

Musterbildung auf Elektrodenoberflächen

Theorie von Reaktions-Migrations-Systemen

Im Fachbereich
Biologie, Chemie und Pharmazie
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von
Johannes Christoph
aus Berlin

August 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
 2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel, Freie Universität Berlin, Fachbereich Chemie
- Tag der Disputation: 10.12.1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Einführung in die nichtlineare Dynamik	3
1.2	Homogene nichtlineare Dynamik in der Elektrochemie	8
1.2.1	Bistabile Dynamik	13
1.2.2	Oszillatorische Dynamik	18
1.3	Musterbildung in der Elektrochemie	23
1.3.1	Experimente	23
1.3.2	Theoretische Modelle	25
1.4	Die Potential-Kopplungsfunktion	30
1.5	Der dreidimensionale Elektrolyt	39
2	Bistabile Dynamik beim Ring	42
2.1	Frontdynamik bei global/lokaler Kopplung	42
2.2	Der dünne Ring im 3D-Elektrolyten	63
2.2.1	Potential-Fronten in der Elektrochemie	69
2.3	Potentiostatische Modifikationen	76
2.3.1	Externer Widerstand und galvanostatische Versuchsführung	83
2.4	Auswirkungen einer nahen Referenz-Elektrode	96
2.4.1	Fronten	101
2.4.2	Die räumliche Instabilität	111
2.5	Zusammenfassung und Vergleiche	128
2.6	Asymmetrische Position der Referenz-Elektrode	142
2.6.1	Stationäre Lösungen	148
2.6.2	Übergänge bei bistabiler Dynamik	154

3	Musterbildung mit zwei Variablen	161
3.1	Der NDR-Oszillator	161
3.1.1	Fronten bei komplex-bistabiler Dynamik	162
3.1.2	Pulse bei nichtlokaler Kopplung	166
3.1.3	Räumliche Oszillationen	172
3.1.4	Nahe Positionierung der Referenz-Elektrode	177
3.2	Musterbildung eines HNDR-Oszillators	195
4	Bistabile Dynamik bei Elektroden mit Rand	209
4.1	Randeffekte an der Scheibe	209
4.1.1	Stationäre Lösungen bei linearem Reaktionsstrom	221
4.1.2	Monotoner, nichtlinearer Reaktionsstrom	233
4.1.3	Einschub: Integral-Formalismus für Edukt-Diffusion	238
4.1.4	Stationäre Lösungen bei nichtmonotonem Reaktionsstrom	243
4.1.5	Dynamisches Verhalten	257
4.2	Die rechteckige Elektrode	266
4.2.1	Der dünne Streifen	269
4.2.2	Frontübergänge beim dünnen Streifen	273
5	Zusammenfassung und Ausblick	277
6	Potentialtheoretischer Anhang	286
6.1	Potentialtheoretisches in 2D	286
6.1.1	Unendlich ausgedehnte Elektroden	286
6.1.2	2D-Elektrolyt mit Rand	291
6.2	Potentialtheoretisches in 3D	293
6.2.1	Analytisches zur Scheibe	294
6.2.2	Störungstheoretischer und numerischer Ansatz zur Scheibe	298
6.2.3	Der dicke Ring	303
6.2.4	Der dünne Ring	305
6.2.5	Die Streifenelektrode	307
	Literatur- und Abkürzungsverzeichnis	313

Veröffentlichungsliste

Im Rahmen der Promotion sind folgende Veröffentlichungen erfolgt:

- 1) R. E. R. Colen, J. Christoph, F. Pena, H. H. Rotermund,
'Oxidation of CO on Pt(111) at intermediate pressures',
Surf. Sci. **408**, 310 (1998)
- 2) P. Grauel, J. Christoph, G. Flätgen, K. Krischer,
'Stationary potential pattern during the reduction of peroxodisulfate at Ag ring
electrodes', J. Phys. Chem. B **102**, 10264 (1998)
- 3) J. Christoph, M. Eiswirth, N. Hartmann, R. Imbihl, I. Kevrekidis, M. Bär,
'Anomalous dispersion and pulse interaction in an excitable surface reaction',
Phys. Rev. Lett. **82**, 1586 (1999)
- 4) J. Christoph, R. Otterstedt, M. Eiswirth, N. Jaeger, J. L. Hudson,
'Negative coupling during oscillatory pattern formation on a ring electrode',
J. Chem. Phys. **110**, 8614 (1999)
- 5) J. Christoph, P. Strasser, M. Eiswirth, G. Ertl,
'Remote triggering of waves in an electrochemical system',
Science **284**, 291 (1999)
- 6) S. Krömker, A. Münster, J. Christoph, P. Strasser, M. Eiswirth,
'Diffusion-induced instabilities in stoichiometric networks',
Aportaciones Matemáticas, Comunicaciones (im Druck)
- 7) P. Strasser, J. Christoph, W.-F. Lin, M. Eiswirth, J. L Hudson,
'Standing wave oscillations in an electrocatalytic reaction',
J. Phys. Chem. (im Druck)

Danksagungen

Ich danke Herrn Professor Dr. G. Ertl für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die großzügige und geduldige Unterstützung und für die Möglichkeit, sowohl nationale wie auch internationale Konferenzen zu besuchen.

Ich danke Dr. Markus Eiswirth für die motivierende Betreuung sowie für die Gestaltung einer angenehmen und deshalb produktiven Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe, zu der insbesondere auch Margot Lübke beigetragen hat.

Danken möchte ich ebenfalls Dr. Katharina Krischer für die vielen Diskussionen und Anregungen und Prof. J. L. Hudson für das rege und anhaltende Interesse an meiner Arbeit.

Des weiteren gilt mein Dank den Experimentatoren Roderik Colen, Nils Hartmann, Ralph Otterstedt und im besonderen Peter Strasser für die gute Zusammenarbeit.

Bei Willi Wolf bedanke ich mich für die Hilfestellungen bei Computerproblemen und beim Erlernen von C ; Michael Hildebrand danke ich für die zahlreichen Gespräche zur nichtlinearen Dynamik in den letzten zehn Jahren. Auch sei Ingeborg Reinhardt für das sorgfältige Korrekturlesen herzlich gedankt.

Ein besonderer Dank gebührt Nicola Stollhoff für ihre Geduld, ihre seelische Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie meinen Eltern, die mir ein Studium ohne finanzielle Zwänge ermöglichten.

Lebenslauf

Name	Johannes Christoph
Eltern	Vater Joachim Christoph, Theologe Mutter Karin Christoph geb. Kroeger, z. Zt. Hausfrau
2.9.1968	geboren in Berlin-Zehlendorf
73-79	Besuch der evangelischen Grundschule Mainzer Str. (Berlin-Neukölln)
79-84	Besuch der Deutsch-Schweizer Internationalen Schule Hongkong
84-87	Besuch der Hildegard-Wegscheider Oberschule (Berlin-Grunewald)
6/87	Abitur
10/87	Beginn des Studiums der Physik und Philosophie an der FU Berlin
3/90	Vordiplom in Physik (alle Noten 1.0)
91-93	Leiter des Projektstudiums Nr. 303 der FU Berlin zum Thema 'Chaos und Selbstorganisation'
1/94/-9/94	Tutorentätigkeit beim physikalischen Praktikum der FU Berlin für Chemiker und Biologen
7/93-10/94	Diplomarbeit bei Prof. H. Gabriel zum Thema 'Chaos und Lokalisation in niederdimensionalen DST-Systemen' (konservative Chaostheorie)
30.11.94	Diplomhauptprüfung in Physik mit Nebenfach Mathematik, Gesamtnote 'mit Auszeichnung'
seit 1/95	Promotion bei Prof. G. Ertl am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin
10.12.99	Disputation am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie an der FU Berlin mit Gesamtnote 'mit Auszeichnung'

Abstract

In this thesis, the spatiotemporal pattern formation in electrochemical systems was theoretically investigated. In order to describe the dynamics of the spatial distribution of the potential drop across the electrode/electrolyte interface, a integral formalism (reaction-migration equation, RME) was derived based on electrostatic principles.

These general ideas were applied to a thin ring electrode. The nonlocal coupling between different azimuthal points of the ring described by a coupling function depends on the distance of the reference electrode: at small distance the coupling was found to become negative between two points situated on opposite sides of the ring. Conversely, a sufficiently large external resistance and/or large distance between working and reference electrode gives rise to a coupling function, which is positive everywhere and favors synchronisation of the dynamical behaviour of the electrode.

The negative coupling leads to diverse dynamic behaviour: in electrochemical reactions exhibiting bistability, transition fronts between the two homogeneous states (active and passive) decelerate und even stop, thus creating a stationary inhomogeneous potential distribution on the electrode. At other parameters, a front can be induced by perturbing the passive homogeneous state with a even more passive perturbation on the opposite side of the ring ('negative remote triggering'). Finally, a spatial instability was found, which can be compared to the classical Turing instability in reaction-diffusion systems.

For oscillatory electrochemical reactions, the negative coupling caused by a close reference electrode destabilises and replaces the homogeneous potential oscillations with various inhomogeneous spatiotemporal patterns, for instance travelling pulses, standing waves and target patterns, which have also been observed experimentally.

Reaction-migration equations have also be derived for more complicated electrode geometries (disk, ribbon). Due to the higher current density at the edges, the potential drop across the interface is larger at the edges, therefore the potential distribution on disk and ribbon electrodes is generally inhomogeneous.