um den pzc drastisch ab.
- Das Auftreten eines sehr scharfen Peaks im Cyclovoltammogramm.

In Abb. 8. 2 sind am Beispiel der Adsorption von Thymin an Au(111) diese beiden Eigenschaften illustriert.

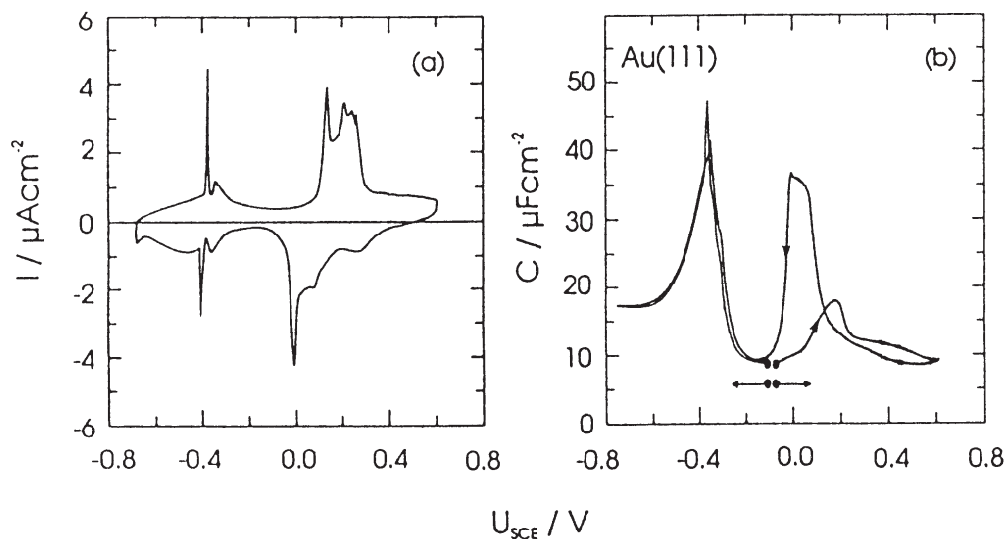


Abb. 8. 2 *Cyclovoltammogramm (links) und Kapazität versus Potential von Thymin auf Au(111) (rechts). Nach [157].*

In Abb. 8. 3 sind ein Cyclovoltammogramm sowie STM-Aufnahmen der Oberfläche in verschiedenen Adsorptionsphasen von Uracil auf Gold (111) für unterschiedliche Potentiale aus der Gruppe von Th. Wandlowski gezeigt [159].

Durch chronocoulometrische Messungen konnten Wandlowski et al. nachweisen, daß es bei der Adsorption von Uracil auf Gold (111) drei verschiedene Potentialgebiete kondensierter Phasen gibt [152, 158, 159]. In Abb. 8. 3 werden STM Bilder gezeigt, die in den verschiedenen Gebieten aufgenommen wurden. Das Gebiet I aus Abb. 8. 3 entspricht der nicht-kondensierten, gasförmigen Phase, es ist von einem nadelförmigen Peak im Cyclovoltammogramm vom Gebiet II getrennt, in dem ein physisorbierter Film existiert. Dieser physisorbierte Film wird durch eine Umorientierung und partielle Entladung transformiert (Gebiet IV). Im Gebiet IV bildet sich ein chemisorbierter Film.

Im STM-Bild zum Gebiet I ist die Rekonstruktion der Goldoberfläche zu sehen. Die Thymin-Moleküle sind also völlig ungeordnet adsorbiert. In den Gebieten II und IV hingegen sind deutlich geordnete Überstrukturen in den entsprechenden STM-Bildern zu sehen. (siehe Abb. 8. 3).

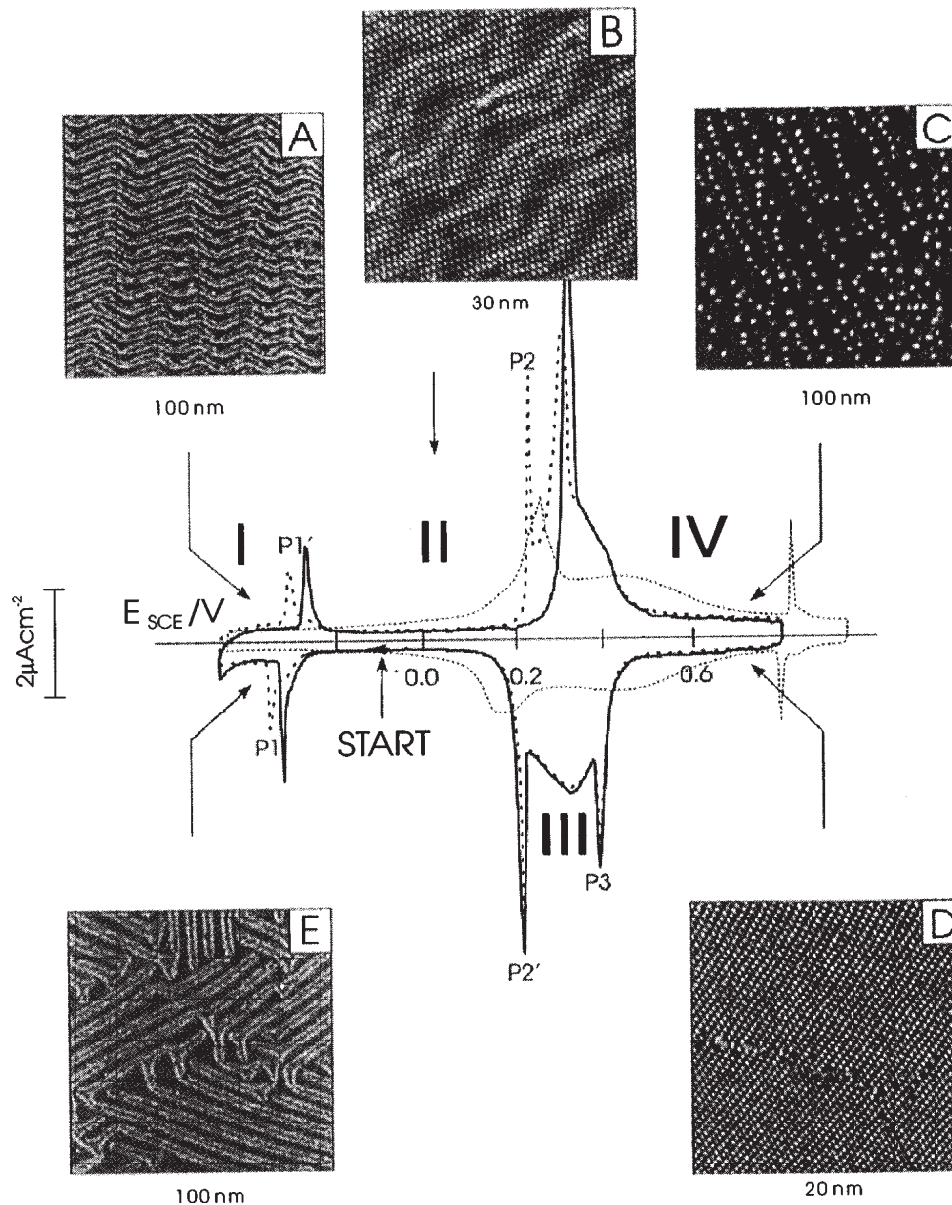


Abb. 8. 3 Cyclovoltammogramm von 12 mM Uracil auf Gold (111) in 0.05 M H_2SO_4 . Bei verschiedenen Potentialen sind STM-Aufnahmen gezeigt. Die durchgezogene Kurve ist ein Cyclovoltammogramm der frisch flammengetemperten $\text{Au}(111)-(p \times \sqrt{3})$ -Elektrode nach dem Eintauchen in den Elektrolyten bei -0.10 V. Die gepunktete Kurve wurde nach fünf aufeinanderfolgenden Zyklen zwischen -0.45 V und 0.8 V aufgenommen, und die gestrichelte Kurve ist im Basiselektrolyten ohne Uracil gemessen. Nach [159].

Im Gebiet II bildet der Uracilfilm 100 nm große Domänen geordneter Strukturen, die aus einem Netzwerk an Uracilmolekülen bestehen, welche flach auf der Oberfläche liegen und durch Wasserstoffbrücken aneinander gebunden sind. Im Gebiet IV liegen die deprotonierten Moleküle vertikal auf der Oberfläche und bilden ebenfalls eine geordnete Struktur [159].

Zur Beschreibung des Phasenübergangs werden verschiedene Modelle verwendet, die sich in zwei Ansätze klassifizieren lassen. Der erste Ansatz ist phänomenologisch. Er wurde in der Elektrochemie durch Frumkin in den zwanziger Jahren entwickelt [161, 162]. Der zweite Ansatz ist mikroskopisch: Dabei wird die Oberfläche als Gitter interpretiert, es wird das Ensemble aus stochastisch auf der Oberfläche sich bewegender und reagierender Teilchen betrachtet. Gitterplätze werden charakterisiert durch Besetzungszahlen (1 für besetzt und 0 für unbesetzt). Unter bestimmten Bedingungen kann man eine partielle Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Gesamtzustandes herleiten: die Mastergleichung. Diese ist im allgemeinen analytisch nicht lösbar.

Das Frumkin-Modell sowie die William-Braggs-Näherung des Gittergasmodells beruhen auf der Annahme, daß die Moleküle global miteinander interagieren. Sie führen zu qualitativ identischen Gleichungen. Obwohl diese Annahme physikalisch für die kurzreichweitigen Van-der-Waals-Kräfte (einige Gitterplätze) gemacht wurden, die für die wechselseitige Attraktion der Moleküle in physisorbierten Filmen nicht realistisch ist, wurden mit diesen Modellen erfolgreich verschiedene experimentelle Ergebnisse wiedergegeben [148, 151]. Neuere Experimente zeigen, daß das Gittergasmodell quantitativ besser als das Frumkin-Modell die Temperaturabhängigkeit des Phasenüberganges wiedergibt [163, 166].

Es gibt Fälle, in denen die vom Adsorbat eingenommene Fläche variieren kann, z.B. gibt es organische Moleküle, die sowohl flach auf der Elektrode liegen als auch sich aufrichten können, wie beispielsweise Cumarin oder Uracil auf Gold [157, 158]. Der Bedeckungsgrad muß demnach auf die pro absorbiertes Molekül eingenommene Fläche normiert werden. θ wird folgendermaßen definiert:

$$\theta = N/N_{\max}, \tag{8.1}$$

dabei ist N die Anzahl der adsorbierten Teilchen pro m^2 und N_{\max} die maximale Anzahl adsorbierter Teilchen pro m^2 .

Zunächst wird jede Modellierung des Phasenübergangs die Änderung des Bedeckungsgrades θ mit der Konzentration c_A des Adsorbats bei konstanter Temperatur, also die Adsorptionisotherme des Prozesses, charakterisieren müssen.

8.2.2 Adsorptionsisothermen

Die Theorie des aktivierten Komplexes (siehe z.B. Bard Faulkner [99]) verknüpft die Reaktionsrate v exponentiell mit der Differenz ΔG zwischen der molaren freien Enthalpie des aktivierten Komplexes und des Ausgangszustandes:

$$v = k \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right). \quad (8.2)$$

Der Adsorptionsvorgang kann bei diskreter Adsorption (nicht dissoziativ) verstanden werden als Reaktion der freien Oberflächenplätze $(1-\theta)$ mit dem gelösten Stoff. Die Desorption hingegen ist eine lineare Funktion des Bedeckungsgrades. Wendet man die Theorie des aktivierten Komplexes auf Adsorptions-Desorptionsvorgänge an, folgt, daß die Adsorptions- und Desorptionsraten gegeben sind durch:

$$v_a = k_{ad} \cdot c_A \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{G^* - G_A}{RT}\right) \quad (8.3)$$

und

$$v_d = k_d \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{G^* - G_{ad}}{RT}\right), \quad (8.4)$$

wobei G^* die molare freie Enthalpie des aktivierten Komplexes, G_A die des gelösten Stoffes und G_{ad} die des adsorbierten Stoffes ist. c_A benennt die Bulkkonzentration der Adsorbatspezies. Im Gleichgewicht ergibt sich die Adsorptionsisotherme aus $v_a = v_d$, also:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_{ad}}{k_d} \cdot c_A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (8.5)$$

$$\text{mit } \Delta G = G_A - G_{ad}. \quad (8.6)$$

Um die Adsorptionsisotherme zu spezifizieren, ist es notwendig, die funktionalen Abhängigkeiten der molaren freien Enthalpie zu kennen.

Wie wir sehen werden, muß zur Beschreibung eines Phasenüberganges erster Ordnung bei der Adsorption von Molekülen an Elektroden die Annahme gemacht werden, daß die

molare freie Enthalpie eine Funktion sowohl der Bedeckung als auch des Elektrodenpotentials ist, eine Erkenntnis von Frumkin in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts. Allerdings basiert, wie schon oben erwähnt, das Frumkin-Modell auf der unrealistischen Annahme globaler Wechselwirkung der Adsorbate untereinander. Dies führt, wie weiter unten erläutert, zur Vernachlässigung der räumlichen Kopplung aufgrund der attraktiven Adsorbatwechselwirkung.

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung eines Adsorptionsprozesses besteht darin, die molare freie Enthalpie als konstant anzunehmen. Damit erhält man die sogenannte *Langmuir-Isotherme*:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot c_A, \quad (8.7)$$

wobei die Gleichgewichtskonstanten K des Prozesses der Quotient aus den Geschwindigkeiten v_a der Adsorption und v_d der Desorption ist.

Dieser Ansatz ist nur unter der Annahme sinnvoll, daß die Moleküle nicht wechselwirken bzw. daß die Moleküle nur schwach wechselwirken. Diese Annahme ergibt natürlich keinen Sinn, wenn ein Phasenübergang bei der Adsorption stattfindet, der ja gerade durch die attraktive Wechselwirkung der Moleküle induziert wird. Frumkin hat 1926 [100] vorgeschlagen, die molare freie Enthalpie als lineare Funktion von der Bedeckung zu modellieren.

$$\Delta G = \Delta G_0 + g' \cdot \theta. \quad (8.8)$$

Dabei geht die Annahme linearer Bedeckungsabhängigkeit davon aus, daß die Adsorbatwechselwirkung global ist: Jedes Molekül wechselwirkt gleichermaßen mit jedem anderen. Ist $g' > 0$, so ist die Wechselwirkung repulsiv, für $g' < 0$ ist die Wechselwirkung attraktiv. Um den Phasenübergang erster Ordnung bei der Adsorption von Molekülen an Elektroden zu beschreiben, muß natürlich von attraktiven Wechselwirkungen, also einem negativen g' , ausgegangen werden. Die *Frumkin-Isotherme* lautet demnach:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_{ad}}{k_d} \cdot c_A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{RT} + g' \cdot \theta\right) \text{ mit } g = g'/RT \quad (8.9)$$

Ab einem kritischen Wert von g wird es zum Phasenübergang kommen. Dieses Modell entspricht der Bragg-Williams-Näherung des Gittergasmodells.

Die molare freie Enthalpie ist allerdings bei Adsorptionsprozessen an Elektroden nicht nur eine Funktion der Bedeckung, sondern auch des Doppelschichtpotentials. ΔG_{ad} setzt sich zusammen aus einem Anteil, der durch die chemische Wechselwirkung bestimmt wird, und einem Anteil, welcher der elektrostatischen Wechselwirkung geschuldet ist. Dieser ergibt sich aus der Arbeit $A(\phi_{\text{DL}})$, die erforderlich ist, um ein einzelnes Molekül bei gegebenem Potential an der Elektrode zu adsorbieren:

$$\exp\left[-\frac{\Delta G_{\text{ad}}}{RT}\right] = k_0 \cdot \exp\left[-\frac{A(\phi_{\text{DL}})}{kT}\right]. \quad (8.10)$$

Dabei ist k_0 eine Konstante.

Die Potentialabhängigkeit dieses Anteils von ΔG_{ad} wurde von Frumkin mit dem Modell parallel geschalteter Kondensatoren bestimmt [100]:

Sei C_0 die Kapazität der Doppelschicht bei der Bedeckung $\theta=0$ und C_1 bei $\theta=1$. C_0 und C_1 werden als konstant angenommen. Die Arbeit pro Mol, die das System wegen des elektrischen Feldes aufwenden muß, beträgt:

$$A \cdot S = \left[\frac{1}{2} \cdot (C_0 - C_1) \cdot \phi_{\text{DL}}^2 + C_1 \cdot \phi_{\text{DL}} \cdot \phi_{\text{sh}} \right] \cdot S. \quad (8.11)$$

Dabei wird ϕ_{DL} gegen das Nullladungspotential (pzc) der freien Fläche gemessen. ϕ_{sh} ist die Verschiebung des pzc während des Übergangs von $\theta=0$ nach $\theta=1$.

Der erste Term der Gleichung gibt die Veränderung der Energie des Doppelschichtkondensators wieder, die durch zwei Prozesse verursacht wird: die Verringerung der Energie der Doppelschicht aufgrund der Verringerung der Dielektrizitätskonstanten sowie der Vergrößerung der Doppelschicht d.h. des Abstandes zwischen beiden Kondensatorplatten. Der zweite Term entspricht der Veränderung der Energie aufgrund des veränderten Dipolmoments durch die adsorbierten Moleküle, welche die Wassermoleküle an der Oberfläche ersetzen.

Demzufolge lautet die Frumkin-Isotherme:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_0 \cdot c_A \cdot \exp \left[- \frac{\frac{1}{2} \cdot (C_0 - C_1) \cdot \phi_{DL}^2 + C_1 \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL}}{N_{\max} k_B T} - g \cdot \theta \right]. \quad (8.12)$$

Dimensionslos mit

$$\frac{nF}{RT} \cdot \phi_{DL} \rightarrow \phi_{DL}, \quad \frac{nF}{2RT} \cdot \phi_{sh} \rightarrow \phi_{sh}, \quad (8.13)$$

$$C = \frac{C_1}{C_0}, \quad (8.14)$$

$$\text{und } k_0 \cdot c_A \rightarrow k_0 \quad (8.15)$$

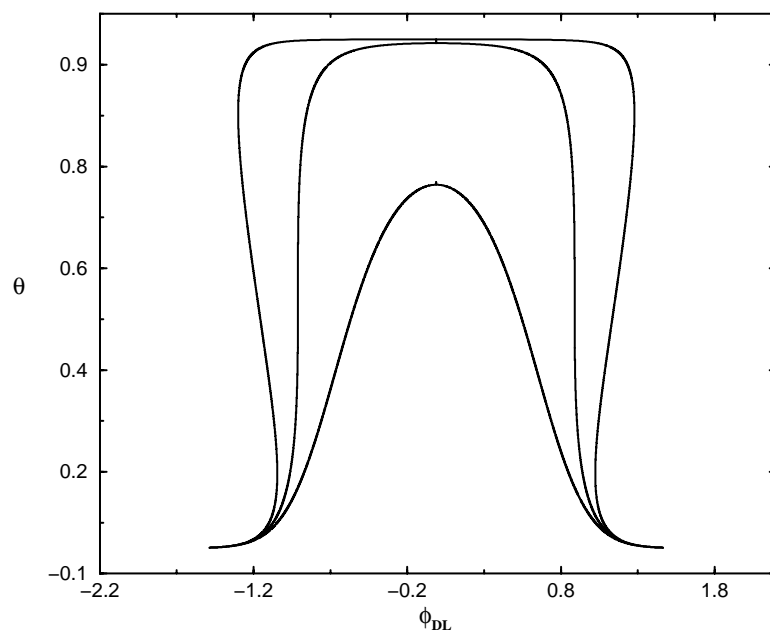


Abb. 8. 4 Bedeckungsgrad versus Doppelschichtpotential für verschiedene Werte von g . Von innen nach außen ist: $g=0$, $g=-2$ und $g=-4$. Dabei ist $k_0=0.4$, $\phi_{sh}=0.2$, $C=0.1$ und $v=2$.

lautet die Isotherme

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_0 \cdot \exp \left[- v \cdot \left((1-C) \cdot \phi_{DL}^2 + C \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL} \right) - g \cdot \theta \right], \quad (8.16)$$

$$(8.17)$$

$$\text{mit } v = \frac{C_0 \cdot R^2 T}{N_{\max} \cdot k_B \cdot n^2 F^2}.$$

Trägt man das Doppelschichtpotential als Funktion des Bedeckungsgrades auf, wie in Abb. 8. 4 zu sehen, so entsteht die typische pilzförmige Kurve, bestehend aus einem S- und einem Z-förmigen Ast.

Der Bedeckungsgrad weist also ab einem kritischen Wert von g zwei bistabile Bereiche auf, in denen die gasförmige und die kondensierte Phase koexistieren (siehe Abb. 8. 4).

8.2.3 Grundmodell

Nun kann man eine Gleichung für die raum-zeitliche Entwicklung der Bedeckung basierend auf dem Frumkin-Modell herleiten. Ein solches Modell wird qualitativ die Dynamik von elektrochemischen Systemen mit S- oder Z-förmigem Strom-Spannungsverlauf wiedergeben und kann somit als Protomodell für derartige Systeme angesehen werden.

8.2.3.1 Die Bedeckungsgleichung

Der einzige Transportprozeß, der bei Ausschluß von Konvektion bei nicht geladenen Teilchen eine Rolle spielen kann, ist die Diffusion der Adsorbateilchen lateral zur Oberfläche. Die Diffusionskonstante D_θ ist experimentell nicht leicht zugänglich und muß abgeschätzt werden. Die räumliche Kopplung wird dann über den bekannten Diffusionsoperator ausgedrückt.

Aus der Frumkin-Isotherme, dem Frumkin-Modell parallel geschalteter Kondensatoren und der Diffusion ergibt sich die raum-zeitliche Dynamik der Bedeckung durch:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial t} = & k_{\text{ad}} \cdot \bar{c}_A \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{1}{2N_{\max} \cdot k_B T} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot (C_0 - C_1) \cdot \phi_{\text{DL}}^2 + C_1 \cdot \phi_s \cdot \phi_{\text{DL}} \right) \right] \\ & \cdot \exp \left[-\frac{g \cdot \theta}{2RT} \right] \\ & - k_d \cdot \theta \cdot \exp \left[\frac{1}{2N_{\max} \cdot k_B T} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot (C_0 - C_1) \cdot \phi_{\text{DL}}^2 + C_1 \cdot \phi_s \cdot \phi_{\text{DL}} \right) \right] \\ & \cdot \exp \left[\frac{g \cdot \theta}{2RT} \right] + D_\theta \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (8.18)$$

$g' > 0$ bedeutet gegenseitige Abstoßung der Adsorbate, während $g' < 0$ attraktive Wechselwirkung beschreibt. In dieser Arbeit wird lediglich attraktive Wechselwirkung modelliert.

8.2.3.2 Die Potentialgleichung

Die Laplace-Gleichung (6. 8), die Rand-, Anfangs- und Kontrollbedingungen (6. 10)-(6. 12) und (6. 42) gelten weiterhin für das Potential im Elektrolyten.

Die raum-zeitliche Entwicklung des Potentials wird wie in Kap. 6 über eine Strombilanz erhalten. Der einzige Unterschied zu der in Kap. 6 beschriebenen PDE für das Doppelschichtpotential (6. 23) liegt darin, daß nun nicht mehr von einer konstanten Kapazität ausgegangen werden kann. An den Orten der Arbeitselektrode, die mit Adsorbat bedeckt sind, wird die Kapazität sehr gering sein, an den Orten hingegen, die frei von Adsorbat sind, wird die Kapazität viel höher sein (siehe die Abbildung des Kapazitätspits in Abb. 8. 2 (rechts)). Diese Eigenschaft der Adsorbatbedeckung veranlaßte Frumkin, wie schon oben erwähnt, die Doppelschicht als Parallelschaltung von Kondensatoren unterschiedlicher Kapazität zu modellieren.

Die Kapazität der Doppelschicht C_{DL} setzt sich zusammen aus der Kapazität der freien Fläche und der bedeckten Fläche (siehe [148], [97]). Sie wird bedeckungsabhängig. Damit lautet die Gleichung zur Modellierung der raum-zeitlichen Dynamik des Doppelschichtpotentials:

$$(C_0 \cdot (1 - \theta) + C_1 \cdot \theta) \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -i_{\text{reac}} - \sigma \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-w}, \quad (8. 19)$$

wobei C_0 die Kapazität der Doppelschicht bei der Bedeckung $\theta=0$ und C_1 bei $\theta=1$ ist. C_0 und C_1 werden als konstant angenommen. Die Kopplung ist wie im Kap. 6 beschrieben. Hierbei wird angenommen, daß der Adsorption die Reaktion einer weiteren Spezies überlagert ist.

Kann die Reaktion über einen Butler-Vollmer-Ansatz beschrieben werden, so wächst der Reaktionsstrom exponentiell mit dem Doppelschichtpotential. Er wird durch die Adsorbatmoleküle inhibiert, ist also proportional $(1-\theta)$. Es gilt dementsprechend folgendes für den Strom:

$$i_{\text{reac}} = \chi \cdot nF \cdot \bar{c}_r \cdot k_r \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left[-\frac{nF}{RT} \cdot (\phi_{\text{DL}} - \tilde{V})\right]. \quad (8.20)$$

Dabei ist n der Betrag der übertragenen Ladung. Bei einer Oxidationsreaktion ist der Reaktionsstrom positiv, also $\chi=1$, bei einer Reduktionsreaktion ist i_{reac} negativ, also $\chi=-1$.

8.2.3.3 Dimensionsloses Modell

Um die minimale Anzahl an Parametern herauszufinden, die das Systemverhalten bestimmen, ist es notwendig, das Gleichungssystem dimensionslos zu machen. Dazu werden folgende Transformationen vorgenommen:

$$\frac{nF}{RT} \cdot \phi \rightarrow \phi, \quad \frac{nF}{RT} \cdot U \rightarrow U, \quad \frac{nF}{RT} \cdot \tilde{V} \rightarrow \tilde{V}, \quad (8.21)$$

$$\frac{4\pi^2 \cdot D_\theta}{L^2} \cdot t \rightarrow t, \quad (8.22)$$

$$\frac{1}{2RT} \cdot g' \rightarrow g, \quad (8.23)$$

sowie (8. 13), (8. 14) und die Transformationen der Raumkoordinaten (6. 6) und (6. 7).

Dann wird aus Gl. (8. 18)

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu \cdot \left\{ \begin{aligned} & (1 - \theta) \cdot \exp\left[-v \cdot \left((1 - C) \cdot \phi_{\text{DL}}^2 + C \cdot \phi_{\text{sh}} \cdot \phi_{\text{DL}}\right) - g \cdot \theta \right] \\ & - p \cdot \theta \cdot \exp\left[v \cdot \left((1 - C) \cdot \phi_{\text{DL}}^2 + C \cdot \phi_{\text{sh}} \cdot \phi_{\text{DL}}\right) + g \cdot \theta \right] \end{aligned} \right\} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (8.24)$$

mit

$$\mu = \frac{L^2}{4\pi^2 \cdot D_\theta} \cdot k_{\text{ad}} \cdot \bar{c}_A, \quad (8.25)$$

$$p = \frac{k_d}{\bar{c}_A \cdot k_{\text{ad}}} \quad (8.26)$$

$$\text{und } \frac{nF}{2RT} \phi_{\text{sh}} \rightarrow \phi_{\text{sh}} \quad (8.27)$$

v ist dabei durch (8. 17) definiert. Aus Gl. (8. 20) wird:

$$(\theta \cdot (C-1)+1) \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -\chi \cdot \kappa \cdot (1-\theta) \cdot \exp(-\phi_{DL}) - \frac{d}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1}, \quad (8. 28)$$

wobei der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung, wie in Kap. 6 erklärt wurde, auch eine homogene Komponente hat.

Dabei ist

$$\kappa = \frac{n^2 F^2 \cdot k_r \cdot \bar{c}_r}{RT \cdot C_0} \cdot \frac{L^2}{4\pi^2 \cdot D_\theta} \exp[\tilde{V}] \quad (8. 29)$$

$$\text{und } d = \frac{L}{2\pi \cdot D_\theta \cdot C_0} \cdot \sigma. \quad (8. 30)$$

Das dimensionslose Gleichungssystem lautet demzufolge:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu \cdot \left\{ \begin{array}{l} (1-\theta) \cdot \exp[-v \cdot ((1-C) \cdot \phi_{DL}^2 + C \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL}) - g \cdot \theta] \\ - p \cdot \theta \cdot \exp[v \cdot ((1-C) \cdot \phi_{DL}^2 + C \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL}) + g \cdot \theta] \end{array} \right\} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (8. 31)$$

$$\left(\theta \cdot (C-1)+1 \right) \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -\chi \cdot \kappa \cdot (1-\theta) \cdot \exp(-\phi_{DL}) - \frac{d}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1}. \quad (8. 32)$$

$$\text{Dabei ist } U = \phi_{DL} + \phi \Big|_{z=-1} + V. \quad (8. 33)$$

Das Gleichungssystem hat eine leicht veränderte Form gegenüber dem Standard Reaktions-Diffusions-System aus Kapitel 2, da der Inhibitor nicht diffusionsgekoppelt ist und die Gleichung für das Potential eine variablenabhängige Zeitskala aufweist. Das Gleichungssystem hat folgende Struktur:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = f(\theta, \phi_{DL}) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (8. 34)$$

$$\left(\theta \cdot (C-1)+1 \right) \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = g(\theta, \phi_{DL}) - \frac{d}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} + \phi \Big|_{z=-1} \right), \quad (8. 35)$$

$$\text{wobei } f(\theta, \phi_{DL}) = \mu \cdot \left\{ \begin{array}{l} (1-\theta) \cdot \exp\left[-v \cdot \left((1-C) \cdot \phi_{DL}^2 + C \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL}\right) - g \cdot \theta\right] \\ - p \cdot \theta \cdot \exp\left[v \cdot \left((1-C) \cdot \phi_{DL}^2 + C \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL}\right) + g \cdot \theta\right] \end{array} \right\} \quad (8.36)$$

$$\text{und } g(\theta, \phi_{DL}) = -\chi \cdot \kappa \cdot (1-\theta) \cdot \exp(-\phi_{DL}) + \frac{d}{\beta} \cdot \phi|_{z=-1} \quad (8.37)$$

Die räumliche Kopplung über das Potential wird, wie in Kap. 6 und 7, durch zwei Parameter bestimmt: die Stärke d und die Reichweite β . In die Stärke d geht auch der Kehrwert der Diffusionskonstanten des Adsorbats, also die Stärke der Kopplung des Aktivators ein, d.h., d gibt das Verhältnis der Kopplungsstärken von Inhibitor zu Aktivator wieder. Es kommt nun ein Parameter C hinzu, der den Zeitskalenunterschied der Variablen untereinander beeinflusst. Alle Eigenschaften der ϕ_{DL} -Gleichung, die in Kap. 5 erläutert wurden, gelten weiterhin, unter anderem die Nicht-Lokalität der Kopplung.

Mit den Modellgleichungen (8.31) und (8.32) kann also die Wirkung einer nicht-lokalen Kopplung auf dem Inhibitor bei diffusiver Kopplung des Aktivators untersucht werden. Da die Stärke der nicht-lokalen Kopplung in erheblichem Ausmaß durch Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten variiert werden kann, ist es möglich, die Stärke der Inhibitor-Kopplung größer als die des Aktivators zu machen, also ein $d > 1$ zu erreichen.

Trennt man, wie in Kap. 6 erläutert, den homogenen Anteil, der von den Migrationsströmen herrührt vom inhomogenen Anteil ab, um die Kopplungsstärke getrennt vom lokalen Teil variieren zu können, so lautet die Potentialgleichung:

$$(\theta \cdot (C-1) + 1) \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = \kappa \cdot \left(-\chi \cdot (1-\theta) \cdot \exp(-\phi_{DL}) + \frac{\kappa_c}{\gamma+1} \cdot (U - \phi_{DL}) \right) - \frac{d}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} - \phi|_{z=-1} \right) \quad (8.38)$$

$$\text{Dabei ist } \kappa \cdot \kappa_c = d/\beta. \quad (8.39)$$

Bei der Adsorption großer organischer Moleküle können die in der folgenden Tabelle links eingetragenen Werte der physikalischen Größen angenommen werden.

*Physikalische Größen**Dimensionslose Größen*

$L=10^{-2}$ m, $w=1.6 \cdot 10^{-2}$ m, $C_0=0.2$ F/m²,
 $C_1=0.02$ bis 0.2 F/m², $n=1$, $D_\theta=10^{-12}$ m²/s,
 $\sigma=5 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ 1/(Ω m), $\tilde{V}=0$ V,
 $N_{\max}=5 \cdot 10^{-6}$ mol/m² (für 1/2 Monolage
 Bedeckung) bis $N_{\max}=10^{-6}$ mol/m² (für 1/10
 Monolage Bedeckung), $\bar{c}_r=10^{-2}$ bis
 10 mol/m³, $\bar{c}_A=10$ mol/m³, $\phi_{sh}=5 \cdot 10^{-3}$ bis
 10^{-2} V, $k_{ad}=10^{-13}$ m³/(s·mol), $k_d=10^{-12}$ - 10^{-13}
 (1/s), $k_r=10^{-8}$ m/s (für $\bar{c}_r=10$ mol/m³) bis
 10^{-5} (für $\bar{c}_r=10^{-2}$ mol/m³).

$g=(-2) - (-4)$,
 $v=0.0107$ (für $N_{\max}=5 \cdot 10^{-6}$ mol/m²) bis
 0.05356 (für $N_{\max}=10^{-6}$ mol/m²),
 $\phi_{sh}=0.0002583$ (für $\phi_{sh}^P=5 \cdot 10^{-3}$) bis
 0.0005167 ($\phi_{sh}^P=10^{-2}$),
 $\kappa=4.729318 \cdot 10^{11}$ (m/s)⁻¹· k_r (m/s) (für
 $\bar{c}_r=10^{-2}$ mol/m³) bis $4.729318 \cdot 10^{13}$ (m/s)⁻¹·
 k_r (m/s) (für $\bar{c}_r=10$ mol/m³),
 $k_c=8.369 \cdot 10^{-6}/k_r$ ($\bar{c}_r=10^{-2}$, $\sigma=5 \cdot 10^{-2}$)
 $\mu=25.33 \cdot 10^6 \cdot k_{ad}$
 $d=6.283 \cdot 10^8$ ($\sigma=5 \cdot 10^{-2}$), $3.978 \cdot 10^6$
 ($\sigma=5 \cdot 10^{-4}$)
 $C=0.1 - 1$
 $p=0.1-1$
 $\beta=10.05$

Tabelle 2 Gegenüberstellung physikalischer und dimensionsloser Größen

8.2.4 Homogene Dynamik

Einen ersten Überblick über das qualitative Verhalten des Systems kann man durch die Untersuchung des homogenen Modells bekommen. Die Nullklinen lauten:

$$\phi_{DL,(1,2)}^{\text{hom}} = -\frac{C \cdot \phi_{sh}}{2 \cdot (1-C)} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{C \cdot \phi_{sh}}{2 \cdot (1-C)} \right)^2 - \frac{1}{2 \cdot v \cdot (1-C)} \cdot \ln \left[p \cdot \frac{\theta}{(1-\theta)} \cdot \exp[2g \cdot \theta] \right]}, \quad (8.40)$$

$$\theta = \chi \cdot \kappa_c \cdot \left(\frac{U - \phi_{DL}^{\text{hom}}}{\gamma + 1} \right) \cdot \exp[\phi_{DL}^{\text{hom}}] + 1. \quad (8.41)$$

In Abb. 8. 5 (oben) und (unten) hat die Bedeckungsnullkline die charakteristische "Pilzform". Es gibt zwei Äste der Adsorbatnullkline: einen S- und einen Z-förmigen. Die Z-förmige Nullkline entspricht einer S-förmigen Strom-Spannungs-Charakteristik (da der Strom dort hoch ist, wo die Bedeckung niedrig ist und umgekehrt). Die S-förmige Nullkline entspricht demgemäß einer Z-förmigen Strom-Spannungs-Charakteristik.

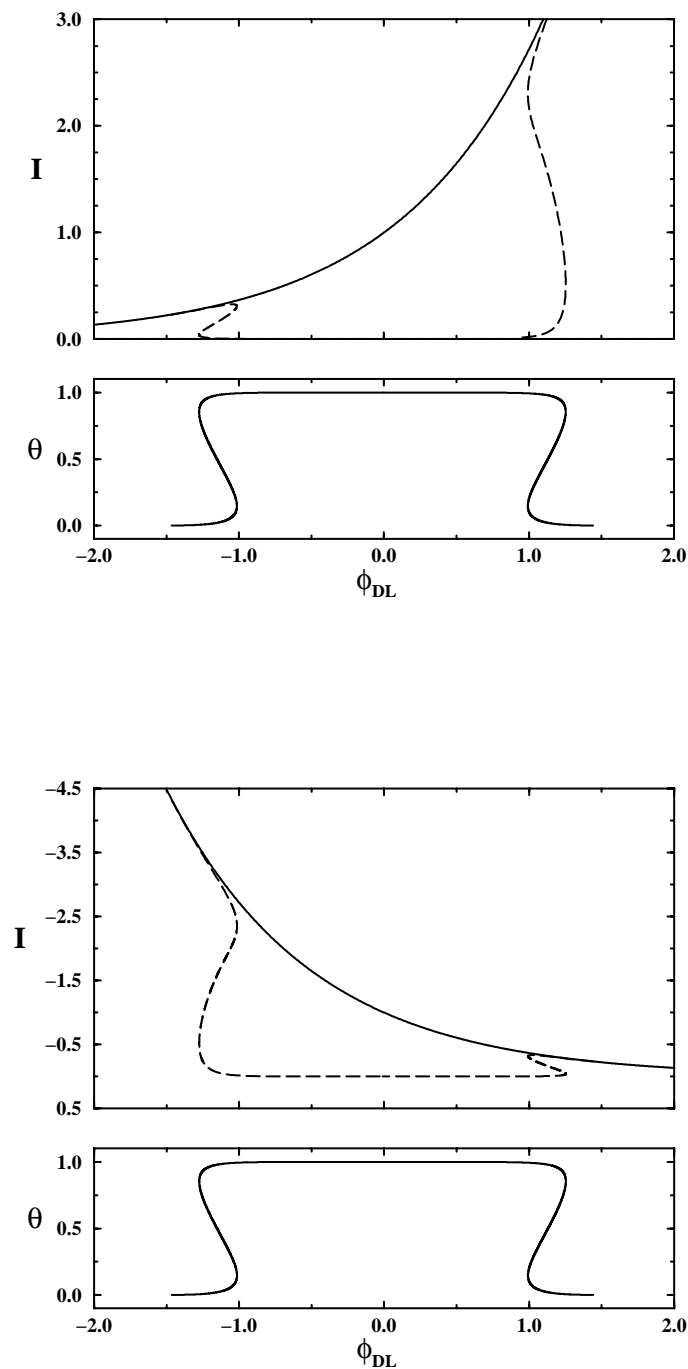


Abb. 8. 5 Oben sind abgebildet als Funktion des Doppelschichtpotentials: der Reaktionsstrom (gestrichelte Kurve) und der (exponentielle) Strom in Abwesenheit des Adsorbats (durchgezogene Kurve) im oberen Bild, sowie die Adsorptionsisotherme (durchgezogene Kurve) im unteren Bild für eine Oxidationsreaktion. Unten sind dieselben Kurven für eine Reduktionsreaktion dargestellt. Dabei ist $p=0.5$, $g=-4$, $v=2$, $\phi_{sh}=0.2$, $\gamma=0$ und $C=0.1$.

Die gesamte Kurve liegt zwischen $\theta=0$ und $\theta=1$ und um den Nullpunkt des Doppelschichtpotentials, dem Nullladungspotential im hiesigen Fall. Die mittleren Äste der S- bzw. Z-förmigen Nullkline sind instabil gegen homogene Störungen. Die Bedeckung wird bei einer positiven Störung des mittleren Astes ansteigen, bis sie den oberen Ast, also die Bedeckung der kondensierten Phase erreicht. Umgekehrt wird bei einer negativen Störung die Bedeckung sinken, bis der untere Ast erreicht ist. Der mittlere Ast ist also autokatalytisch.

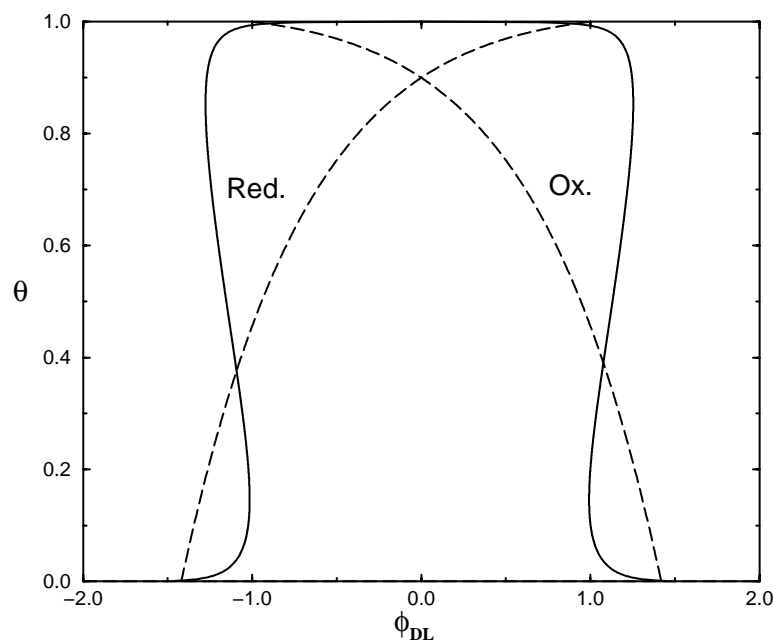


Abb. 8. 6 Nullklinien der Bedeckung (durchgezogene Kurven) und des Doppelschichtpotentials für einen Reduktionsstrom und einen Oxidationsstrom (gestrichelte Kurve). Dabei ist $U=-1$, $\kappa_c=0.1$, $p=0.5$, $g=-4$, $v=2$, $\phi_{sh}=0.2$, $\gamma=0$ und $C=0.1$.

In Abb. 8. 5 (oben) ist der Fall abgebildet, bei dem ein Oxidationsstrom fließt, d.h. der Strom ist positiv und wächst exponentiell mit dem Doppelschichtpotential. Dies ist der Grund dafür, daß der Strom niedriger ist bei negativen ϕ_{DL} und groß bei positiven ϕ_{DL} . In Abb. 8. 5 (unten) hingegen ist der Fall abgebildet, bei dem eine Reduktionsreaktion an der Arbeitselektrode stattfindet, der Strom ist hier negativ und wächst exponentiell mit $-\phi_{DL}$. Damit ist klar, daß der Strom für negative ϕ_{DL} groß und für positive ϕ_{DL} klein ist.

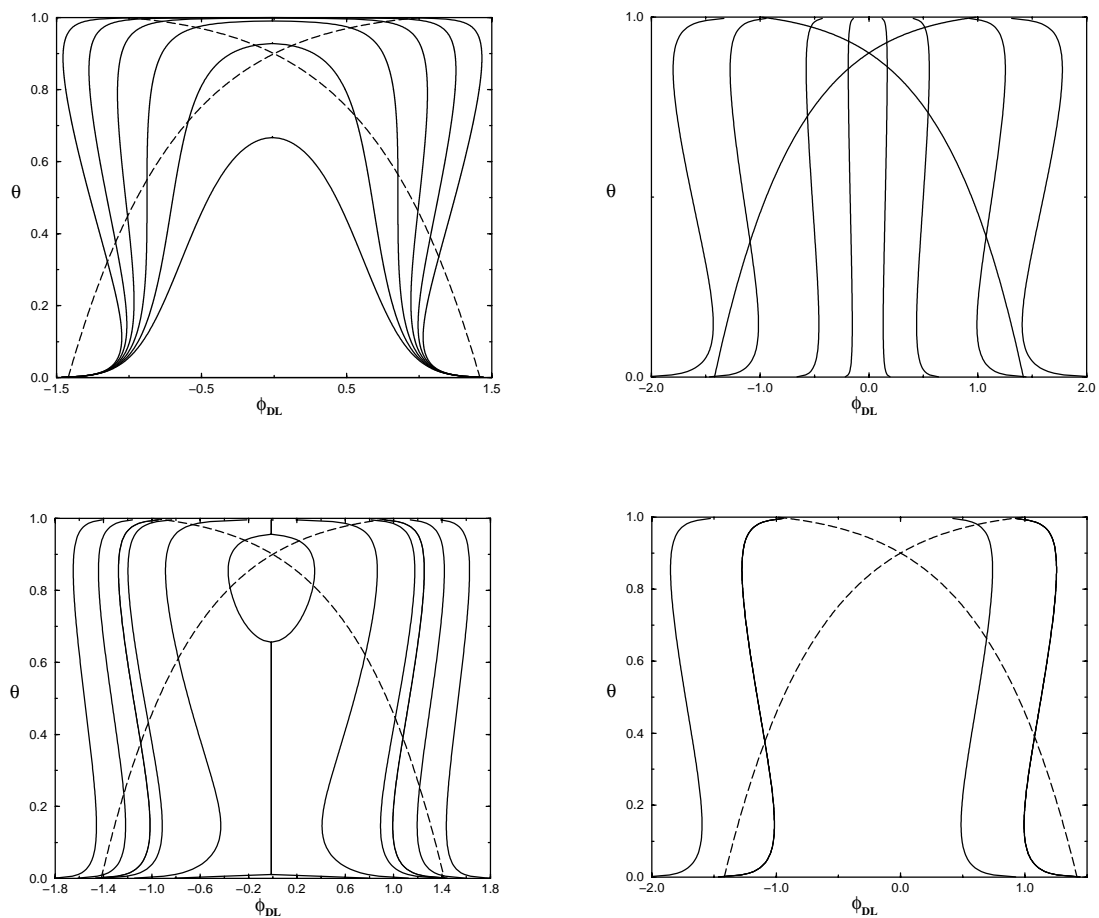


Abb. 8. 7 (a) Nullklinen der Bedeckung (durchgezogene Kurven) und Doppelschichtpotentialnullklinen (gestrichelte Kurven).

(Oben links): Für verschiedene Werte von g , wobei von innen nach außen $g=-1$, $g=-2$, $g=-4$ und $g=-5$ ist. Weiterhin ist $U=-1$, $\kappa_c=0.1$, $p=0.5$, $\phi_{sh}=0.2$ und $\nu=2$, $C=0.1$.

(Oben rechts): Für verschiedene Werte von ν , wobei von innen nach außen $\nu=100$, $\nu=10$, $\nu=5$, und $\nu=1$ ist. Weiterhin ist $U=-1$, $\kappa_c=0.1$, $p=0.5$, $\phi_{sh}=0.2$ und $g=-4$, $C=0.1$.

(Unten links): Für verschiedene Werte von p , wobei von innen nach außen $p=100$, $p=10$, $p=1$, $p=0.5$, $p=0.1$ und $p=0.01$ ist. $U=-1$, $\kappa_c=0.1$, $\nu=2$, $\phi_{sh}=0.2$ und $g=-4$, $C=0.1$.

(Unten rechts): Für verschiedene Werte von ϕ_{sh} , wobei von links nach rechts $\phi_{sh}=10$ und $\phi_{sh}=0.2$ ist. Weiterhin ist $U=-1$, $\kappa_c=0.1$, $\nu=2$, $p=0.5$ und $g=-4$, $C=0.1$.

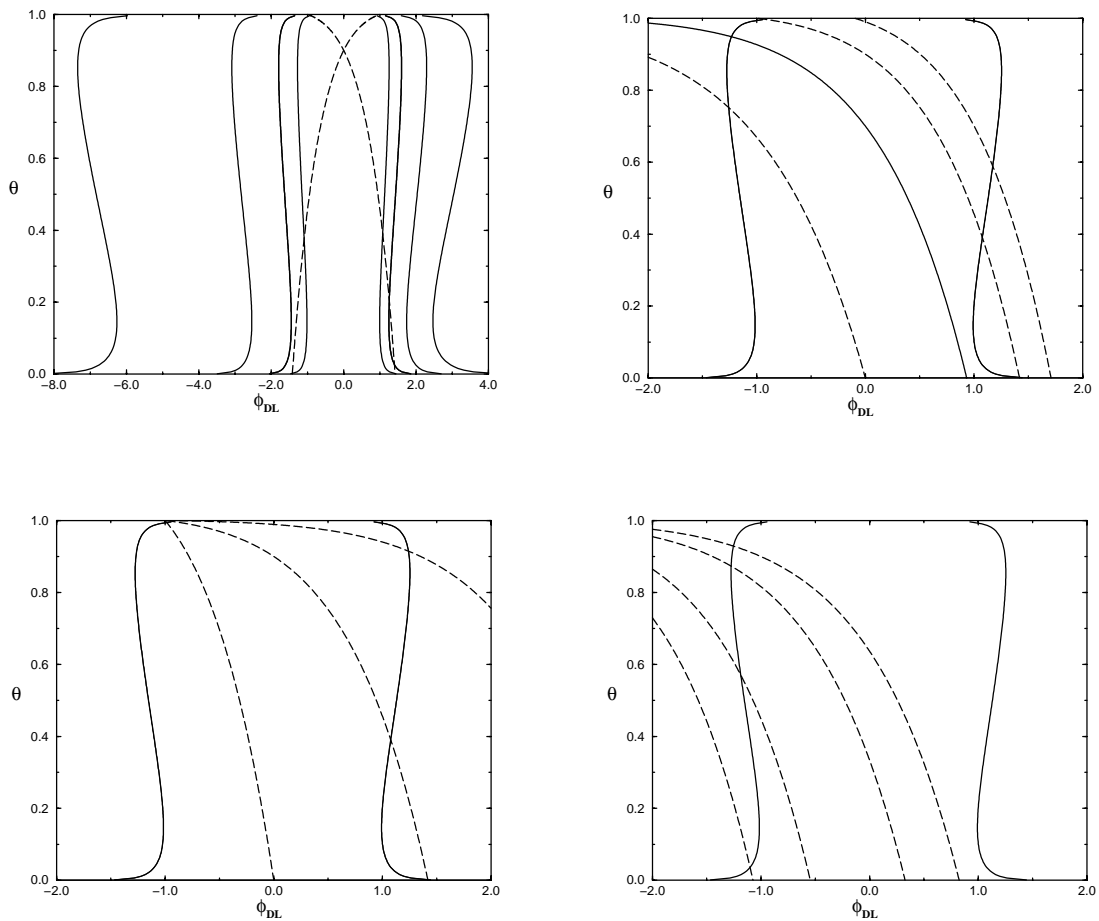


Abb. 8. 7 (b) Nullklinen der Bedeckung (durchgezogene Kurven) und Doppelschichtpotentialnullklinen (gestrichelte Kurven).

(Oben links) Für verschiedene Werte von C , wobei von innen nach außen $C = 0.$, $C = 0.5$, $C = 0.8$ und $C = 0.95$ ist. Es ist nur die Nullkline des Potentials bei einer Reduktionsreaktion gezeigt. Weiterhin ist $U = -1$, $\kappa_c = 0.1$, $\nu = 2$, $p = 0.5$ und $g = -4$, $\phi_{sh} = 0.2$.

(Oben rechts): Für verschiedene Werte von U , wobei von unten nach oben $U = -10$, $U = -3$, $U = -1$ und $U = -0.1$ ist. Weiterhin ist $C = 0.1$, $\kappa_c = 0.1$, $\nu = 2$, $p = 0.5$ und $g = -4$, $\phi_{sh} = 0.2$.

(Unten links): Für verschiedene Werte von κ_c , wobei von unten nach oben $\kappa_c = 1$, $\kappa_c = 0.1$, und $\kappa_c = 0.0$. Es ist nur die Nullkline des Potentials bei einer Reduktionsreaktion gezeigt. Weiterhin ist $C = 0.1 = 1$, $U = -1$, $\nu = 2$, $p = 0.5$ und $g = -4$, $\phi_{sh} = 0.2$.

(Unten rechts): Für verschiedene Werte von γ , wobei von unten nach oben $\gamma = 0$, $\gamma = 1$, $\gamma = 5$ und $\gamma = 1$. Es ist nur die Nullkline des Potentials bei einer Reduktionsreaktion gezeigt. Weiterhin ist $C = 0.1 = 1$, $U = -4$, $\nu = 2$, $p = 0.5$, $g = -4$, $\phi_{sh} = 0.2$ und $\kappa_c = 1$.

Abb. 8. 6 zeigt, daß die Potentialnullkline für den Fall einer Oxidationsreaktion geringe Bedeckungswerte bei negativen ϕ_{DL} und hohe Bedeckungswerte bei positiven ϕ_{DL} aufweist.

Bei einer Reduktionsreaktion verhält es sich umgekehrt. Die Potentialnullkline schneidet die Bedeckungsnullkline bei $\theta=1$ beim Potential $\phi_{DL}=U$.

In Abb. 8. 7 ist die Wirkung der einzelnen Parameter des Systems auf die Nullklinien gezeigt.

In Abb. 8. 7 (a, oben links) ist zu sehen, daß die Ausprägung des autokatalytischen Gebietes erst für negative g ab -2 eintritt und mit wachsendem $|g|$ zunimmt. Die Bedeckungsnullkline trifft die x -Achse bei variierendem g am gleichen Punkt, aber der Treffpunkt mit der $\theta=1$ -Kurve verschiebt sich entlang der Potentialachse. Für $g=-2$ wird die Bedeckung 1 nicht mehr erreicht. Die Wirkung des Parameters v ist ähnlich: Mit zunehmendem v wird die Ausprägung des Bistabilitätsgebietes stärker. Darüber hinaus verschiebt aber v die Nullkline der Bedeckung entlang der Potentialachse: Mit abnehmendem v wird die Bedeckungsnullkline zu größeren $|\phi_{DL}|$ verschoben (siehe Abb. 8. 7 (a, oben rechts)). Der Parameter p wirkt genauso wie v auf die Bedeckungsnullkline: Mit zunehmendem p wird die Bistabilität ausgeprägter, und mit abnehmendem p wird die Bedeckungsnullkline zu größeren $|\phi_{DL}|$ verschoben (siehe Abb. 8. 7 (a, unten links)). Bei sehr großen Werten von p (siehe $p=100$) wird die Bedeckung 1 nie erreicht, und die instabilen Äste der Nullkline haben nur noch eine geringe Ausdehnung in θ -Richtung. ϕ_{sh} verschiebt die Symmetrieachse der Bedeckungsnullkline (siehe Abb. 8. 7 (b, unten rechts)). Da ϕ_{sh} die Verschiebung des Nullladungspotentials bei Bedeckung $\theta=1$ wiedergibt, ist dies auch leicht verständlich. Bei $\phi_{sh}=0$ ist die Symmetrieachse genau bei $\phi_{DL}=0$. In Abb. 8. 7 (b, oben links) ist der Einfluß von C , als dem Verhältnis der Doppelschichtkapazität bei $\theta=0$ zur Kapazität bei $\theta=1$ gezeigt. C hat eine zweifache Wirkung auf die Bedeckungsnullkline: Einerseits wird mit zunehmendem C die Bistabilität ausgeprägter, und andererseits wird die Nullkline entlang der Doppelschichtpotentialachse zu größeren $|\phi_{DL}|$ verschoben. C verschiebt die Bedeckungsnullkline asymmetrisch, nämlich stärker auf der S-förmigen Seite. Dies kann man leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß C linear in den Term $C*\phi_{sh}$ eingeht, welcher die relative Lage der Bedeckungsnullklinien zum Nullladungspotential der unbedeckten Fläche ($\phi_{DL}=0$) verschiebt.

In Abb. 8. 7 (b, oben rechts) ist gezeigt, wie die externe Spannung U die Nullkline des Doppelschichtpotentials verändert. Der Übersichtlichkeit wegen ist lediglich die Nullkline für eine Reduktionsreaktion abgebildet (der Fall eines Oxidationsstromes ist symmetrisch).

Die Potentialnullkline wird mit zunehmendem U entlang der Bedeckungsachse nach unten verschoben. Der Treffpunkt mit der $\theta=0$ -Achse wird dabei zu kleineren (positiven) Potentialen, der Treffpunkt mit der $\theta=1$ -Achse zu negativeren Potentialen verschoben. κ_c hat einen ähnlichen Einfluß auf die Potentialnullkline (auch hier ist nur der Fall eines Reduktionstromes gezeigt), wie in Abb. 8. 7 (b, unten links) zu sehen ist. Der Schnittpunkt der Potentialnullkline mit der $\theta=1$ -Achse bleibt natürlich bei $\phi_{DL}=U$, der Schnittpunkt mit der $\theta=0$ -Achse verschiebt sich zu größeren Doppelschichtpotentialen.

In Abb. 8. 7 (b, unten rechts) wird der Einfluß des Parameters γ , also des externen Widerstandes, auf die Potentialnullkline untersucht: γ wirkt genau umgekehrt wie κ_c , mit zunehmendem γ wird der Schnittpunkt der Potentialnullkline mit der Bedeckungsnullkline zu höheren Bedeckungen verschoben.

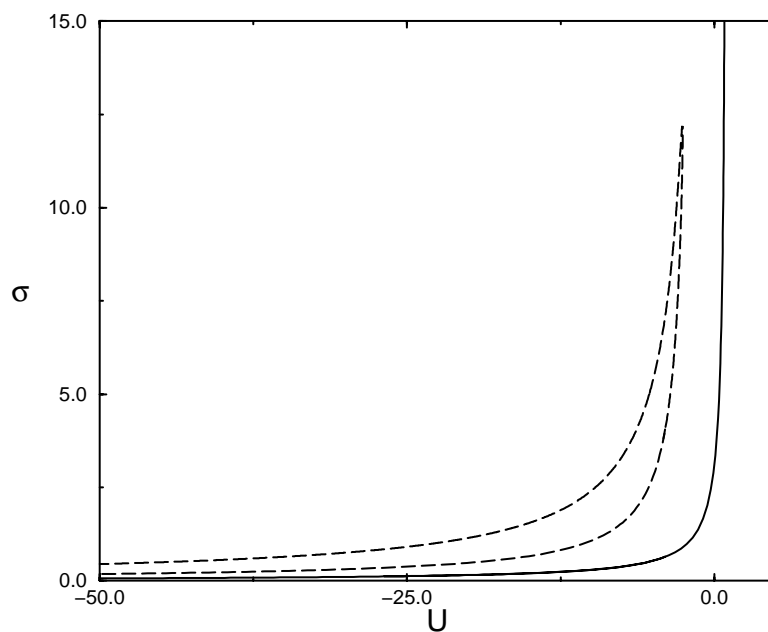


Abb. 8. 8 Zwei-Parameter-Kontinuation der Sattel-Knoten- (durchgezogene Kurve) und der Hopf-Bifurkation (gestrichelte Kurve) über σ und U . Dabei ist $\mu=4$, $\beta=10$, $\kappa_r=1$, $C=0.1$, $p=0.4$, $\phi_{sh}=0.2$, $\nu=2$.

Verfolgt man die Sattel-Knoten und die Hopf-Bifurkation in einer Zwei-Parameter-Kontinuation in σ und U , um einen Überblick über die Abhängigkeit des bistabilen und des

oszillatorische Regimes von den Parametern U und σ zu erhalten, so ergibt sich das in Abb. 8. 8 dargestellte Bifurkationsdiagramm.

Sowohl die Hopf- als auch die Sattel-Knoten Bifurkationslinie läuft entlang großen U bei kleinen Werten von σ und entlang großen σ bei kleinen U -Werten (siehe Abb. 8. 8). Das bistabile Gebiet liegt unterhalb der Sattel-Knoten-Bifurkationskurve und ist sehr klein, was darauf zurückzuführen ist, daß der autokatalytische Ast lediglich in einem sehr kleinen ϕ_{DL} -Bereich existiert. Anders als beim NDR-System und genau wie im HNDR-System (siehe Kap.4 und 7), braucht man auch hier keine minimale Leitfähigkeit, um Oszillationen zu erhalten, das System kann auch galvanostatisch oszillieren.

Um Bistabilität zu erhalten, muß die Steigung der Lastgeraden, mithin σ/β größer sein als der negativ differentielle Widerstand. Um Oszillationen zu erhalten, muß im Gegenteil σ/β kleiner sein als der negativ differentielle Widerstand im Schnittpunkt der Nullklinen. Dies ist das genaue Gegenteil zum NDR-System (siehe Kap. 4).

8.2.5 Modengleichungen

Entwickelt man die Bedeckung in einer Fourier-Reihe

$$\theta = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ a_n^{\theta}(t) \cdot \cos[nx] + b_n^{\theta}(t) \cdot \sin[nx] \right\} \quad (8. 42)$$

und setzt diese sowie (6. 13), (6. 26), (6. 27) und (6. 28)-(6. 30) in Gl. (8. 31) bzw. in (8. 32) ein, so gewinnt man die Modengleichungen für die Bedeckung und das Doppelschichtpotential:

$$\frac{da_0^{\theta}}{dt} = P_0 \left\{ a_i^{\theta}, b_i^{\theta}, a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}} \right\}, \quad (8. 43)$$

$$\frac{da_n^{\theta}}{dt} = P_n \left\{ a_i^{\theta}, b_i^{\theta}, a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}} \right\} - n^2 \cdot a_n^{\theta}, \quad (8. 44)$$

$$\frac{da_0^{\phi_{DL}}}{dt} = P'_0 \left\{ a_i^{\theta}, b_i^{\theta}, a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}} \right\}, \quad (8. 45)$$

$$\frac{da_n^{\phi_{DL}}}{dt} = P'_n \{ a_i^\theta, b_i^\theta, a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}} \}. \quad (8.46)$$

wobei P_i und P'_i die Projektionen der rechten Terme der Gl. (8. 31) und (8. 38) auf den Eigenvektor zum Eigenwert 0 bzw. n darstellen. Die Modendynamik der Sinusvektoren ist analog zu der der Cosinusvektoren.

8.2.6 Bifurkationen

Die Jacobi-Matrix des homogenen Systems ist gegeben durch die Ableitungen der zeitlichen Dynamik beider Variablen, $\dot{\theta}$ und $\dot{\phi}_{DL}$ nach den beiden Variablen, genommen an (θ^0, ϕ_{DL}^0) :

$$J = \begin{pmatrix} f_\theta & f_{\phi_{DL}} \\ g_\theta & g_{\phi_{DL}} \end{pmatrix}_{\theta^0, \phi_{DL}^0}. \quad (8.47)$$

Die Stabilität der inhomogenen Richtungen eines homogenen Fixpunktes ergibt sich aus den partiellen Ableitungen des lokalen und des räumlichen Teiles des Gleichungssystems (8. 31)-(8. 38). Der inhomogene lokale Anteil der Bedeckungsgleichung ist gleich dem homogenen Anteil, also sind auch die Ableitungen gleich.

Die partiellen Ableitungen der räumlichen Kopplungen ergeben:

$$- \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right)_{\theta^0, \phi_{DL}^0} = -n^2, \quad (8.48)$$

$$- \frac{\partial}{\partial \phi_{DL}} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right)_{\theta^0, \phi_{DL}^0} = 0, \quad (8.49)$$

$$- \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \frac{\kappa}{\theta \cdot (C-1) + 1} \cdot \left(-\frac{d}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} + \phi \Big|_{z=-1} \right) \right) \right\}_{\theta^0, \phi_{DL}^0} = 0. \quad (8.50)$$

Der Kopplungsterm hat keinen homogenen Anteil, also ist der Beitrag der Ableitung des Aktivators nach dem Inhibitor Null.

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\partial}{\partial \phi_{DL}} \left\{ \frac{1}{\theta \cdot (C-1)+1} \cdot \left(-\frac{d}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} + \phi \Big|_{z=-1} \right) \right) \right\} \right|_{\theta^0, \phi_{DL}^0} = \\ & = -b \cdot d \cdot \left(n \cdot \coth[\beta \cdot n] - \frac{1}{\beta} \right) \end{aligned} \quad (8.51)$$

$$\text{mit } b = \frac{1}{\theta^0 \cdot (C-1)+1}. \quad (8.52)$$

Wobei gilt: $b > 1$ für $0 < C < 1$, da $\theta^0 \leq 1$.

Insgesamt muß also die folgende Determinante betrachtet werden:

$$|J - \lambda \cdot I + K| = \begin{vmatrix} f_\theta - \lambda - n^2 & f_{\phi_{DL}} \\ g_\theta & b \cdot g_{\phi_{DL}} - \lambda - b \cdot d \cdot k_{el}(n) \end{vmatrix}. \quad (8.53)$$

wobei K die Matrix der räumlichen Kopplungen (8. 48), (8. 49), (8. 50) (8. 51) darstellt.

Weiterhin wurde folgende Definition verwendet:

$$k_{el}(n) = n \cdot \coth[\beta \cdot n] - \frac{1}{\beta}. \quad (8.54)$$

Die Eigenwerte sind demnach gegeben durch:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left[\begin{aligned} & -n^2 - b \cdot d \cdot k_{el}(n) + (f_\theta + b \cdot g_{\phi_{DL}}) \\ & \pm \sqrt{(n^2 + b \cdot d \cdot k_{el}(n) - (f_\theta + b \cdot g_{\phi_{DL}}))^2 - 4 \cdot h(n)} \end{aligned} \right] \quad (8.55)$$

mit

$$\begin{aligned} h(n) = & b \cdot d \cdot n^2 \cdot k_{el}(n) \\ & - (b \cdot g_{\phi_{DL}} \cdot n^2 + b \cdot d \cdot f_\theta \cdot k_{el}(n)). \\ & + (f_\theta \cdot b \cdot g_{\phi_{DL}} - b \cdot f_{\phi_{DL}} \cdot g_\theta) \end{aligned} \quad (8.56)$$

Die erste Bedingung für die Existenz stationärer Turing-Strukturen lautet

$$d > \frac{-g_{\phi_{DL}}}{f_\theta} \cdot n. \quad (8.57)$$

Im Gegensatz zu den Bedingungen in Kap. 7, wo ja die nicht-lokale Kopplung die Aktivator-Kopplung darstellte, ist hier die erste Turing-Bedingung eine Funktion nicht von $1/n$, sondern von n (vgl. (8. 57) und (7. 60)). Es ist also im hiesigen Fall so, daß die erste Turing-Bedingung für große β schwerer zu erfüllen ist als für kleine β .

In den Turing-Bedingungen (8. 57) und $\text{Min}(h(n)) < 0$ verschwindet die Abhängigkeit von dem Parameter b , eine Folge davon, daß b von einer variablenabhängigen Zeitskala herrührt. Betrachten wir wieder $h(n)$ im langreichweitigen Limit

$$h_{II}(n) = b \cdot d \cdot n^3 - (b \cdot g_{\phi_{DL}} \cdot n^2 + b \cdot d \cdot f_{\theta} \cdot n) + (f_{\theta} \cdot b \cdot g_{\phi_{DL}} - b \cdot f_{\phi_{DL}} \cdot g_{\theta}). \quad (8. 58)$$

Dann ist

$$\frac{dh_{II}(n)}{dn} = 3b \cdot d \cdot n^2 - (2b \cdot g_{\phi_{DL}} \cdot n + b \cdot d \cdot f_{\theta}). \quad (8. 59)$$

Aus $dh(n)/dn = 0$ erhält man

$$n_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2g_{\phi_{DL}}}{3d} \pm \sqrt{\left(\frac{2g_{\phi_{DL}}}{3d} \right)^2 + \frac{4d \cdot f_{\theta}}{3d}} \right). \quad (8. 60)$$

Da $f_{\theta} > 0$ ist, ist der Term unter der Wurzel immer positiv. $h_{II}(n)$ hat zwei Extrema. Wie in Kap.7 ist auch hier $d^2h_{II}(n_1)/dn^2 > 0$ und $d^2h_{II}(n_2)/dn^2 < 0$, so daß n_1 ein Minimum und n_2 ein Maximum ist.

Betrachten wir das Gleichungssystem, bei dem κ_c und d/β nicht kontrafaktisch abgetrennt werden.

In einer Zwei-Parameter-Kontinuation des Gleichungssystems über U und d kann die relative Position der Turing-Bifurkation, der Hopf-Bifurkation sowie der Sattel-Knoten-Bifurkation untersucht werden.

Aus Abb. 8. 9 wird ersichtlich, daß die Turing-Bifurkationskurve entlang der unteren Hopf-Bifurkationskurve läuft und diese bei $d=28$, $U=-1.52$ im Turing-Hopf-Kodimension-Zwei-Punkt endet. Stationäre Strukturen sind oberhalb der Turing-Bifurkationslinie zu erwarten. Es gibt also einen großen Bereich, in dem die Turing-instabilen Moden mit einem

homogenen Grenzyklus koexistieren. In einem relativ schmalen U -Bereich bei großen d liegt der Turing-instabile Bereich außerhalb des oszillatorischen Regimes, so daß man dort einfache Turing-Strukturen erwarten kann.

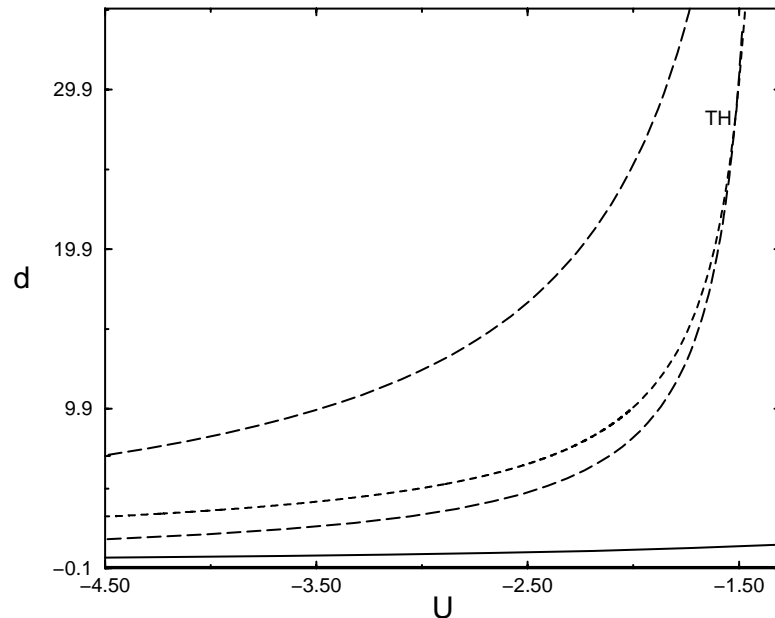


Abb. 8. 9 Zwei-Parameter-Kontinuation der Turing-Bifurkation (punktierte Kurve), der Hopf-Bifurkation (gestrichelte Kurve) und der Sattel-Knoten-Bifurkation (durchgezogene Kurve) in Abhängigkeit von U und d . Die weiteren Parameter lauten: $\mu=71.47$, $\beta=10$, $r_K=1$, $p=0.4$, $\phi_{sh}=0.2$, $\nu=2$, $C=0.1$, und $\gamma=0$.

Betrachtet man eine Zwei-Parameter-Kontinuation über γ , dem dimensionslosen Parameter, der proportional dem externen Widerstand ist, mithin die Stärke der globalen Kopplung durch den externen Schaltkreis bezeichnet, und d , so sieht man, daß die Turing-Bifurkationslinie entlang der oberen Hopf-Bifurkationslinie verläuft (siehe Abb. 8. 10 (a)). Lediglich bei kleinen Werten von γ ist also eine Turing-Bifurkation möglich, ein Ergebnis, daß auch schon für das HNDR-System erhalten wurde.

In Abb. 8. 10 (b) ist zu sehen, daß die kritische Wellenzahl mit zunehmendem γ relativ langsam abnimmt. Erst für $\gamma=35$ ist die kritische Wellenzahl kleiner Eins. In Kap. 5 ist gezeigt worden, daß eine positive globale Kopplung des Inhibitors, wie sie auch hier vorliegt, einen stabilisierenden oder destabilisierenden Einfluß auf die homogene Mode haben kann, je nachdem, wie die Werte für die Stärke der globalen Kopplung und die

Parameter des homogenen Systems sind. In Abb. 8. 11 ist gezeigt, daß im hier von uns betrachteten Fall tatsächlich Parameterwerte existieren, für die die globale Kopplung destabilisierend wirkt (oben), und Parameterwerte, bei denen sie stabilisierend wirkt (unten).

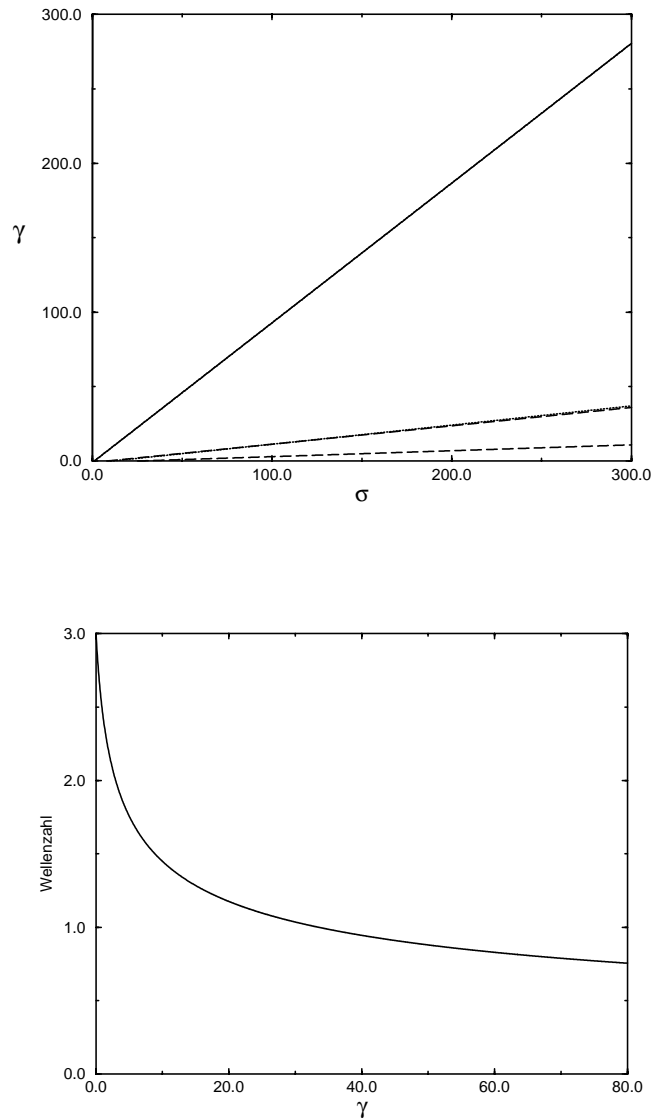


Abb. 8. 10 Zwei-Parameter-Kontinuation über γ und d der Turing-Bifurkation (punktierte Kurve), der Hopf-Bifurkation (gestrichelte Kurve) und der Sattel-Knoten-Bifurkation (durchgezogene Kurve) (a). Kritische Wellenzahl der Turing-Bifurkation entlang der Turing-Bifurkationskurve (b). Die weiteren Parameter lauten: $U=2$, $\mu=71.47$, $\beta=10$, $r_{\kappa}=1$, $p=0.4$, $\phi_{sh}=0.2$, $\nu=2$ und $C=0.1$.

Allerdings ist es in unserem Fall so, daß die Stabilisierung der homogenen Mode für Parameterwerte eintritt, bei denen das gesamte Eigenwertspektrum negativ ist. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Stärke der elektrochemischen räumlichen Kopplung nicht unabhängig vom homogenen System variiert werden kann, wie in Kap. 6 erklärt wurde. Damit ist also die Herausbildung inhomogener Strukturen durch die globale Kopplung in unserem System nicht möglich.

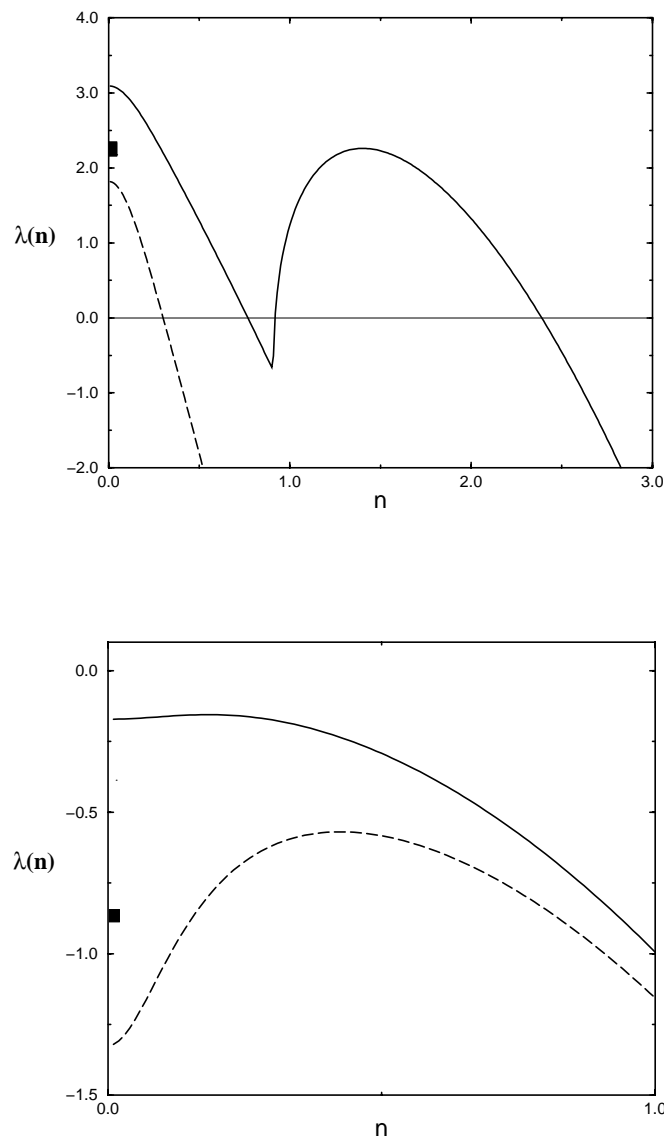


Abb. 8. 11 Dispersionskurve für $\gamma=0$ (durchgezogene Kurve) und $\gamma=1$ (gestrichelte Kurve) bei $m=10$ (a) und bei $m=0.1$ (b). Die anderen Systemparameter sind: $d=6$, $\beta=10$, $\kappa_r=1$, $U=4.5$, $p=0.4$, $v=2$, $\phi_{sh}=0.2$, $g=-4$ und $C=0.1$.

Wie schon in Kap. 6 erläutert, kann man, anstatt γ allein zu erhöhen und damit gleichzeitig die Fixpunkte des Systems zu verändern, auch bei der Erhöhung von γ d nachführen, um so die gleiche homogene Dynamik zu erhalten. Wendet man letzteres Verfahren an, so kann man d erhöhen, ohne den autokatalytischen Ast zu verlassen. Ein größeres d bedeutet aber gleichzeitig eine stärkere Kopplung des Inhibitors, also erleichterte Bedingungen für die Turing-Bifurkation. Durch Erhöhung der globalen Kopplung bei gleichzeitiger Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit sollten sich also stationäre Strukturen leicht ausbilden können.

8.2.7 Simulationen und Diskussion

Wird das Gleichungssystem (8. 31)-(8. 32) für Parameterwerte integriert, wo lediglich die Moden innerhalb der Turing-Parabel instabil sind, so erhält man räumlich stationäre Muster. In Abb. Abb. 8. 12 ist der Fall gezeigt, wo die erste und die zweite Mode des homogenen Fixpunktes instabil sind, die erste aber die instabilste ist.

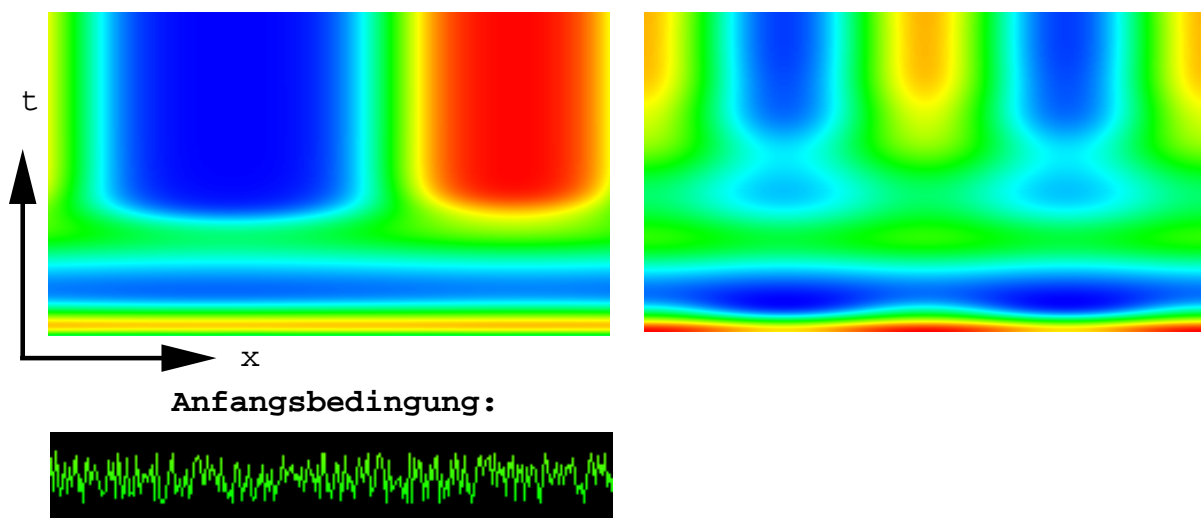


Abb. 8. 12 Falschfarbendarstellung der Bedeckung an der Arbeitselektrode. Links ist die Anfangsbedingung durch eine Zufallsverteilung der Bedeckung gegeben, welche unterhalb der Rechnung abgebildet ist⁵. Rechts ist die Anfangsbedingung eine Auslenkung aus dem homogenen Fixpunkt in der zweiten Mode der Bedeckung. Es wurde mit einem Zeitschritt von $5 \cdot 10^{-3}$ 1000 Punkte lang integriert. Die Parameter lauten: $d=28$, $\beta=10$, $\mu=5$, $\kappa=1$, $C=0.1$, $U=-1.8$, $g=-4$, $p=0.4$, $v=2$, $\phi sh=0.2$ und $\gamma=0$.

Aus Abb. Abb. 8. 12 (links) wird deutlich, daß eine stationäre, räumlich periodische Struktur mit der instabilsten Wellenzahl, in diesem Fall die Wellenzahl Eins, durch eine

zufallsverteilte Anfangsbedingung herauswächst. Startet man auf dem homogenen Fixpunkt mit einer Auslenkung der zweiten Mode der Bedeckung, so wächst eine Struktur mit der Wellenzahl Zwei heraus (siehe Abb. 8. 12 (rechts)), da auch die Wellenzahl Zwei zu instabil ist. Dort, wo die Adsorbatbedeckung hoch ist (rot), ist die Reaktion gehemmt, lediglich an den Orten, wo sie niedrig ist (blau), läuft die Reaktion mit nennenswertem Umsatz ab. Also kann man die Strukturen als reaktive Inseln ansehen. Je nachdem, welches die kritische Mode ist, gibt es eine oder mehrere Inseln.

Wird das Gleichungssystem für Parameterwerte integriert, bei denen sowohl die homogene Mode als auch die Wellenzahlen in der Turing-Parabel instabil sind, so kann es zu Bistabilität zwischen einer homogenen Oszillation und Turing-Strukturen kommen, wie in Abb. 8. 13 dargestellt ist.

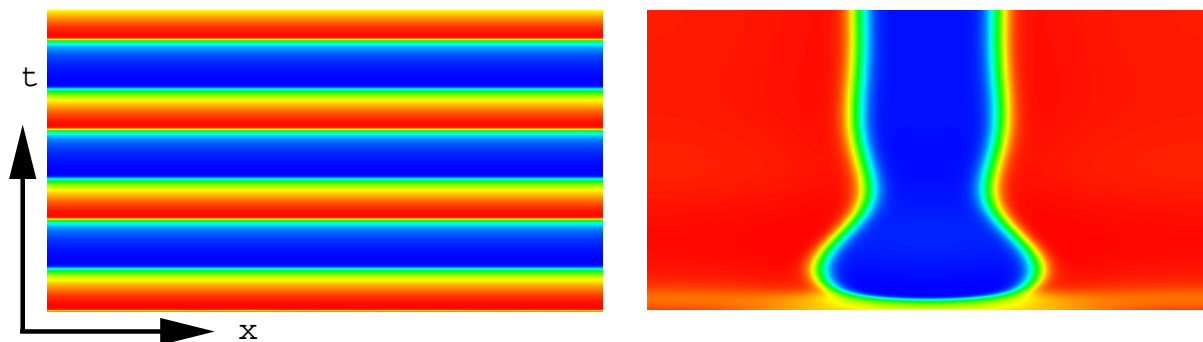


Abb. 8. 13. Falschfarbendarstellung der Bedeckung an der Arbeitselektrode für verschiedene Anfangsbedingungen. Links wurde die Rechnung mit einer Zufallsverteilung gestartet, rechts auf dem homogenen Fixpunkt plus einer Auslenkung in der ersten Mode der Bedeckung. Es wurde mit einem dimensionslosen Zeitschritt von 10^{-3} , 1000 Punkte lang integriert. Die Parameter lauten: $d=28$, $\beta=10$, $\mu=71.47$, $\kappa=1$, $C=0.1$, $U=-1.52$, $g=-4$, $p=0.4$, $v=2$, $\phi_{sh}=0.2$ und $\gamma=0$.

Die in Abb. 8. 13 abgebildeten Simulationen zeigen, daß das System je nach Anfangsbedingung entweder homogen oszillatorisch ist oder eine räumlich stationäre Struktur aufweist. Stabil sind die periodischen Strukturen der Wellenzahlen Eins bis Drei (Zwei und Drei sind in Abb. 8. 13 nicht gezeigt). Es wurde bei allen in Abb. 8. 13 gezeigten Simulationen durch längere Rechnungen geprüft, daß das Langzeitverhalten dem dargestellten Verhalten entspricht.

⁵ In allen folgenden Simulationen mit zufallsverteilter Anfangsbedingung wurde die hier abgebildete verwendet.

Wenn man μ weiter gegenüber seinem Wert in Abb. 8. 13 erhöht, alle weiteren Parameter aber gleich läßt, so findet man zeitlich oszillierende räumliche Strukturen der Wellenzahl Eins (siehe Abb. 8. 14).

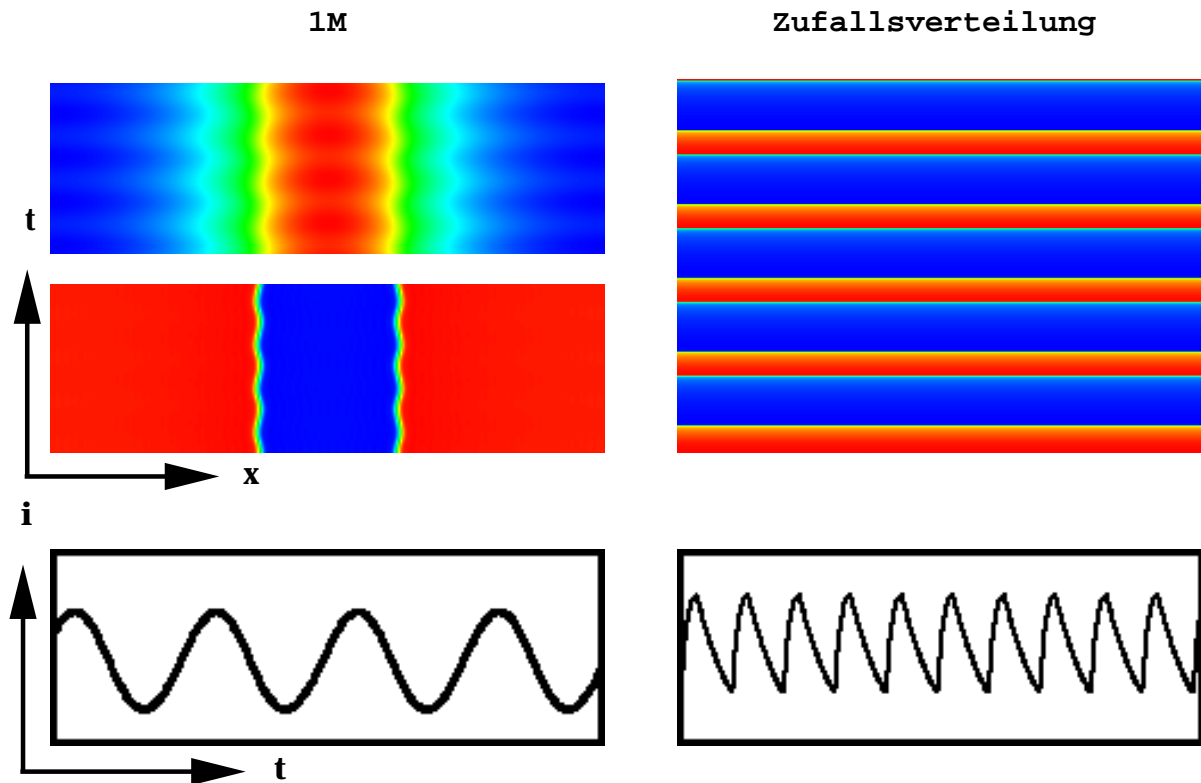


Abb. 8. 14. Falschfarbendarstellung der Bedeckung (oben) und des Doppelschichtpotentials (unten) an der Arbeitselektrode für eine Auslenkung in der ersten Bedeckungsmode (links) und Bedeckung für eine zufallsverteilte Auslenkung in der Bedeckung (rechts). Darunter ist jeweils der Gesamtstrom abgebildet. Es wurde mit einem Zeitschritt von $2 \cdot 10^{-3}$ integriert. Links sind das Bild und der Gesamtstrom nach 50 000 Punkten und rechts nach 10 000 Punkten gezeigt. Die Parameter lauten: $d=28$, $\beta=10$, $\mu=830$, $\kappa=1$, $C=0.1$, $U=-1.52$, $g=-4$, $p=0.4$, $v=2$, $\phi_{sh}=0.2$ und $\gamma=0$.

Wie Abb. 8. 14 zeigt, koexistiert eine raum-zeitliche Struktur der Wellenzahl Eins mit der homogenen Oszillation. Es wurde überprüft, daß alle anderen Anfangsbedingungen, außer einer Auslenkung in der ersten Bedeckungsmode, zu homogenen Oszillationen führen. Die Frequenz, mit der die räumliche Struktur oszilliert, ist nicht die Frequenz der homogenen Oszillation (vgl. den Gesamtstrom rechts und links). Es handelt sich hier also nicht um die im Kap. 2 vorgestellten mixed-mode-Oszillationen in der Nähe eines Turing-Hopf-Kodimension-Zwei-Punktes, sondern um eine weitere Form von mixed-mode Oszillationen. Das Potential verändert sich weniger abrupt als die Bedeckung. Dies hat seinen Grund darin, daß die Bedeckung nur in einem sehr kleinen Potentialbereich und dort sehr stark

variiert (siehe die Nullklinen Abb. 8. 7). Alle Wellenzahlen bis zur 13-ten inklusive der homogenen Mode sind bei den Parameterwerten der Abb. 8. 14 instabil.

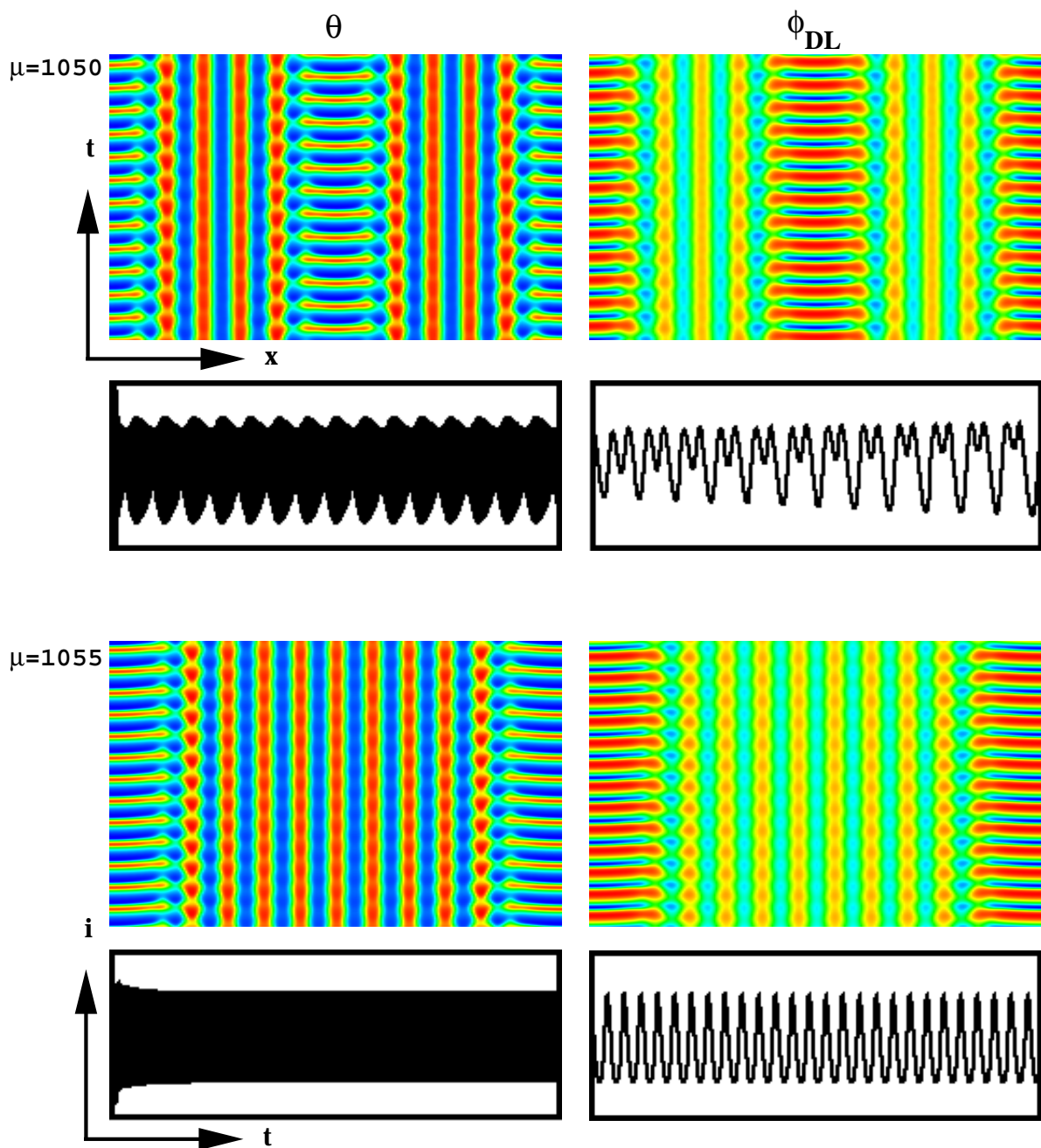


Abb. 8. 15. Falschfarbendarstellung der Bedeckung (links) und des Potentials (rechts) an der Arbeitselektrode für zwei Werte von μ . Oben ist $\mu=1050$ und unten ist $\mu=1055$. Als Anfangsbedingung wurde eine Auslenkung des homogenen Fixpunktes in der ersten Mode der Bedeckung verwendet. Es wurden 50 000 Punkte mit einem Zeitschritt von $2 \cdot 10^{-4}$ integriert. Unterhalb der Rechnungen ist der Gesamtstrom von 1-50000 (links) und von 49500-50000 (rechts) abgebildet. Die restlichen Parameter lauten: $d=63$, $\beta=10$, $\kappa=100$, $U=-2$, $C=0.1$, $\kappa_c=2$, $g=-4$, $p=0.4$, $v=2$, $\phi_{sh}=0.2$ und $\gamma=0$.

Führt man Simulationen des Gleichungssystems (8. 31)-(8. 38) durch, bei dem der homogene Anteil der Migrationsströme unabhängig vom inhomogenen Anteil variiert werden kann, so erhält man raum-zeitliche Strukturen, bei denen ein Teil der Elektrode homogen oszilliert, ein anderer Teil aber zeitlich modulierte Turing-Strukturen aufweist. Dieses Muster ist für zwei verschiedene Werte von μ in Abb. 8. 15 dargestellt.

Für einen Wert von μ von 1050 sind zwei oszillatorische Bereiche in Turing-ähnliche Bereichen eingeschlossen, für $\mu=1055$ ist es nur ein oszillatorischer Bereich (siehe Abb. 8. 15). Erhöht man μ weiter, so verschwindet das raum-zeitliche Muster, und die Dynamik wird homogen. Bei Erniedrigung von μ auf 1040 z.B. ist das Verhalten wie bei $\mu=1055$. Bei weiterer Erniedrigung kommt es wiederum zu homogenen Oszillationen. Demnach kommt es bei $\mu=1050$ zu einer Periodenverdopplung, die man auch im Strom sehen kann. Startet man mit einer zufallsverteilten Anfangsbedingung, so erhält man homogene Oszillationen. Desgleichen mit einer Auslenkung der zweiten oder einer höheren Mode. Das bedeutet, daß die komplexe periodische raum-zeitliche Dynamik, die in Abb. 8. 15 dargestellt ist, mit der homogenen Oszillation koexistiert.

8.3 Modell mit räumlich modulierter Wechselwirkung

Die Annahme globaler Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten beim Phasenübergang ist unrealistisch: Die Moleküle erzeugen kollektiv ein attraktives Wechselwirkungspotential $W(x)$, welches räumlich moduliert ist. Es ist sogar anzunehmen, daß die Reichweite des Wechselwirkungspotentials $W(x)$ klein sein wird, da die Van-der-Waals-Kräfte sich lediglich über einige Gitterplätze erstrecken. Wie schon oben erwähnt, ist allerdings die Modellierung extrem kurzreichweitiger Wechselwirkungen streng nur durch einen statistischen Ansatz möglich.

A. Mikhailov, M. Hildebrand und G. Ertl haben für Oberflächen im Vakuum ein mesoskopisches Modell entwickelt, welches auf der Konkurrenz von kurzreichweitigen attraktiven Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen und Reaktions-Diffusionskinetik im Nichtgleichgewicht basiert [167, 68-71]. Typische Wellenlängen der Muster liegen zwischen dem Wechselwirkungsradius der Adsorbate (nm) und der charakteristischen Diffusionslänge der Reaktionskinetik (μm -mm). Sie haben in ihrem Modell Fluktuationen berücksichtigt.

In [167] haben A. Michailov und G. Ertl vorgeschlagen, die Frumkin-Isotherme folgendermaßen zu modifizieren:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p \cdot \frac{k_{\text{ad}}}{k_{\text{d}}} \cdot c_A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_0 + W(x)}{RT}\right), \quad (8.61)$$

wobei p den Partialdruck der Adsorbatspezies darstellt. Hierbei wird das Wechselwirkungspotential $W(x)$ allgemein über das Integral der mit $w(x)$ gewichteten Bedeckung bestimmt:

$$W(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(x-x') \cdot \theta(x') \cdot dx' \quad (8.62)$$

$w(x)$ kann dann spezifiziert werden, je nachdem mit welchem Typ von Wechselwirkung man es zu tun hat. Für ein negatives Vorzeichen von $w(x)$ handelt es sich um ein attraktives, für ein positives um ein repulsives Wechselwirkungspotential. Sie haben für das Wechselwirkungspotential die um die Null zentrierte Gauß-Funktion verwendet:

$$w(x) = \frac{w_{\text{max}}}{\sqrt{\pi} \cdot x_0} \exp\left(-\frac{x^2}{x_0^2}\right), \quad (8.63)$$

mit x_0 der Reichweite des Potentials und w_{max} seiner maximalen Amplitude.

Schon Anfang der achtziger Jahre hat Y. Kevrekidis gezeigt, daß es in einem solchen System aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zu einer desynchronisierenden räumlichen Kopplung kommen muß [168, 47]. Diese Kopplung destabilisiert immer den autokatalytischen Ast der Bedeckungsisotherme. A. Michailov und G. Ertl haben diese räumlichen Kopplung folgendermaßen modelliert (dieser Abschnitt ist dem Artikel [167] entlehnt).

$W(x)$ erzeugt eine Kraft

$$F = -\frac{\partial W(x)}{\partial x}, \quad (8.64)$$

die auf die Teilchen im System wirkt und einen Teilchenstrom j erzeugt. Ein einzelnes Teilchen, der Kraft F ausgesetzt, würde sich mit der Driftgeschwindigkeit

$$v = B \cdot F \quad (8.65)$$

bewegen, wobei B die Mobilität auf der Oberfläche ist. Nach Einstein ist sie gegeben durch:

$$B = \frac{D}{k_B \cdot T}. \quad (8.66)$$

Dann wäre der Teilchenstrom durch eine Einheitsfläche pro Zeiteinheit $\theta \cdot v$. Da aber der Teilchenstrom nur dort möglich ist, wo keine Teilchen sind, ist er auf die zugängliche Oberfläche $1-\theta$ begrenzt. Der durch das Wechselwirkungspotential induzierte Teilchenfluß ist demnach gegeben durch:

$$j = \frac{D}{N_{\max} \cdot RT} \cdot \frac{\partial W(x)}{\partial x} \cdot \theta \cdot (1-\theta). \quad (8.67)$$

Der Transportterm setzt sich zusammen aus dem Teilchenfluß aufgrund von Diffusion und aufgrund des Wechselwirkungspotentials. Bei konstantem Diffusionskoeffizienten D gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial j}{\partial x} &= D \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{D}{N_{\max} \cdot RT} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x} \cdot \theta \cdot (1-\theta) \right) \\ &= D \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{D}{N_{\max} \cdot RT} \cdot \frac{\partial^2 W(x)}{\partial x^2} \cdot \theta \cdot (1-\theta) + \frac{D}{N_{\max} \cdot RT} \cdot \frac{\partial W(x)}{\partial x} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot (1-2\theta) \end{aligned} \quad (8.68)$$

Damit kann die raum-zeitliche Entwicklung der Bedeckung ohne Reaktion unter Vernachlässigung der Fluktuationen mit folgender Gleichung beschrieben werden [68]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{\text{ad}} \cdot p \cdot (1-\theta) + k_d \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{W(x)}{k_B \cdot T}\right) + \frac{\partial^2 j}{\partial x^2}. \quad (8.69)$$

Wie in [168], [47] und [68] gezeigt, ist die räumlichen Kopplung im gesamten bistabilen Gebiet, d.h., in dem spinodalen Gebiet, destabilisierend. Dies bedeutet, die Adsorbate werden den Konzentrationsgradienten hinauf und nicht hinunter transportiert.

M. Hildebrand und A. Mikhailov haben in weiteren Untersuchungen gezeigt, daß man mit einer Erweiterung der Gl. (8.69) um eine Reaktion aufgrund dieser „negativen“ Diffusion mit einer einzigen Variablen stationäre (Turing-ähnliche) Strukturen an Fest/Gas-

Oberflächen im Submikrometerbereich erhalten kann [69]. Weiterhin haben sie in einem Zwei-Variablen-Modell laufende Strukturen finden können [70]. F. Ulmer, M. Hildebrand und A. Mikhailov haben in einem Zwei-Variablen-Modell mit Gl. (8. 69) als Aktivatorgleichung auch raum-zeitliche mixed-mode-Oszillationen gefunden [87].

Es wird im folgenden anhand von Dispersionsrelationen diskutiert, wie die Ankopplung an die Potentialgleichung in der Elektrochemie die Muster beeinflusst, wenn man die desynchronisierende Kopplung durch die attraktive Wechselwirkung der Adsorbate berücksichtigt. Wendet man das Modell von Mikhailov, Ertl und Hildebrand auf die Elektrochemie an, so erhält man folgende Gleichung für die raum-zeitliche Entwicklung der Bedeckung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial t} = & k_{ad} \cdot \bar{c}_A \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{1}{2N_{max} \cdot RT} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot (C_0 - C_1) \cdot \phi_{DL}^2 + C_1 \cdot \phi_s \cdot \phi_{DL} \right) \right] \\ & \cdot \exp \left[-\frac{W(x)}{2N_{max} \cdot RT} \right] \\ & - k_d \cdot \theta \cdot \exp \left[\frac{1}{2N_{max} \cdot RT} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot (C_0 - C_1) \cdot \phi_{DL}^2 + C_1 \cdot \phi_s \cdot \phi_{DL} \right) \right] \\ & \cdot \exp \left[\frac{W(x)}{2N_{max} \cdot RT} \right] + D_\theta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{D_\theta}{N_{max} \cdot RT} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial W}{\partial x} \cdot \theta \cdot (1 - \theta) \right) \end{aligned} \quad (8. 70)$$

wobei W durch (8. 62) definiert ist. Die Potentialgleichung bleibt unverändert (8. 19).

8.3.1 Das dimensionslose Modell

Das dimensionslose Wechselwirkungspotential ergibt sich aus dem dimensionsbehafteten folgendermaßen:

$$\frac{1}{N_{max} \cdot R \cdot T} \cdot W_{max} \rightarrow W_{max} \quad (8. 71)$$

Dann ist

$$\frac{W(x)}{N_{max} \cdot RT} = \frac{W_{max}}{\sqrt{\pi} \cdot x_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{(x - x')^2}{x_0^2} \right) \cdot \theta(x') dx' \rightarrow W(x) \quad (8. 72)$$

$$\text{mit } 2\pi/L \cdot x_0 \gg x_0. \quad (8. 73)$$

Damit lautet die dimensionslose Bedeckungsgleichung:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu \cdot \left\{ \begin{aligned} & (1 - \theta) \cdot \exp \left[-v \cdot \left((1 - C) \cdot \phi_{DL}^2 + C \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL} \right) - W(x) \right] \\ & - p \cdot \theta \cdot \exp \left[v \cdot \left((1 - C) \cdot \phi_{DL}^2 + C \cdot \phi_{sh} \cdot \phi_{DL} \right) + W(x) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.74)$$

$$+ \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)$$

Die dimensionslose Gleichung für das Potential bleibt unverändert (8. 38).

8.3.2 Dispersionsrelationen

Die Dispersionsrelation des räumlich modulierten Modells wird in direkter Erweiterung der Berechnung der Dispersionsrelation des Modells durch M. Hildebrand aufgestellt [69, 71] (ausführlicher beschrieben in [87]).

Rechnet man das Wechselwirkungsintegral im Fourier-Raum aus, wie in Kap. 5 vorgeführt wurde, erhält man die Ausdrücke (5. 33)-(5. 35). In linearer Näherung ist dann der Transportterm aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen:

$$\theta^0 \cdot (1 - \theta^0) \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x) \quad (8.75)$$

$$= \theta^0 \cdot (1 - \theta^0) \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(w_{\max} \cdot \exp \left(-\frac{x_0^2 \cdot n^2}{4} \right) \cdot \left(a_n^\theta \cdot \cos(nx) + b_n^\theta \cdot \sin(nx) \right) \right)$$

Damit ist die Kopplungsfunktion des attraktiven Wechselwirkungsterms im Modenraum gegeben durch:

$$w(n) = w_{\max} \cdot n^2 \cdot \exp \left(-\frac{x_0^2 \cdot n^2}{4} \right). \quad (8.76)$$

Die Eigenwerte sind demnach folgendermaßen bestimmt:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left[\begin{aligned} & -n^2 - w(n) - b \cdot d \cdot k_{el}(n) + (f_\theta + b \cdot g_{\phi_{DL}}) \\ & \pm \sqrt{\left(n^2 + w(n) b \cdot d \cdot k_{el}(n) - (f_\theta + b \cdot g_{\phi_{DL}}) \right)^2 - 4 \cdot h(n)} \end{aligned} \right], \quad (8.77)$$

mit

$$\begin{aligned}
 h(n) = & b \cdot d \cdot n^2 \cdot k_{el}(n) \cdot w(n) \\
 & - \left(b \cdot g_{\phi_{DL}} \cdot (n^2 + w(n)) + b \cdot d \cdot f_{\theta} \cdot k_{el}(n) \right) \\
 & + \left(f_{\theta} \cdot b \cdot g_{\phi_{DL}} - b \cdot f_{\phi_{DL}} \cdot g_{\theta} \right)
 \end{aligned} \tag{8.78}$$

Da $w(n) < 0$ ist, sind auch Wellenbifurkationen möglich, wie auch in [70] gefunden. Es wird hier darauf verzichtet, diesen Effekt auch in unserem Modell zu untersuchen. Wichtig ist uns was mit der Turing-Bifurkation geschieht. In Abb. 8. 16 ist ein Vergleich der Dispersionsrelationen des Gleichungssystems mit diffusiver Aktivatorkopplung und Migrationskopplung des Inhibitors (Gleichungssystem (8. 31) und (8. 38)) mit dem Gleichungssystem, wo der Aktivator durch Diffusion und attraktive Wechselwirkung gekoppelt ist, der Inhibitor durch Migration (Gleichungssystem (8. 74) und (8. 38)) gezeigt. Als weitere Vergleichskurve ist der Verlauf der Dispersionskurve gezeigt in dem Fall, wo der Aktivator durch Diffusion und attraktive Wechselwirkung gekoppelt ist, der Inhibitor aber ungekoppelt ist.

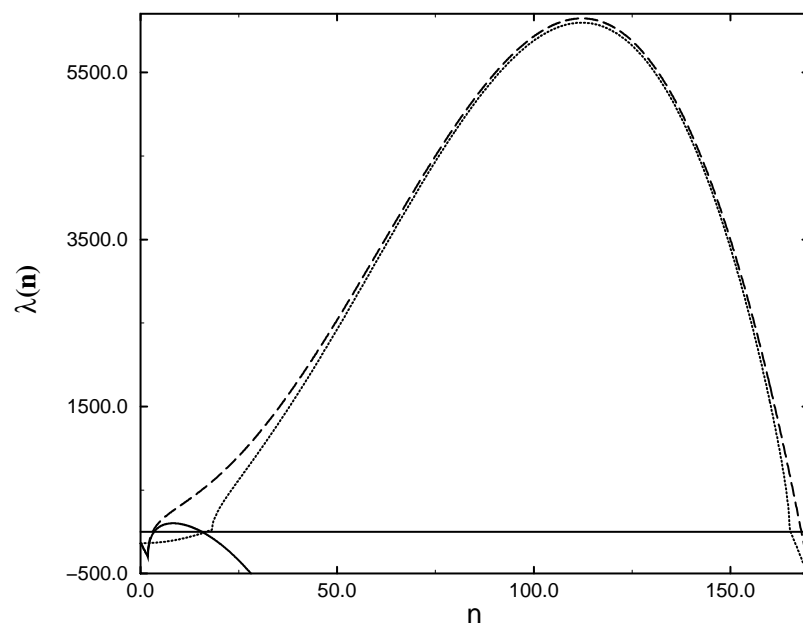


Abb. 8. 16 *Dispersionsrelation des Modells mit elektrochemischer Kopplung (Gleichungssystem (8. 31) und (8. 38)) (durchgezogene Kurve), des Modells mit einer Kopplung durch attraktive Wechselwirkung (Gleichungssystem (8. 74) und (8. 38)) mit $d=0$ (punktierte Kurve) und eines Modells mit beiden Kopplungen (Gleichungssystem (8. 74) und (8. 38)) (gestrichelte Kurve) für $x_0=0.01$. Die restlichen Parameter lauten: $d=100$, $\beta=10$, $\mu=300$, $\kappa_r=100$, $C=0.1$, $p=0.4$, $\kappa_c=2$, $g=w_{max}=-4$, $v=2$, $\phi_{sh}=0.2$ und $\gamma=0$.*

Aus den in Abb. 8. 16 gezeigten Dispersionskurven kann man schließen, daß die Inhibitorkopplung den ersten Teil der Kurve, die Aktivatorkopplung den zweiten Teil der Kurve bestimmen. Die kritische Wellenzahl bleibt mit und ohne Inhibitorkopplung gleich. Der einzige Effekt, den die Inhibitorkopplung hat, ist es, auch kleine Wellenzahlen instabil werden zu lassen. Die kritische Wellenzahl ist eine Funktion des Wechselwirkungsradius der attraktiven Wechselwirkung. Ein Wert x_0 von 10^{-5} entspricht bei einem Elektrodenumfang von 1 cm einem Wechselwirkungsradius von 10 nm. Dieser Wert ist unter der Annahme, daß es sich bei den attraktiven Kräften um Van-der-Waals-Kräfte handelt, schon sehr groß. Die Dispersionsrelation für $x_0=0.001$ mit attraktiver Wechselwirkung hat ein Maximum etwa bei $n=1100$. Dies entspricht einer kritischen Turing-Wellenlänge von 10^{-5} m. Für $x_0=10^{-5}$ liegt das Maximum etwa bei 112000, was einer kritischen Wellenlänge von 10^{-7} m entspricht. In elektrochemischen Systemen, die eine S-förmige Strom-Spannungs-Kurve aufgrund eines Phasenübergangs erster Ordnung aufweisen, werden die stationären Strukturen bei einer zufallsverteilten Anfangsbedingung, wie bei Fest/Gas-Systemen, sehr kleine Wellenlängen aufweisen, da die instabilste Mode eine sehr große Wellenzahl hat. Stört man aber ein solches System mit einer kleinen Wellenzahl, so können sich aufgrund der Inhibitorkopplung auch Strukturen kleiner Wellenzahl ausbilden.

8.4 Resümee

Die in diesem Kapitel vorgestellten Überlegungen hatten zum Ziel, ein allgemeines Modell zur Beschreibung von elektrochemischen Systemen, die eine S- oder Z-förmige Strom-Spannungs-Charakteristik aufweisen, aufzustellen und so die in diesen Systemen möglichen raum-zeitlichen Selbstorganisationsphänomene zu diskutieren. In solchen Systemen stellt das Potential den Inhibitor dar, und eine andere Variable ist für die positive Rückkopplung im System verantwortlich. Es wurde insbesondere ein Modell verwendet, welches Systeme, die einen Phasenübergang erster Ordnung bei der Adsorption von Molekülen an Metallelektroden zeigen, beschreibt. Es wurde gezeigt, daß sich leicht stationäre Strukturen ausbilden können, deren Wellenzahl einfach durch Variation der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten verändert werden kann. Es kann in jedem System, das eine S- oder Z-förmige Polarisationskurve aufweist, erwartet werden, daß sich stationäre oder raum-zeitliche Muster ausbilden. Es wurde weiterhin beschrieben, daß die synchronisierende globale Kopplung des Potentials nicht zur Herausbildung räumlich modulierter Strukturen

führen kann. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Stärke der globalen Kopplung nicht unabhängig von der Stärke der räumlichen Kopplung variiert werden kann (siehe Kap. 6). Es existieren weiterhin in diesem Modell komplexe raum-zeitliche mix-mode-Oszillationen.

Speziell im Adsorbatsystem mit einem Phasenübergang erster Ordnung wurde gezeigt, daß wegen einer zusätzlichen desynchronisierenden Kopplung durch die attraktive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, die von Mikhailov, M. Hildebrand und G. Ertl [68, 167] modelliert wurde, die kritische Wellenlänge der Turing-Strukturen sehr klein wird (im Submikrometerbereich). Allerdings sind durch die langreichweitige Kopplung des Potentials auch große Wellenlängen (im Mikrometerbereich) der stationären Strukturen möglich.

