

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einführung in die nichtlineare Dynamik

Die Entwicklung der nichtlinearen Dynamik ([1]-[3]) in diesem Jahrhundert führte zu wesentlichen und paradigmatischen Veränderungen in den naturwissenschaftlichen Disziplinen ([4]-[7]). Am deutlichsten manifestieren sich nichtlineare Zusammenhänge in der Natur zum einen in chaotischem Zeitverhalten und zum anderen in der raumzeitlichen Muster- oder Strukturbildung, deren Auftreten in der Elektrochemie in dieser Abhandlung erörtert wird.

Als ein wesentlicher Unterschied zu den linearen Systemen (wie z. B. dem harmonischen Oszillator) kann das in nichtlinearen Systemen mögliche Auftreten von *instabilen* stationären Zuständen angeführt werden, die den Phasenraum separieren und in deren Nähe Fluktuationen massiv verstärkt werden. Dies verdeutlicht sich bereits beim Stab-Pendel in der klassischen Mechanik; stellt man es auf den Kopf, so entscheidet in dieser instabilen Lage eine beliebig kleine Ortsverschiebung, zu welcher Seite das Pendel fällt. Wird die Systemdynamik durch die Ankopplung eines weiteren Freiheitsgrades wiederholt in den Instabilitätsbereich getrieben (wie z. B. beim Doppelpendel [8]), tritt deterministisches Chaos ([10], [11]) auf, da leichte Abweichungen zwischen zwei Trajektorien im Verlaufe der Zeit drastisch zunehmen. Diese sensible Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen (populärwissenschaftlich als 'Schmetterlings-Effekt' bekannt) wurde von H. Poincaré [9] bereits 1892 bei einer verwandten Fragestellung (dem 3-Körper-Problem der Himmelsmechanik) entdeckt und äußert sich beispielsweise auch in der Komplexität von Mandelbrot-Mengen ('Apfelmännchen') in der fraktalen Geometrie [15].

Während die paradigmatische Bedeutung der Chaostheorie durch die Existenz von komplexem Verhalten selbst bei scheinbar höchst einfachen Modellen wie dem Doppelpendel oder der logistischen Abbildung [16] entsteht, beschäftigt sich das

Gebiet der Musterbildung ([17]-[19]) mit dissipativen Nichtgleichgewichtssystemen, bei denen es trotz unendlich vieler Freiheitsgrade zur spontanen Ausbildung von kohärenten raumzeitlichen Strukturen auf makroskopischer Ebene kommt.

Wird durch Energie- oder Materialzufuhr ein hinreichender Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht aufrechterhalten, kann der stationär-homogene Zustand durch nichtlineare, autokatalytische Prozesse destabilisiert und durch eine selbstorganisierte 'dissipative' Struktur ([12], [13]) ersetzt werden. Aufgrund der Dissipation wirkt sich die Instabilität zunächst aber nur auf wenige makroskopische Dynamik-Moden aus, so daß die entstehenden raumzeitlichen Strukturen in Instabilitätsnähe mit wenigen Variablen zu beschreiben sind. Diese Ähnlichkeit zu den Ordnungsparametern bei Gleichgewichts-Phasenübergängen wurde von H. Haken ('Synergetik', [14]) insbesondere am Beispiel der Selbstorganisation des Lasers diskutiert, dessen kohärentes Licht durch die selbstverstärkende Wirkung der erzwungenen Emission bei hinreichender Pumprate entsteht. Auch in der Biologie treten instabile Schwellenzustände und selbstverstärkende Prozesse auf. Das wichtigste Beispiel dieses 'Alles-oder-Nichts'-Prinzips findet man in der Elektrophysiologie: eine überkritische Depolarisation der Axon-Membran verursacht durch die Öffnung der Ionenkanäle einen weiteren Abfall der Potentialdifferenz [110]; diese Anregung setzt sich im Medium fort und ermöglicht dadurch im Axon und im Herzmuskel eine räumliche Signalfortpflanzung [111].

Ein besonders reichhaltiges Spektrum an nichtlinearen Effekten tritt in der Chemie auf, da aufgrund der nichtlinearen Reaktionskinetik insbesondere bei autokatalytischen Teilreaktionen dynamische Instabilitäten entstehen können ([20], [21]). Wird gleichzeitig durch Zufuhr frischer Edukte der Nichtgleichgewichtszustand gewahrt, kann es zu anhaltendem bistabil-stationären, anregbaren, chaotischen oder oszillatorischen Zeitverhalten kommen, wobei letzteres bereits Mitte des letzten Jahrhunderts bei elektrochemischen Reaktionen beobachtet wurde ([121], [140]). Ein bekannteres Beispiel stellt die BZ-Reaktion dar, deren oszillatorischer Charakter von B. Belousov [23] im Jahre 1951 entdeckt wurde, dieses aber in der stark von der Gleichgewichtsthermodynamik beherrschten wissenschaftlichen Welt kaum zur Kenntnis genommen wurde [24]. Erst spätere, bestätigende Experimente von A. Zhabotinsky [25] und A. T. Winfree [26] führten zusammen mit der Erweiterung der Thermodynamik auf Nichtgleichgewichtszustände durch I. Prigogine [22] zu einem wachsenden Interesse an oszillierenden chemischen Reaktionen. Oszillationen wurden in der Folgezeit auch bei heterogenen Reaktionen auf katalytischen Oberflächen gefunden ([27]-[29]); neben nichtisothermen Oszillationen bei hohem Druck [30] wurde im UHV insbesondere bei der CO-Oxidation auf Einkristall-Oberflächen oszillierendes Zeitverhalten in der globalen Umsatzrate beobachtet [31] und anschließend systematisch untersucht ([32]-[34]).

Zur theoretischen Beschreibung der Dynamik der Konzentrationen $u_i(t)$ lassen sich aus der Massenwirkungskinetik gekoppelte, gewöhnliche Differentialgleichungen

$$\frac{du_i}{dt} = f_i(\vec{u}, p) \quad , \quad \vec{u}(t) = (u_1(t), u_2(t), \dots, u_n(t)) \in \mathbb{R}^{n+}, \quad (1.1)$$

ableiten, bei denen die 'lokale Dynamik' $\vec{f}(\vec{u})$ als bistabil ($n \geq 1$), oszillatorisch oder anregbar ($n \geq 2$) oder chaotisch ($n \geq 3$) klassifiziert werden kann. Eine derartig einfache Beschreibung ist allerdings nur bei räumlich homogener Verteilung möglich, welche bei obigen Reaktionen selten vorliegt. So beobachtete bereits J. P. Joule im Jahre 1844 während der Auflösung einer Kupfer-Scheibenelektrode begleitende räumlich-inhomogene Strukturen [140]; auch die Untersuchungen von H. Heathcote (1901, [142]), R. Lillie (1918, [143]) und K. Bonhoeffer (1941, [144]) konzentrierten sich auf Pulsstrukturen bei der Metallauflösung aufgrund der Ähnlichkeit zu electrophysiologischen Pulsen. Auch bei der BZ-Reaktion tritt raumzeitliche Musterbildung in Form von Zielscheiben-Mustern [25] und Spiralen [26] auf, falls die Ausbildung von räumlichen Inhomogenitäten nicht durch Rührung in der Lösung verhindert wird. Ähnliche Strukturen konnten ebenfalls bei den oszillierenden Oberflächenreaktionen im UHV festgestellt werden; durch die Entwicklung des Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) gelang es, die adsorbatabhängige Austrittsenergie abzubilden und dadurch Fronten und Spiralen in der Adsorbatbedeckung auf der Katalysatoroberfläche zu beobachten ([35]-[37]).

Theoretisch kann diese raumzeitliche Musterbildung durch die Überlagerung von lokaler Dynamik (Glg. 1.1) und räumlichen Transportprozessen verstanden werden, die als räumliche Kopplungen bei inhomogenen Verteilungen $u = u(x, t)$ im Medium auftreten. Sowohl in der BZ-Reaktion wie auch bei den Oberflächenreaktionen entsteht die räumliche Kopplung zwischen benachbarten Raumbereichen durch *Diffusion*, da nach dem Fickschen Gesetz ein endlicher Konzentrations-Gradient einen ausgleichenden Teilchenstrom \vec{j}_u verursacht. Aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u = f(u) \quad \text{und} \quad \vec{j}_u = -D_u \vec{\nabla} u$$

ergeben sich aus der Summe von lokaler Dynamik und Materialfluß die sogenannten Reaktions-Diffusions-Gleichungen (RD-Glgn.)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D_u \Delta u \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad \text{in 1D,} \quad (1.2)$$

deren mathematische Eigenschaften seit Anfang des Jahrhunderts ([38]-[40]) erforscht werden. Mit diesen partiellen Differentialgleichungen lassen sich nicht nur chemische Konzentrationen ([41]-[43]), sondern auch Ladungsträgerverteilungen in der Halbleiterphysik ([98], [99], [100]) sowie inhomogene Strukturen bei der Morpho-

genese ([45], [46]) und bei der Fellmuster-Entstehung ([47], [48]) beschreiben. Auch physikalisch andere Transportmechanismen können auf Glg. 1.2 führen; so werden in der Elektrophysiologie RD-Modelle ([111], [117]) verwendet, wie in Kap. 1.3.2 näher ausgeführt wird. RD-Modelle ergeben sich ebenfalls bei thermischen Modellen, da aufgrund der Wärmeleitung $j_Q \sim \leftrightarrow \nabla T$ zusammen mit der reaktionsbedingten lokalen Dynamik $f(T)$ eine RD-Glg. für die Temperaturverteilung $T(x, t)$ vorliegt [96].

Eine wesentliche Eigenschaft der RD-Modelle besteht in der *Lokalität* der räumlichen Kopplung, da die kopplungsbedingenden Material- oder Energie-Ströme nur zwischen benachbarten Raumbereichen erfolgen und demnach keine Wechselwirkung zwischen weit entfernten Bereichen des Mediums auftritt. Um auch *langreichweitige* Wechselwirkungen zu untersuchen, wurde von J. D. Murray [47] für die neuronale Musterbildung ein phänomenologisches und verallgemeinertes Modell vorgeschlagen, bei dem die nichtlokale Kopplung durch eine Kopplungsfunktion $H(|x \leftrightarrow x'|)$ in integraler Weise beschrieben wird

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + \int_0^L H(|x \leftrightarrow x'|) (u(x', t) \leftrightarrow u(x, t)) dx' . \quad (1.3)$$

Bei dieser Integro-Differentialgleichung lassen sich neben dem generellen, nichtlokalen Fall (s. Abb. 1.1, a) die zwei Extremfälle von räumlicher Kopplung auch graphisch leicht veranschaulichen; der diffusiv-lokale Fall ergibt sich bei einer Kopplungsfunktion, die bis auf beliebig kleine Wechselwirkungs-Abstände $|x \leftrightarrow x'| \rightarrow 0$ verschwindet (s. Abb. 1.1, b). Der entgegengesetzte Fall einer *globalen* Kopplung tritt auf, wenn die Kopplungsfunktion nicht vom Abstand der wechselwirkenden Raumbereiche abhängt und somit konstant ist ($H = const.$, s. Abb. 1.1, c).

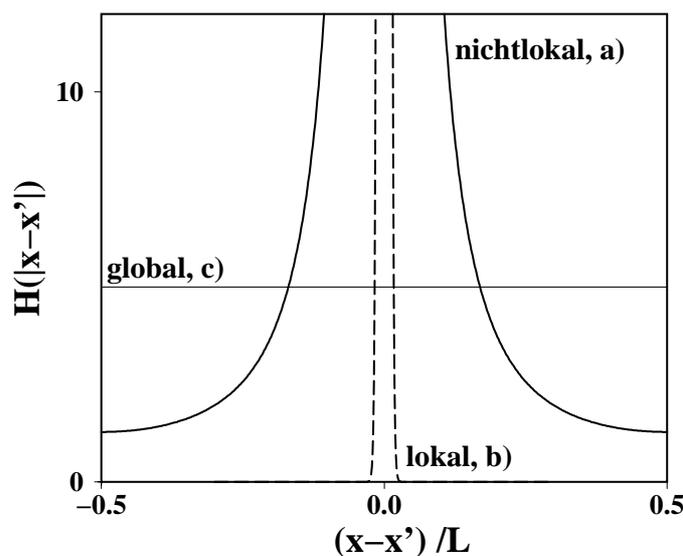


Abb. 1.1: Kopplungstypen im Integralformalismus.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung von raumzeitlicher Musterbildung bei elektrochemischen Reaktionen. Im Gegensatz zu den Reaktionen in Lösungen oder auf katalytischen Oberflächen tritt hier als primäre Variable keine chemische Konzentration, sondern der Potentialabfall über der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt auf. Bei Potentialinhomogenitäten führt der entstehende Gradient (d. h. das elektrische Kraft-Feld) durch das Ohmsche Gesetz $j_q \sim \leftrightarrow \nabla \Phi$ zu einem Ladungsstrom der Elektrolyt-Ionen, der wiederum die Potentialverhältnisse an der Elektrode verändert. Dadurch bewirkt der *Migrations*-Transport in elektrochemischen Systemen eine räumliche Kopplung, welche sich, wie zu zeigen sein wird, durch eine nichtlokale Kopplungsfunktion $H(x, x')$ beschreiben läßt. Die Berechnung dieser geometrieabhängigen Kopplungsfunktion erfolgt aus Prinzipien der Elektrostatik bzw. durch Ansätze aus der (mathematischen) Potentialtheorie und ermöglicht dann im elektrochemischen Kontext die Beschreibung der raumzeitlichen Musterbildung an der Phasengrenze durch Glg. 1.3; insofern überlagern sich in dieser Abhandlung Aspekte der Elektrochemie mit Elementen der Potentialtheorie und der nichtlinearen Dynamik.

In Kap. 1.2 erfolgt eine kurze Einleitung in die elektrochemischen Grundlagen und in die zeitlichen Instabilitäten bei homogener Potentialverteilung an der Elektrode. Bisherige Experimente und Modelle zur raumzeitlichen Musterbildung werden in Kap. 1.3 erörtert; der neuartige Beschreibungsansatz durch Kopplungsfunktionen und deren generelle Eigenschaften werden in Kap. 1.4 anhand eines analytisch lösbaren, qualitativen zweidimensionalen Elektrolyt-Modells skizziert. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung von Musterbildung in realistischen Elektrodengeometrien im dreidimensionalen Raum (s. Kap. 1.5). Bevor die azimutale Musterbildung auf dünnen Ring-Elektroden bei bistabiler Dynamik in Kap. 2.2 erörtert wird, werden in Kap. 2.1 die generellen Effekte bei der einfachsten nichtlokalen Kopplungsfunktion diskutiert.

In Kap. 2.3 werden die Auswirkungen eines externen Widerstandes und der galvanostatischen Versuchsführung auf die Frontausbreitung untersucht; die Dreidimensionalität des Modells ermöglicht des weiteren die Berücksichtigung einer Referenz-Elektrode bei symmetrischer (Kap. 2.4) oder asymmetrischer (Kap. 2.6) Positionierung im Elektrolyten. Die oszillatorische Musterbildung eines NDR-Oszillators und eines HNDR-Oszillators wird in Kap. 3 diskutiert, in dem auch Pulse bei nichtlokaler Kopplung besprochen werden. Eine Erörterung der zentralen Scheiben-Elektrode erfolgt in Kap. 4; hier wird ebenfalls auf die monostabile und bistabile Dynamik bei einer rechteckigen Elektrode eingegangen. Während im Haupttext versucht wurde, die inhaltlichen Ergebnisse anschaulich ohne mathematisch-technische Details darzustellen, wird im Anhang (Kap. 6) auf die rein potentialtheoretischen Berechnungen eingegangen.

1.2 Homogene nichtlineare Dynamik in der Elektrochemie

Als Ausgangsgeometrie werden zwei unendlich ausgedehnte Metall-Elektroden verwendet, die sich parallel zueinander im Abstand w befinden, wobei die eine als Arbeitselektrode fungierende Metall-Ebene (im folgenden mit 'AE' abgekürzt) bei $z = 0$, die sogenannte Gegenelektrode (im folgenden durch 'GE' abgekürzt) bei $z = w$ liegt und z somit die räumliche Koordinate senkrecht zu den Ebenen darstellt (s. Abb. 1.2). Zwischen den Elektroden befindet sich der aus Ionen und Wasser bestehende Elektrolyt, und durch eine externe Spannungsquelle wird eine Potentialdifferenz Φ_m zwischen den Elektroden hergestellt. Da für alle zu betrachtenden Prozesse grundsätzlich nur Potentialdifferenzen relevant sind, wird das Potential der GE o. B. d. A. immer auf Null gesetzt, somit ist das Metall-Potential der AE

$$\Phi_{AE} = \Phi_m \quad , \quad \Phi_{GE} = 0$$

gleich dem gesamten angelegten Potentialabfall zwischen den Elektroden.

An der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt lagern sich hydratisierte Gegenionen an, was durch Bildladungseffekte zu einer Verschiebung der Metall-Elektronen in Nähe der Phasengrenze führt. Dadurch entstehen zwei Ebenen unterschiedlicher Ladung an der Phasengrenze [102], die als elektrochemische (oder elektrolytische) Doppelschicht bezeichnet wird und die von H. Helmholtz [105] im Jahre 1879 als Plattenkondensator beschrieben wurde, wobei der die spezifische Kapazität $c_{DL} = \epsilon \epsilon_0 / d$ bestimmende Abstand d durch den halben Durchmesser der direkt am Metall liegenden Solvathülle der Gegenionen gegeben ist. Spätere Modelle erweitern dieses Konzept einer ersten und starren Doppelschicht durch Berücksichtigung einer in z -Richtung kontinuierlich abnehmenden Konzentration der Gegenionen bzw. einer entsprechenden Zunahme der Ionenkonzentration gleicher Ladung durch Verwendung der Poisson- und Boltzmann-Gleichung ('diffuse' Doppelschicht, [106]), so daß sich das Inverse der Gesamt-Kapazität durch die Summe der Inversen der starren und der diffusen Doppelschicht ergibt [107].

In dieser Arbeit werden die komplizierten Prozesse innerhalb der als beliebig klein angesehenen Doppelschicht (Größenordnung 10 nm) vernachlässigt, diese im folgenden als 'DL' ('double layer') abgekürzt, und es wird von einer raumzeitlich konstanten Kapazität c_{DL} ausgegangen. Als zentrale Variable der elektrochemischen Musterbildung an der AE tritt der über dieser Doppelschicht abfallende Potentialabfall Φ_{DL} auf, der den Gesamtabfall zwischen AE und GE teilweise kompensiert. Eine ebenfalls an der GE auftretende Doppelschicht wird vernachlässigt (bzw. deren Abfall Φ_{DL}^{GE} wird als konstant angenommen, so daß der Gesamtabfall zwischen den Elektroden durch $\Phi_m \rightarrow \Phi_m + \Phi_{DL}^{GE}$ gegeben wäre).

Neben der Entstehung einer kapazitiven Doppelschicht findet bei elektrochemischen Reaktionen auch ein Ladungstransfer durch die Phasengrenze statt, der bei den Elektronentransfer-Reaktionen durch die Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen an bzw. vom Metall abläuft [104]. Eine andere Klasse stellen die Ionentransfer-Reaktionen dar, bei denen, wie bei der Metallauflösung, Metall-Ionen aus dem Metallgitter austreten und in Lösung gehen. Umgekehrt gilt im Falle der Metallabscheidung oder z. B. der Wasserstoffentwicklung, bei der ein Ion an der Elektrode adsorbiert und dort entladen wird. Da sich die Ionen bei einer Ladungsaufnahme oder -abgabe direkt vor der Doppelschicht befinden, tritt als Triebkraft der Reaktion die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und dem Elektrolyt-Potential direkt an der Phasengrenze auf; da diese Differenz durch den Potentialabfall über der Doppelschicht gegeben ist, hängt die Reaktionsstromdichte i_r neben anderen Größen folglich von Φ_{DL} ab (d. h. $i_r = i_r(\Phi_{DL})$).

Ist die DL nicht komplett aufgeladen (d. h. $\Phi_{DL} < \Phi_m$), verbleibt ein Potentialabfall über dem Elektrolyten, der zu einer Migration der Ionensorte i im Elektrolyten entlang dem Potentialgradienten führt, so daß sich die Ionenflußdichte zusammen mit dem diffusiven Transport durch

$$\vec{j}_i = \Leftrightarrow D \vec{\nabla} c_i \Leftrightarrow \hat{\mu}_i n_i c_i \vec{\nabla} \Phi = \Leftrightarrow D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \Leftrightarrow \hat{\mu}_i n_i c_i \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

beschreiben läßt, wobei D_i , c_i , $\hat{\mu}_i$ und n_i die Diffusionskonstante, die Konzentration, die Beweglichkeit und die Wertigkeit der Ionen-Sorte darstellen. Die gesamte Stromdichte folgt durch Summation über alle geladenen Spezies (mit F als Faraday-Konstante)

$$\vec{i} = F \sum_{i=1} n_i \vec{j}_i = \Leftrightarrow F \sum_{i=1} n_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \Leftrightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial z} \sum_{i=1} F \hat{\mu}_i n_i^2 c_i .$$

Der Elektrolyt wird im folgenden als streng elektroneutrales Medium betrachtet, d. h. die Ladungsdichte

$$\varrho_q(\vec{x}) = F \sum_{i=1} n_i c_i(\vec{x}) = 0$$

verschwindet überall, da angenommen wird, daß Ladungsinhomogenitäten im Elektrolyten aufgrund der zusätzlich entstehenden Felder durch resultierende Ionenströme schnell abgebaut werden (elektrische Relaxation, [102]). Somit gilt im Gegensatz zur Situation in der diffusen Doppelschicht nicht die Poisson-Gleichung, sondern die Laplace-Gleichung

$$0 < z < w : \quad \Delta \Phi = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0, \quad \text{wenn } \Phi = \Phi(z, t) .$$

Betrachtet man des weiteren alle Diffusionskonstanten als gleich ($D_i \approx D$), vereinfacht sich der Ausdruck für die Stromdichte (s. z. B. [156])

$$\begin{aligned} \vec{i} &= \Leftrightarrow F D \sum_{i=1} n_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \Leftrightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial z} \underbrace{\sum_{i=1} F \hat{\mu}_i n_i^2 c_i}_{\tilde{\sigma}} \\ &= \Leftrightarrow D \frac{\partial}{\partial z} \left(\underbrace{F \sum_{i=1} n_i c_i}_{\varrho_q=0} \right) \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \frac{\partial \Phi}{\partial z}, \end{aligned}$$

so daß die Stromdichte nur durch den Migrations-Transport und die Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}$ bestimmt wird und die an der Phasengrenze ein- oder austretende Normalkomponente der Migrationstromdichte durch

$$i_{mig} := \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_{z \rightarrow +0} =: \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \Phi_z \quad (1.4)$$

gegeben ist. Wird die Elektrodenfläche mit F_{AE} bezeichnet, teilt sich der in die DL eintretende Gesamtstrom $I_g = i_{mig} F_{AE}$ in einen kapazitiven Anteil und einen Reaktions-Anteil nach der Kirchhoffschen Knotenregel auf: $I_g = I_{cap} + I_r$, dessen kapazitiver Anteil eine Auf- bzw. Entladung der DL bewirkt [104]

$$\begin{aligned} I_{cap} &= C_{DL} \frac{d\Phi_{DL}}{dt} = F_{AE} c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} \quad , \quad I_{cap} = \Leftrightarrow I_r + I_g \\ \Rightarrow \quad c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} &= \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + \frac{I_g}{F_{AE}} = \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + i_{mig} \\ \Rightarrow \quad c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} &= \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \Phi_z \quad , \quad c_{DL} = \frac{C_{DL}}{F_{AE}} \end{aligned} \quad (1.5)$$

und somit auf die zentrale Dynamik-Gleichung der DL-Aufladung (Glg. 1.5) führt. Um die Normalableitung des Potentials an der Phasengrenze (Φ_z) zu berechnen, wird das Potential direkt außerhalb der DL bei $z = 0$ mit $\Phi_0(t) := \Phi(z, t)|_{z=0}$ bezeichnet; obig erwähnte Potentialaufteilung folgt in dieser Notation zu

$$\Phi_m = \Phi_{DL}(t) + \Phi_0(t), \quad (1.6)$$

bei der der Potentialabfall im Elektrolyten als Lösung der eindimensionalen Laplace-Gleichung zusammen mit den beiden Randbedingungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} &= 0 \quad , \quad \Phi(z, t)|_{z=0} = \Phi_0(t) \quad (\text{AE}) \quad , \quad \Phi(z, t)|_{z=w} = 0 \quad (\text{GE}) \\ \Rightarrow \quad \Phi(z, t) &= \Phi_0(t) \frac{w \Leftrightarrow z}{w} \end{aligned} \quad (1.7)$$

linear in z auf den Wert der Gegen-Elektrode abfällt; Abb. 1.2 faßt die Notationen zusammen.

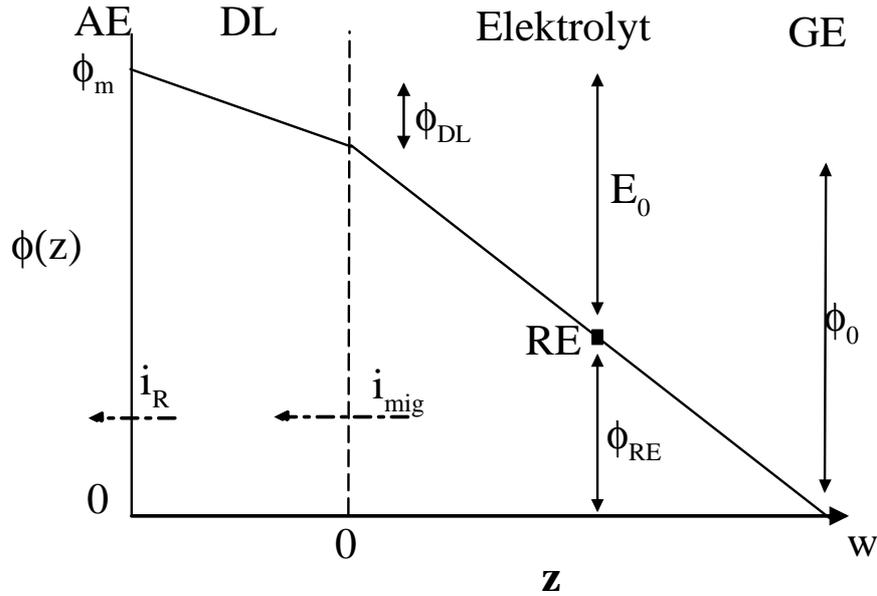


Abb. 1.2: Gesamtabfall der extern angelegten Potentialdifferenz Φ_m ; diese teilt sich in den DL-Abfall Φ_{DL} und den Elektrolyt-Abfall Φ_0 auf (Glg. 1.6). Ebenfalls angedeutet ist der durch die Reaktion bedingte Ladungstransfer zum Metall i_r und der durch Migration entstehende Strom an der Phasengrenze i_{mig} .

Im hier diskutierten Fall einer homogenen DL-Aufladung folgt aus Glg. 1.4 und 1.7

$$\Phi_z = \Leftrightarrow \frac{1}{w} \Phi_0 =: \Leftrightarrow h(w) \Phi_0 \Rightarrow i_{mig} = \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \Phi_z = \tilde{\sigma} h(w) \Phi_0$$

und zusammen mit Glg. 1.6 ergibt sich

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \Phi_m \Leftrightarrow \Phi_{DL} \Rightarrow i_{mig} = \tilde{\sigma} h(w) (\Phi_m \Leftrightarrow \Phi_{DL}) \\ \Rightarrow c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} &= \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + \tilde{\sigma} h(w) (\Phi_m \Leftrightarrow \Phi_{DL}) \\ &= \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + \frac{\Phi_m \Leftrightarrow \Phi_{DL}}{\varrho_{ele}} \end{aligned} \quad (1.8)$$

mit dem spezifischen Elektrolyt-Widerstand dieser Geometrie

$$\varrho_{ele} = \frac{1}{\tilde{\sigma} h(w)} = \frac{w}{\tilde{\sigma}}, \quad (1.9)$$

der vom Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode abhängt.

Elektrochemische Versuchsführungen

In elektrochemischen Experimenten verwendet man im allgemeinen neben der Arbeits- und der Gegenelektrode noch eine dritte Elektrode, um die Experimente unter wohldefinierten Bedingungen durchzuführen. Diese als Referenz-Elektrode ('RE') bezeichnete Kontroll-Elektrode mißt an einer Stelle des Elektrolyten das

dort herrschende Potential Φ_{RE} ; durch einen Potentiostaten wird dann bei 'potentiostatischer' Versuchsführung die externe Spannung Φ_m derartig geregelt, daß die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenz-Elektrode konstant bleibt (s. Abb. 1.2). Dadurch wird das Metall-Potential $\Phi_m(t)$ zeitabhängig und ist durch

$$\Phi_m(t) \Leftrightarrow \Phi_{RE}(t) = E_0 \quad \Rightarrow \quad \Phi_m(t) = E_0 + \Phi_{RE}(t)$$

gegeben. Befindet sich die RE im Abstand z_{RE} von der AE, folgt mit Glg. 1.7

$$\begin{aligned} \Phi_{RE}(t) &= \Phi(z_{RE}, t) = \Phi_0(t) \frac{w \Leftrightarrow z_{RE}}{w} =: \Phi_0(t) g_{RE}(z_{RE}) \\ \Rightarrow \Phi_m(t) &= E_0 + g_{RE} \Phi_0(t) = E_0 + g_{RE} (\Phi_m(t) \Leftrightarrow \Phi_{DL}(t)) \\ \Rightarrow \Phi_m(t) &= \frac{E_0 \Leftrightarrow g_{RE} \Phi_{DL}(t)}{1 \Leftrightarrow g_{RE}}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Somit hängt das Metall-Potential $\Phi_m(t)$ von der Doppelschichtaufladung $\Phi_{DL}(t)$ ab, deren Dynamik nun mit

$$c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} = \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + \frac{\Phi_m(t) \Leftrightarrow \Phi_{DL}}{\varrho_{ele}} \quad (1.11)$$

zusammen mit Glg. 1.10 beschrieben wird. Faßt man beide Gleichungen zusammen, ergibt sich schließlich für die potentiostatische Versuchsführung

$$c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} = \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + \frac{E_0 \Leftrightarrow \Phi_{DL}}{\varrho_{ele} (1 \Leftrightarrow g_{RE})} = \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + \frac{E_0 \Leftrightarrow \Phi_{DL}}{\varrho_{tot}}. \quad (1.12)$$

Die Rolle des Gesamt-Widerstandes ϱ_{tot} bzw. des Abstandes der RE

$$\varrho_{tot} = \varrho_{ele} (1 \Leftrightarrow g_{RE}) = \frac{w}{\tilde{\sigma}} \left(1 \Leftrightarrow \frac{w \Leftrightarrow z_{RE}}{w} \right) = \frac{z_{RE}}{\tilde{\sigma}}$$

läßt sich an der stationären Doppelschichtaufladung Φ_{DL}^0 diskutieren, die sich aus Gleichsetzen von Reaktions- und Migrationsstrom

$$c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad i_r(\Phi_{DL}^0) = \frac{E_0 \Leftrightarrow \Phi_{DL}^0}{\varrho_{tot}} \quad (1.13)$$

ergibt. Wird der Reaktionstrom in Nähe des Gleichgewichts-Potentials E_G in erster Ordnung als linear genähert

$$i_r(E_G) = 0, \quad i_r(\Phi_{DL}) \approx \mu (\Phi_{DL} \Leftrightarrow E_G), \quad \mu = \left. \frac{\partial i_r}{\partial \Phi_{DL}} \right|_{E_G},$$

so folgt als Lösung von Glg. 1.13

$$\Phi_{DL}^0 = \frac{E_0 + \mu \varrho_{tot} E_G}{1 + \mu \varrho_{tot}}, \quad \Phi_0 = \mu \varrho_{ele} (E_0 \Leftrightarrow E_G).$$

Während die Doppelschichtaufladung vom Gesamt-Widerstand ϱ_{tot} abhängt, wird der auch als IR-Abfall bezeichnete Elektrolyt-Abfall durch den Elektrolyt-Widerstand bestimmt; verschwindet dieser im Limes großer Leitfähigkeit

$$\tilde{\sigma} \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \varrho_{ele} = \frac{w}{\tilde{\sigma}} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi_0 \rightarrow 0 ,$$

verschwindet auch der Potential-Abfall im Elektrolyten, und die gesamte externe Spannung liegt an der Doppelschicht an ($\Phi_{DL} = E_0$); diese Fixierung der Doppelschichtaufladung tritt auch bei sehr kleiner Distanz der RE auf

$$z_{RE} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad g_{RE} \rightarrow 1 \quad \Rightarrow \quad \varrho_{tot} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi_{DL} \rightarrow E_0$$

und wird deshalb auch als 'streng potentiostatische' Versuchsführung bezeichnet, bei der aber der Elektrolyt-Widerstand bzw. -Abfall nicht verschwindet. Liegt die RE in der Nähe der Gegenelektrode ($z_{RE} \approx w$), so wird hier quasi das auf Null gesetzte Potential der GE gemessen

$$\begin{aligned} z_{RE} \rightarrow w \quad \Rightarrow \quad g_{RE} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi_{RE} = 0 , \quad \Phi_m = E_0 , \quad \varrho_{tot} = \varrho_{ele} \\ \Rightarrow \quad c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} = \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + \frac{E_0 \Leftrightarrow \Phi_{DL}}{\varrho_{ele}} \end{aligned} \quad (1.14)$$

und die Zeitabhängigkeit des Metall-Potentials kann vernachlässigt werden; dieser einfache Kontrollmodus soll im folgenden als 'asymptotisch potentiostatische' Versuchsführung bezeichnet werden.

Letztlich besteht die Möglichkeit, durch den Potentiostaten die Stromdichte i_m konstant zu halten; bei dieser 'galvanostatischen' Versuchsführung wird die Doppelschichtdynamik zusammen mit Glg. 1.11 durch

$$\Phi_m(t) = \Phi_{DL} + \varrho_{ele} i_m \quad \Rightarrow \quad c_{DL} \dot{\Phi}_{DL} = \Leftrightarrow i_r(\Phi_{DL}) + i_m$$

beschrieben; formal liegt dieser Kontrollmodus auch im Limes eines unendlich großen Widerstandes und $E_0 = i_m \varrho_{tot}$ in Glg. 1.12 vor.

1.2.1 Bistabile Dynamik

Interessante nichtlineare Effekte treten in der Elektrochemie auf, wenn der Reaktionsstrom $i_r(\Phi_{DL})$ einen Bereich mit negativer Ableitung $di_r/d\Phi_{DL} < 0$ besitzt; d. h. trotz Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Phasengrenze nimmt der Ladungstransfer in einem Potential-Intervall ab, und im somit nicht-monotonen Reaktionsstrom existiert ein Maximum und Minimum (s. Abb. 1.3, li). Nach M. Koper [129] tritt dies beispielsweise bei einer potentialabhängigen Adsorption einer Ionenspezies an der Elektrode auf, welche die Reaktion hemmt, indem

die Aktivierungsenergie erhöht oder die Oberfläche blockiert wird. So bildet sich z. B. bei den Metallaufösungen oberhalb des sogenannten Flade-Potentials eine passivierende Oxidschicht auf der Elektrode, die den Austritt der Metall-Ionen verhindert und somit eine Verringerung des Reaktionsstroms bei Erhöhung von Φ_{DL} jenseits des Flade-Potentials bewirkt [132]. Ein anderes Beispiel stellt die Reduktion von Peroxodisulfat [156] dar, bei der eine Abstoßung der reaktiven Spezies von der mit gleichem Vorzeichen geladenen Arbeitselektrode auftritt; diese nach A. Frumkin benannte Frumkin-Korrektur [108] führt ebenfalls auf eine Verminderung des Reaktionsstroms in einem bestimmten Potential-Bereich [127].

Bei theoretischen Untersuchungen bietet sich zunächst eine Skalierung aller Variablen an, um zum einen die Menge der Parameter auf die Parameterkombinationen zu reduzieren, die effektiv die Dynamik bestimmen; zum anderen kann durch eine Redimensionalisierung mit nichtdimensionsbehafteten Größen gearbeitet werden, welches die Diskussion bequemer gestaltet. Um die physikalische (d. h. dimensionsbehaftete) Natur von Variablen wie Φ zu kennzeichnen, werden diese im folgenden mit der Schlangenlinie $\tilde{\Phi}$ markiert, so daß sich die Doppelschicht-Dynamikgleichung beispielsweise im asymptotisch-potentiostatischem Fall (*exakt* equivalent zu Glg. 1.14) in dieser Notation zu

$$\begin{aligned} c_{DL} \frac{d\tilde{\Phi}_{DL}}{d\tilde{t}} &= \Leftrightarrow_{\tilde{i}_r}(\tilde{\Phi}_{DL}) \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \tilde{\Phi}_z = \Leftrightarrow_{\tilde{i}_r}(\tilde{\Phi}_{DL}) + \tilde{\sigma} h \tilde{\Phi}_0 \\ &= \Leftrightarrow_{\tilde{i}_r}(\tilde{\Phi}_{DL}) + \tilde{\sigma} h (\tilde{E}_0 \Leftrightarrow \tilde{\Phi}_{DL}) = \Leftrightarrow_{\tilde{i}_r}(\tilde{\Phi}_{DL}) + \frac{\tilde{E}_0 \Leftrightarrow \tilde{\Phi}_{DL}}{\tilde{Q}_{ele}} \quad (1.15) \end{aligned}$$

ergibt. Geht man des weiteren davon aus, daß die Reaktionsstromdichte in einfacher Form aus dem Produkt der Konzentration der reagierenden Spezies an der Phasengrenze (\tilde{c}) und einem potentialabhängigen Term besteht

$$\tilde{i}_r(\tilde{\Phi}_{DL}) = n F \tilde{c} \tilde{k}(\tilde{\Phi}_{DL}) , \quad \tilde{k}(\tilde{E}_G) = 0$$

und verwendet als neue DL-Variable die skalierte Differenz der Doppelschichtaufladung zum Gleichgewichtspotential \tilde{E}_G ('Überspannung')

$$\begin{aligned} u(t) &:= \frac{n F}{R T} (\tilde{\Phi}_{DL} \Leftrightarrow \tilde{E}_G) \\ \text{und } \Phi(z, t) &:= \frac{n F \tilde{\Phi}(z, t)}{R T} \quad \text{insbes. } \Phi_0(t) := \frac{n F \tilde{\Phi}_0(t)}{R T} \end{aligned}$$

mit R und T als Gaskonstante und absolute Temperatur, so hängt im hier diskutierten Einvariablen-Fall bei konstanter Edukt-Konzentration der Reaktionsstrom ausschließlich von der Doppelschichtaufladung ab; dadurch kann der dimensionsbehaftete und konstante Term abgespalten werden

$$\tilde{i}_r(\tilde{\Phi}_{DL}) = (n F \tilde{c} \tilde{k}_0) i_r(u) , \quad i_r(u = 0) = 0 ,$$

und neben einer charakteristischen Reaktionskonstante ($[\tilde{k}_0] = m/s$) verbleibt ein dimensionsloser und potentialabhängiger Reaktionsterm $i_r(u)$. Um die Diskussion möglichst allgemein zu halten, wird im folgenden auch aus analytischen Gründen als Reaktionsstrom ein kubisches Polynom verwendet (wie auch von M. Koper [155] und N. Mazouz [135])

$$i_r(u) = b_0 (u^3 + b_1 u^2 + b_2 u) , \quad b_0, b_2 > 0 , \quad b_1 < 0$$

und als skalierte Dynamik-Gleichung folgt aus Glg. 1.15

$$\begin{aligned} c_{DL} \frac{RT}{n F (n F \tilde{c} \tilde{k}_0)} \frac{du}{d\tilde{t}} &= \Leftrightarrow i_r(u) \Leftrightarrow \tilde{\sigma} \frac{RT}{n F (n F \tilde{c} \tilde{k}_0)} \Phi_z \\ &\Rightarrow \frac{du}{d\tilde{t}} = \Leftrightarrow i_r(u) \Leftrightarrow \sigma \Phi_z \\ t := \tilde{t} \frac{n^2 F^2 \tilde{c} \tilde{k}_0}{c_{DL} RT} , \quad \sigma &:= \tilde{\sigma} \frac{RT}{n^2 F^2 \tilde{c} \tilde{k}_0} . \end{aligned}$$

Da sich an der Summe der Potentialabfälle

$$u(t) + \Phi_0(t) = \frac{n F}{RT} \left(\tilde{\Phi}_{DL}(t) \Leftrightarrow \tilde{E}_G + \tilde{\Phi}_0(t) \right) = \frac{n F}{RT} (\tilde{E}_0 \Leftrightarrow \tilde{E}_G) =: E_0$$

nichts Wesentliches ändert, ergibt sich wiederum als Dynamik-Gleichung

$$\frac{du}{dt} = \Leftrightarrow i_r(u) + \sigma h (E_0 \Leftrightarrow u) = \Leftrightarrow i_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} , \quad \varrho_{ele} = \frac{1}{\sigma h} .$$

Wie auch graphisch in Abb. 1.3 zu erkennen, führt eine Nichtmonotonie des Reaktionsstroms bei geeigneter Wahl von (E_0, ϱ_{ele}) zu drei Schnittpunkten u_i^0 von Reaktions- und Migrationsstrom [163]

$$\dot{u} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad i_r(u_i^0) = \frac{E_0 \Leftrightarrow u_i^0}{\varrho_{ele}} ;$$

anders ausgedrückt, liegt in der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$\dot{u} = f(u) , \quad f(u) = \Leftrightarrow i_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} \quad (1.16)$$

bistabiles Lösungsverhalten mit drei Fixpunkten $f(u_i^0), i = 1, 2, 3$ vor, von denen der mittlere Zustand u_2^0 instabil ist. Der bei kleinerer DL-Aufladung befindliche Fixpunkt ('FP') u_1^0 liegt im Gegensatz zum dritten und ebenfalls stabilen FP u_3^0 bei höherem Strom und wird deshalb auch als 'aktiver' Zustand und u_3^0 als 'passiver' Zustand bezeichnet.

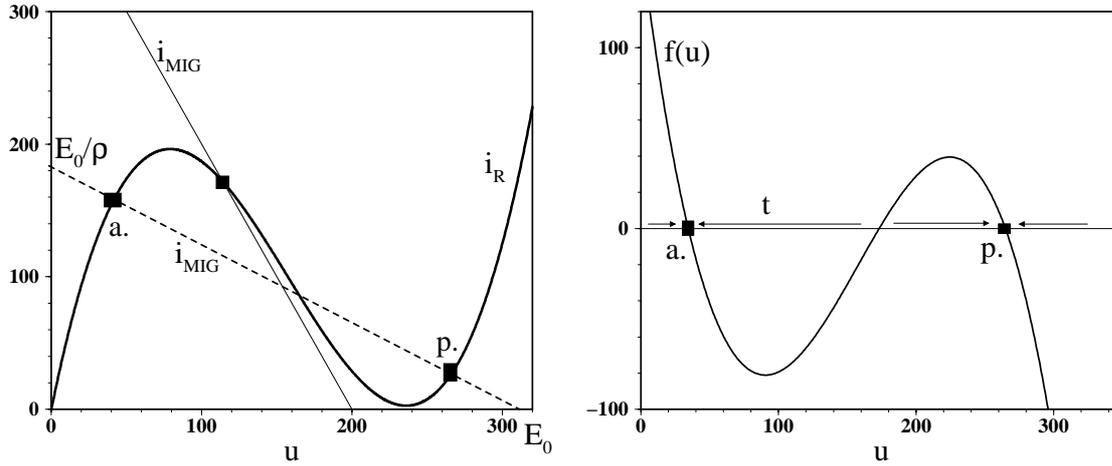


Abb. 1.3: Schnittpunkte des verwendeten Reaktionsstroms $i_r(u)$ mit dem linearen Migrationsstrom i_{mig} (links). Bei größerem Widerstand ($\varrho_{ele} = 2$, $E_0 = 315$, gestrichelt) treten 3 Schnittpunkte auf, von denen der aktive (a.) und der passive (p.) Fixpunkt stabil sind; bei zu kleinem Widerstand ($\varrho_{ele} = 0.5$, $E_0 = 200$, dünne Linie) existiert bei 'monostabiler' Dynamik nur ein FP. Die rechte Abb. zeigt für den bistabilen Fall die gesamte lokale Dynamik $f(u)$ (Glg. 1.16); an den eingezeichneten Zeitpfeilen erkennt man die Instabilität des mittleren Fixpunktes. Die Wahl der kubischen Parameter $b_1 = -472.5$, $b_2 = 55932$, $b_0 = 10^{-4}$ wurde durch [135] motiviert.

Um bistabiles Lösungsverhalten zu erhalten, muß der Migrationsstrom flacher sein als die maximal negative Ableitung des Reaktionsstroms λ_{wp} , die im Wendepunkt u_{wp} von i_r angenommen wird; d. h. Bistabilität tritt erst bei hinreichend großen Widerständen

$$\varrho_{ele} > \varrho^{cusp} \quad , \quad \frac{1}{\varrho^{cusp}} = \lambda_{wp} := \Leftrightarrow \left. \frac{di_r}{du} \right|_{u=u_{wp}} \quad (1.17)$$

auf [163], wobei der Kuspenswert ϱ^{cusp} ausschließlich von der Form des Reaktionsstroms abhängt. Durch die Verwendung eines kubischen Verlaufs kann das Bistabilitätsgebiet analytisch berechnet werden; dieses liegt bei Werten des externen Potentials E_0 zwischen den beiden sn-Bifurkationen (s. Abb. 1.4, re)

$$\varrho_{ele} > \varrho^{cusp} \quad , \quad E_{sn,1}(\varrho_{ele}) < E_0 < E_{sn,2}(\varrho_{ele})$$

$$E_{sn,1}(\varrho) = u_{wp} + \varrho \left(i_{eq} \Leftrightarrow \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho} \right)^3} \right) \quad (1.18)$$

$$E_{sn,2}(\varrho) = u_{wp} + \varrho \left(i_{eq} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho} \right)^3} \right) \quad , \quad (1.19)$$

wobei der Wendepunkt u_{wp} , i_{eq} und λ_{wp} durch

$$u_{wp} = \Leftrightarrow \frac{b_1}{3} > 0, \quad i_{eq} := i_r(u_{wp}) = b_0 b_1 \left(\frac{2b_1^2}{27} \Leftrightarrow \frac{b_2}{3} \right), \quad \lambda_{wp} = b_0 \left(\frac{b_1^2}{3} \Leftrightarrow b_2 \right) > 0$$

gegeben sind. Bei hinreichend großem Widerstand liegt bei Variation von E_0 bei kleinen Werten ausschließlich der ('monostabile') Fixpunkt u_1^0 vor (s. Abb. 1.4, li), der bei Werten von $E_0 > E_{sn,1}$ mit den instabilen Fixpunkt u_2^0 und dem ('metastabilen') dritten und passiven Fixpunkt u_3^0 koexistiert. Jenseits der Equistabilitätslinie

$$E_0 > E_{eq}(\varrho_{ele}), \quad E_{eq}(\varrho) = u_{wp} + \varrho i_{eq} \quad (1.20)$$

ist der aktive Zustand nun metastabil und verschmilzt bei $E_0 = E_{sn,2}$ in der zweiten Sattel-Knoten-Bifurkation (sn-Bifurkation, 'saddle-node') mit dem instabilen Lösungsast; es verbleibt die nun monostabile passive Lösung, deren 'passiver' Charakter aufgrund des wieder ansteigenden Reaktionsstroms verschwindet; demnach ist die sprachliche aktiv/passiv-Unterscheidung eigentlich nur innerhalb des bistabilen Gebietes sinnvoll.

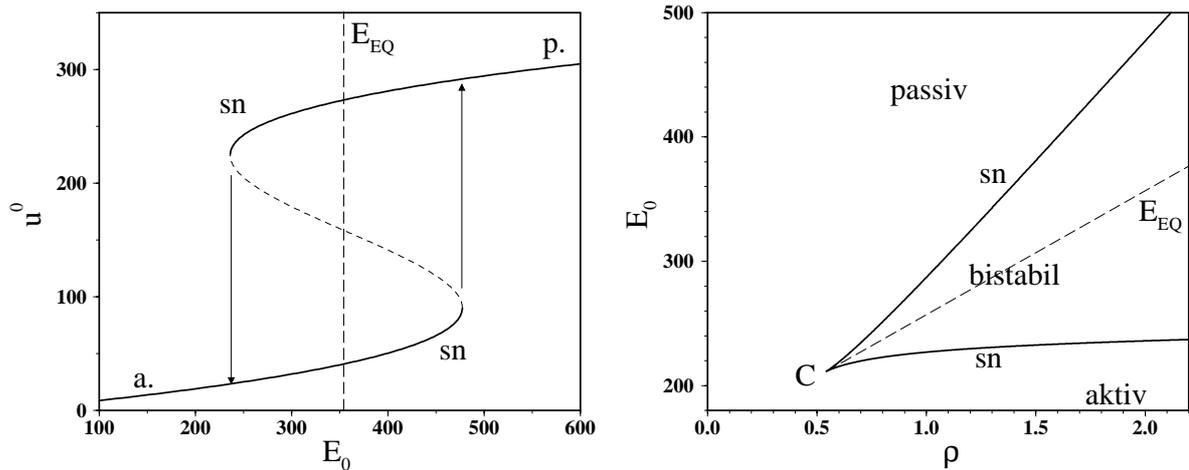


Abb. 1.4: Stationäre Lösungen bei Variation von E_0 und $\varrho = 2$ (links); die Lage des stabilen aktiven (a.) und passiven (p.) Fixpunktes ist dick eingezeichnet, der instabile Fixpunkt u_2^0 gestrichelt gekennzeichnet. In der rechten Abb. ist das ab der Kuppe (C) auftretende Bistabilitätsgebiet in Abhängigkeit von E_0 und ϱ dargestellt.

1.2.2 Oszillatorische Dynamik

Das Auftreten von oszillierenden Stromverläufen bei elektrochemischen Reaktionen ist seit langem bekannt (M. Fechner, 1828 [121]). Während im Laufe dieses Jahrhunderts in vielen Reaktionen oszillatorisches Zeitverhalten gefunden wurde, die in den Übersichtsartikeln von J. Wojtowicz [124] oder von J. L. Hudson [125] zusammengefaßt sind, sind diesbezügliche physikalisch-chemische Erklärungsansätze bzw. mathematisch-quantitative Modellvorstellungen noch in der Entwicklungsphase.

Eine gewisse mechanistische Kategorisierung erfolgte Anfang der neunziger Jahre von M. Koper ([129]-[134]), der die 'elektrochemischen' Oszillationen durch die Verbindung eines Reaktionsstroms mit negativ-differentiellem Bereich mit der negativen Rückkopplung einer langsamen zweiten und chemischen Variable erklärte; diese Definition schließt rein 'chemische' Oszillationen aus, die ohne wesentliche Beteiligung der Doppelschichtaufladung beispielsweise durch die nichtlineare Dynamik von adsorbierten Oberflächenspezies ablaufen (z. B. [139]). Als Entscheidungskriterium kann die 'streng potentiostatische' Versuchsführung verwendet werden; treten trotz fixierter Doppelschichtaufladung weiterhin Oszillationen auf, liegt nach obiger Definition kein elektrochemischer Oszillator vor.

Ein physikalisch einfach zu verstehendes Modell wurde von W. Wolf ([126], [127]) zur Erklärung der bei der Peroxodisulfat-Reduktion experimentell beobachteten periodischen Stromschwankungen [108] entwickelt. Bei diesem Modell wird die reaktionsbedingte Verarmung der Edukt-Konzentration $\tilde{c}(\tilde{z} = 0, \tilde{t})$ direkt vor der Doppelschicht berücksichtigt, d. h. der Vorfaktor vor dem potential-abhängigen Term des Reaktionsstroms $\tilde{i}_r = \tilde{c}(0, \tilde{t}) n F \tilde{k}_0 i_r(u)$ hängt von der Zeit ab. Unter Vernachlässigung des Migrationstransportes wird als Näherung der Konzentrations-Diffusions-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} &= D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{z}^2} \quad \text{mit der Rand-Bedingung} \quad j_r = j_{diff}|_{\tilde{z}=0} \\ j_r &= \frac{\tilde{i}_r}{n F} = \tilde{c}(0, \tilde{t}) \tilde{k}_0 i_r(u) \quad , \quad j_{diff} = D \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{z}} \end{aligned}$$

ein lineares Konzentrationsprofil bis zum Ende der Diffusionsschicht $\tilde{\delta}$

$$\begin{aligned} \tilde{c}(\tilde{z}, \tilde{t}) &= \tilde{c}(0, \tilde{t}) + \frac{\tilde{z}}{\tilde{\delta}} \left(\tilde{c}_b \Leftrightarrow \tilde{c}(0, \tilde{t}) \right) \quad \text{für} \quad 0 < \tilde{z} < \tilde{\delta} \quad (1.21) \\ &= \tilde{c}_b \quad \text{für} \quad \tilde{z} > \tilde{\delta} \\ \text{bzw.} \quad C(\tilde{z}, \tilde{t}) &= c(\tilde{t}) + \frac{\tilde{z}}{\tilde{\delta}} \left(1 \Leftrightarrow c(\tilde{t}) \right) \quad \text{für} \quad 0 < \tilde{z} < \tilde{\delta} \\ \text{mit} \quad C(\tilde{z}, \tilde{t}) &:= \frac{\tilde{c}(\tilde{z}, \tilde{t})}{\tilde{c}_b} \quad , \quad c(\tilde{t}) := \frac{\tilde{c}(0, \tilde{t})}{\tilde{c}_b} \leq 1 \end{aligned}$$

angenommen, hinter der die konstante Bulk-Konzentration \tilde{c}_b vorliegt; die Diffusionsschichtdicke $\tilde{\delta}$ hängt vom hydrodynamischen Antransport ab und verkleinert sich im Falle von rotierenden Elektroden bei Erhöhung der Rotationsfrequenz [127]. Der Verbrauch der Konzentration wird durch den diffusiven Antransport aus dem Elektrolyten ausgeglichen, so daß sich die Anzahl der in der Diffusionsschicht befindlichen Edukt-Moleküle N mit Glg. 1.21 und F_{AE} als Elektrodenfläche durch

$$N = F_{AE} \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{c}(\tilde{z}, \tilde{t}) d\tilde{z} \quad \Rightarrow \quad \frac{dN}{dt} = F_{AE} \frac{\tilde{\delta} \tilde{c}_b}{2} \frac{dc}{dt} = F_{AE} (\Leftrightarrow j_r + j_{diff})$$

$$j_{diff} = D \tilde{c}_b \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D \tilde{c}_b}{\tilde{\delta}} (1 \Leftrightarrow c) \quad \Rightarrow \quad \frac{\tilde{\delta}}{2 \tilde{k}_0} \frac{dc}{dt} = \Leftrightarrow c i_r(u) + \frac{D}{\tilde{\delta} \tilde{k}_0} (1 \Leftrightarrow c)$$

beschreiben läßt und zusammen mit der Potential-Gleichung

$$\frac{du}{dt} = \Leftrightarrow c i_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} \quad (1.22)$$

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{dc}{dt} = \Leftrightarrow c i_r(u) + \frac{D}{\tilde{\delta} \tilde{k}_0} (1 \Leftrightarrow c), \quad \epsilon = \frac{2 c_{DL} RT}{\tilde{\delta} \tilde{c}_b n^2 F^2} \quad (1.23)$$

den sogenannten NDR-Oszillator darstellt (s. Kap. 3.1). Die Annahme des linearen Konzentrationsprofils ist zwar problematisch, da de facto von einer unendlich schnellen Diffusionskonstante ausgegangen wird, bei der sich analog zur Potentialverteilung die Gradienten beliebig schnell einstellen; gleichzeitig tritt aber die Diffusionskonstante als endliche Größe explizit im Modell auf. Des weiteren wird nur bei stationären Bedingungen die Randbedingung $\dot{c} = 0 \Leftrightarrow j_r = j_{diff}$ erfüllt, ansonsten liegt eine unphysikalische Situation an der Phasengrenze vor, weil ungleiche Teilchenströme auf beiden Seiten der Grenze auftreten. Da aber die Berücksichtigung der Diffusions-Gleichung zu einer erheblich komplizierteren Betrachtung führt, nimmt man den Näherungscharakter obigen Modells in Kauf.

Der Faktor ϵ beschreibt das Verhältnis der Zeitskalen beider Variablen. Entsteht durch hohe Rotationsraten eine sehr dünne Diffusionsschicht $\tilde{\delta} \ll 1$, so liegt ϵ nach Glg. 1.23 bei hohen Werten; dadurch verändert sich die Konzentration sehr schnell, und diese kann adiabatisiert werden

$$\epsilon \rightarrow \infty : \quad \dot{c} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad c = c(u) = \frac{1}{1 + \tilde{\delta}/D \tilde{k}_0 i_r(u)} \approx 1,$$

welches auf den bereits betrachteten bistabilen Fall

$$\dot{u} = \Leftrightarrow i_r^{Adia}(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}}, \quad i_r^{Adia}(u) := c(u) i_r(u) = \frac{i_r(u)}{1 + \tilde{\delta}/D \tilde{k}_0 i_r(u)} \quad (1.24)$$

führt. Auch im anderen Grenzfall einer sehr langsamen Konzentrationsdynamik ($\epsilon \rightarrow 0$) kann quasi-bistabiles raumzeitliches Verhalten in der Doppelschichtdynamik betrachtet werden, da Rückkopplungen durch die Konzentration erst mit deutlicher Verzögerung auftreten.

Interessanter ist hingegen bei hinreichend kleinen Werten von ϵ die Existenz eines Oszillationsgebietes im Bereich der durch Glg. 1.24 gegebenen Kuspfe (s. Abb. 1.5, li); der im negativ-differentiellen Bereich des adiabatischen Reaktionsstroms gelegene monostabile Fixpunkt (deshalb NDR, 'negative-differential-resistance') wird hier über eine Hopf-Bifurkation [44] instabil, und es bildet sich ein dissipativer Grenzzyklus aus.

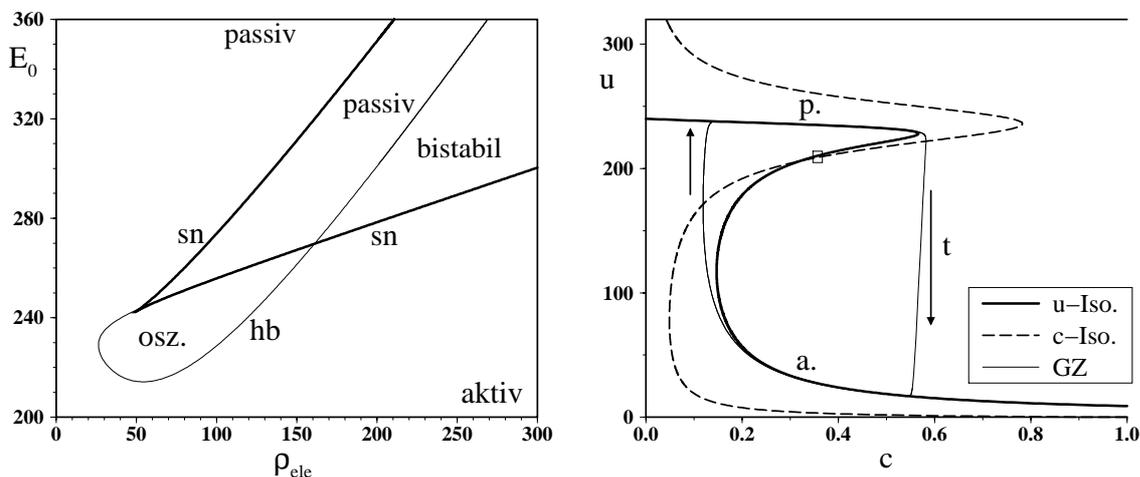


Abb. 1.5: Bifurkationsdiagramm des NDR-Oszillators (Gln. 1.22, 1.23) als Funktion von E_0 und dem Elektrolyt-Widerstand ρ_{ele} (links); neben dem komplex-bistabilen Gebiet liegt vor der Kuspfe bei kleinem Wert von ϵ (hier $\epsilon = 10^{-4}$) das über eine Hopf-Bifurkation ('hb') entstehende Oszillationsgebiet. Als Reaktionsstrom wird in Glg. 1.22 der kubische Reaktionsstrom mit $b_0 = 10^{-5}$ verwendet. Die rechte Abb. stellt die Isoklinen im Oszillationsgebiet bei $\rho_{ele} = 50$ und $E_0 = 240$ zusammen mit dem periodischen Grenzzyklus (GZ) $(c(t), u(t))$ dar.

Der Oszillations-Mechanismus kann im Limes $\epsilon \rightarrow 0$ einfach als Relaxations-Oszillator verstanden werden, bei dem sich die Doppelschichtaufladung $u(t)$ auf den in Abb. 1.5, re dargestellten u-Isoklinen bewegt, die mathematisch den stationären Lösungen bei Variation des Elektrolyt-Widerstandes entsprechen

$$\dot{u} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 0 = \Leftrightarrow c i_r(u(c)) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u(c)}{\rho_{ele}} \quad \Leftrightarrow \quad 0 = \Leftrightarrow i_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{(c \rho_{ele})} .$$

Liegt die Doppelschichtaufladung auf der oberen (passiven) Isokline, überwiegt aufgrund des kleineren Reaktionsstroms der diffusive Antransport in Glg. 1.23 und die Konzentration $c(t)$ steigt, bis $u(t)$ am Ende des 'bistabilen' Gebietes auf den monostabilen aktiven Zustand fällt. Hier wird durch die hohe Reaktion die Konzentration abgebaut, bis es schließlich zur einer Passivierung kommt und sich u wiederum auf der oberen Isokline befindet.

Zu einer anderen Klasse von elektrochemischen Oszillator-Modellen gehört das von D. Haim et al. entwickelte Modell zur Nickelauflösung ([128], s. Kap. 3.2). In der Doppelschicht-Gleichung tritt wiederum ein Reaktionsstrom mit negativ-differentiellem Bereich auf, der durch die schnelle und deshalb adiabatisch behandelte, potentialabhängige Adsorption von Bisulfat-Ionen entsteht; die Doppelschichtaufladung wird dadurch bei potentiostatischer oder galvanostatischer Versuchsführung mit

$$\begin{aligned} \dot{u} &= \Leftrightarrow(1 \Leftrightarrow \theta) i_r(u) + i_{mig}, \quad i_{mig} = \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{Q_{tot}} \quad \text{oder} \quad i_{mig} = i_m, \\ i_r(u) &= e^{u/2} \frac{C_h}{1 + C_h e^u} + a_g e^u \end{aligned} \quad (1.25)$$

beschrieben; die Oszillationen entstehen in diesem Fall durch die langsame Ausbildung von passivierenden Oxiden (lokale Größe $\theta(t)$) auf der Oberfläche, deren Zeitentwicklung durch

$$\frac{1}{\epsilon} \dot{\theta} = (1 \Leftrightarrow \theta) \frac{e^{u/2}}{1 + C_h e^u} \Leftrightarrow \theta \frac{b_g C_h e^{2u}}{e^u + c_g C_h} =: (1 \Leftrightarrow \theta) g_1(u) \Leftrightarrow \theta g_2(u)$$

moduliert wurde (a_g, b_g, c_g, C_h kinetische Parameter); das Oxid entsteht in der aktiven Phase durch den Term $g_1(u)$ und wird in der passiven Phase durch die Protonen im Elektrolyt wieder aufgelöst ($g_2(u)$), für eine genauere Darstellung insbesondere der chemischen Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen [128]. Definiert man $c := 1 \Leftrightarrow \theta$ als freie (nicht-passivierte) Oberflächenplätze, so treten in den Gleichungen

$$\dot{u} = \Leftrightarrow c i_r(u) + i_{mig}, \quad \frac{1}{\epsilon} \dot{c} = \Leftrightarrow c g_1(u) + (1 \Leftrightarrow c) g_2(u) \quad (1.26)$$

mechanistisch ähnliche Oszillationen wie im NDR-Fall auf; hier wird in der aktiven Phase die Oberfläche passiviert (d. h. θ nimmt zu, c nimmt ab) und in der passiven Phase lösen sich die Oxide wiederum auf. Aufgrund der komplizierteren zweiten Gleichung kann der instabile Fixpunkt auch außerhalb des negativ-differentiellen Bereichs des *adiabatischen* Reaktionsstroms liegen (s. Abb. 1.6, li); deshalb wird dieser generelle Oszillatortyp als HNDR ('**h**idden-**n**egative-**d**ifferential-**r**esistance') bezeichnet und Oszillationen treten auch bei beliebig großen Widerständen und damit ebenfalls bei galvanostatischer Versuchsführung auf. Auch die später in dieser Arbeit erwähnte Ameisensäure-Oxidation gehört zu dieser Klasse und besitzt ein ähnliches Bifurkationsdiagramm [136].

Die Unterschiedlichkeiten gerade bei Modellen zur Metallauflösung zeigen sich in einem von M. Koper entwickelten Modell [132]. Hier wird die Oxid-Bildung als *schnell* angesehen und adiabatisiert; dadurch entsteht im Reaktionsstrom ein negativ-differentieller Bereich, der das Auftreten von Bistabilität ermöglicht. Oszillationen entstehen erst durch die Berücksichtigung der Protonenkonzentration (' c ') vor der

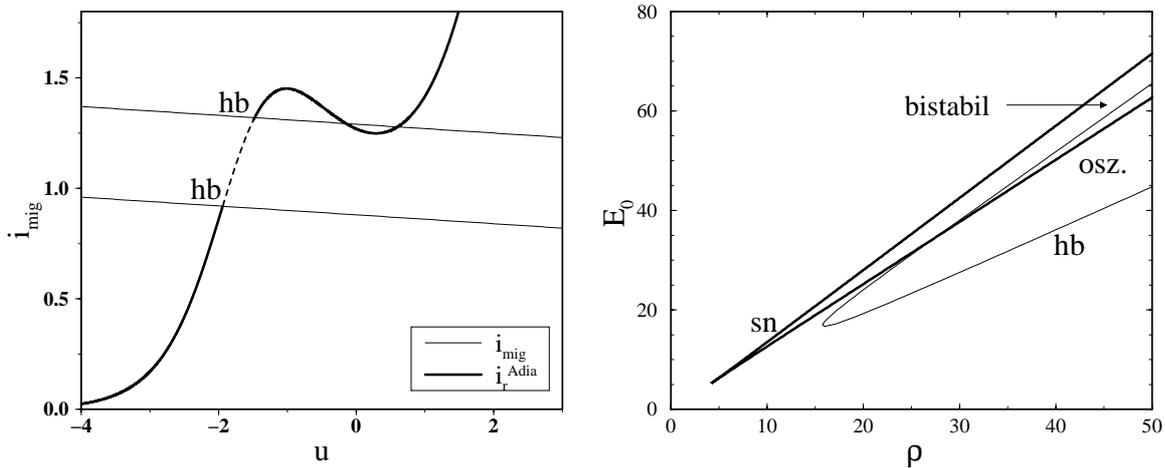


Abb. 1.6: Darstellung des adiabatischen Reaktionsstroms bei der Nickelauflösung (Glg. 1.26) $i_r^{Adia} = i_r(u) g_2(u) / (g_1(u) + g_2(u))$ als Funktion der DL-Aufladung u (links). Da die Hopf-Instabilität auf dem ansteigenden Ast auftritt, existiert hier sowohl bei kleiner (d. h. $\rho \gg 1$) wie auch verschwindender Steigung des Migrationsstroms ($i_{mig} = i_m$ bzw. $E_0 = i_m \rho$ und $\rho \rightarrow \infty$) bei geeigneter Parameterwahl als einziger Schnittpunkt von $i_{mig}(u)$ und $i_r^{Adia}(u)$ der instabile Fixpunkt. Folglich endet das Oszillationsgebiet (rechte Abb.) im Gegensatz zum NDR-Oszillator nicht bei großen Widerstands-Werten; die in der linken Abb. eingezeichneten Migrationsstromdichten markieren die Lage der beiden Fixpunkte ($\rho = 50$) bei der unteren (oberen) Hopf-Bifurkation und $E_0 = 44$ ($E_0 = 64.5$); Zeitkonstante $\epsilon = 130$, sonstige Parameter aus [154]: $a_g = 0.3$, $b_g = 6 * 10^{-5}$, $c_g = 10^{-3}$.

Elektrodenoberfläche, die durch das Auflösen der Oxidschicht den Reaktionsstrom erhöhen; in der aktiven Phase werden die Protonen durch Migration von der Phasengrenze entfernt, so daß nun auch in der zweiten (chemischen) Variable die Migration anstelle der Reaktion neben der Diffusion eine entscheidene Rolle spielt, d. h. sinngemäß gilt nach M. Koper

$$\dot{u} = \Leftrightarrow i_r(u, c) + i_{mig}, \quad \frac{1}{\epsilon} \dot{c} = \Leftrightarrow \alpha_1 i_{mig} + \alpha_2 (1 \Leftrightarrow c), \quad \alpha_1, \alpha_2 > 0,$$

bei dem wiederum ein ähnlicher Oszillationsmechanismus vorliegt, der indes noch weiter durch die Berücksichtigung der ausgetretenen Metallkonzentrationen verfeinert wurde. Die Rolle der Protonen-Migration und Protonen-Diffusion wurde bereits in dem Klassiker-Modell zur Metallauflösung von U. Franck und R. FitzHugh [123] diskutiert; da hier neben der Protonenkonzentration die Oxid-Schicht und nicht das Doppelschicht-Potential als erste Variable angesehen wurde (u folgt hier direkt aus der H^+ -Konzentration), gehört dieses Modell somit eigentlich nicht zur Klasse der elektrochemischen Oszillator-Modelle. Insofern scheint insbesondere bei der Metallauflösung die Modellbildung noch nicht abgeschlossen, da noch weitere, deutlich unterschiedliche Modelle entwickelt wurden ([137]-[139]); dies mag naturgemäß auch an der unterschiedlichen und recht komplexen Chemie der Reaktionen liegen.

1.3 Musterbildung in der Elektrochemie

1.3.1 Experimente

Im Gegensatz zu den zahlreichen Untersuchungen von oszillierenden Gesamtströmen wurden bislang vergleichsweise wenige Experimente zur raumzeitlichen Musterbildung durchgeführt; deshalb gingen entsprechend entwickelte Modellvorstellungen fast immer von räumlich homogenen Oszillationen aus, bei denen eine begleitende, modifizierende oder die globalen Zeitsignale gar bedingende räumliche Musterbildung ignoriert wurde. Dies lag primär an den experimentellen Beobachtungsmöglichkeiten; während z. B. die räumlichen Strukturen in der BZ-Reaktion mit bloßem Auge zu erkennen sind, können insbesondere bei elektrokatalytischen Reaktionen die raumzeitlichen Potentialverhältnisse vor der Elektrode nur mit höherem technischen Aufwand abgebildet werden. Erst die Verwendung von vielen (möglichst kleinen) Meß-Elektroden im Elektrolyten in Nähe der AE, die grob das Grenzpotential Φ_0 messen, ermöglicht eine auch räumliche Auflösung zumindest in einer räumlichen Dimension ([152], [177], [183]); oder man verwendet im Falle einer dünnen Ring-Elektrode eine starre Meß-Elektrode, unter der die Ring-Elektrode rotiert [156]. Für zweidimensionale Elektrodengeometrien wie die Scheibe wurden von G. Flätgen und K. Krischer die Anregung von Oberflächenplasmonen durch Laserlicht verwendet ([157], [163]). Meßtechnisch deutlich einfachere Experimente wurden in letzter Zeit von J. L. Hudson und Mitarbeitern ([167]-[171]) durchgeführt, bei denen viele kleine Arbeits-Elektroden in verschiedenen Geometrien (Scheibe, Streifen) auf einer Isolatorebene angeordnet wurden; da sich die lokalen Ströme auf den homogen angesehenen kleinen Elektroden einzeln messen lassen, entsteht dadurch nicht nur eine einfache Möglichkeit, die raumzeitlichen Variationen zu untersuchen, sondern auch eine Approximation der Musterbildung auf großen, ausgedehnten Scheiben- bzw. Streifen-Elektroden.

Eine deutliche Ausnahme stellen die Metallauflösungsreaktionen dar. Da die hier auftretenden passivierenden Oxid-Schichten auch optisch zu beobachten sind, berichtete bereits J. P. Joule [140] im Jahre 1844 von inhomogenen Strukturen bei der Kupferauflösung auf der Scheibe. Seit Anfang dieses Jahrhunderts wurden von W. Ostwald [141] und H. Heathcote [142], R. Lillie [143] und später von K. Bonhoeffer [144] und F. Franck [145] Experimente zur räumlichen Ausbreitung der Aktivierung auf passivierten Eisendrähnen durchgeführt, die sich aus heutiger Sicht als die ersten Untersuchungen zu Pulsen bei anregbarer Dynamik darstellen. Die Analogie zu dem Problem der Nervenreizleitung stimulierte sowohl die Elektrochemie wie auch die Elektrophysiologie, da W. Ostwald die Aktivierungspulse auf Eisen als Modell für die zu diesem Zeitpunkt noch nicht verstandene räumliche Fortpflanzung der Aktionspotentiale ([110], [111]) ansah; weil nicht nur der räumliche Kopplungsmechanis-

mus übereinstimmt, sondern auch der gleiche Typ von lokaler Dynamik vorliegt (s. u.), stimmt diese Analogie auch inhaltlich in vielen Punkten und überrascht in ihrer Weitsichtigkeit.

Durch die direkten experimentellen und theoretischen Arbeiten von A. L. Hodgkin und A. F. Huxley am Axon (1952, [110]) trennten sich die Wege; während die Anregbarkeit der Axon-Membrane bzw. auch der Herzmuskel-Oberfläche [116] zu den wichtigsten Manifestationen der nichtlinearen Dynamik in der Biologie gehört ([114], [47]), wurden in der Elektrochemie nur noch vereinzelte Experimente zur anregbaren Musterbildung insbesondere in zwei Raumdimensionen durchgeführt. So wurden von E. Smith und A. Guyton (1961, [147]) räumliche Strukturen auf einer Eisenkugel ('Eisenherz') untersucht, und in Japan beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um J. Nagumo mit elektrochemischen Spiralen auf einer planaren Eisenoberfläche (1963, [148]), während von A. Pigeaud und H. Kirkpatrick (1969, [149]) ebenfalls bei der Eisenauflösung radialsymmetrische Passivierungsfronten vom Rand der verwendeten Scheibenelektrode beobachtet wurden (s. Kap. 4.1). Dieses Phänomen trat ebenfalls bei weiterführenden Untersuchungen von J. L. Hudson und Mitarbeitern auf, wobei auch eine raumzeitliche Periodenverdoppelung festgestellt wurde [166]; des weiteren wurde von *beschleunigten* Frontübergängen berichtet (1990, [165], s. Kap. 2.1, 2.2).

Ein deutlicher Auftrieb entstand durch die 1988 in *Nature* veröffentlichten räumlich modulierten Oszillationen bei der Nickelauflösung [152], bei der im galvanostatischen Kontrollmodus von Antiphasen-Oszillationen und von Pulsen im potentiostatischen Kontrollmodus (zusammen mit einem externen Widerstand) berichtet wurde. Bei aller Wertschätzung dieser höchst interessanten experimentellen und häufig zitierten Ergebnisse wird insbesondere die physikalische Interpretation der Muster bzw. deren Erklärung vom Autor angezweifelt; eine diesbezügliche Erörterung ist in Kap. 3.2 dargestellt. In der Folgezeit wurde die Erforschung von raumzeitlichen Strukturen bei Metallauflösungsreaktionen von R. Otterstedt und N. Jaeger auf die Kobaltauflösung ausgedehnt (1997, [177]), bei der bei bistabiler Dynamik ebenfalls beschleunigte Fronten [173] und radialsymmetrische Passivierungsfronten vom Rand der Scheibe bei oszillatorischer Dynamik [172] beobachtet worden sind; auf neuere Kobalt-Experimente ([174], [175], [180]) wird in Kap. 3 eingegangen.

Zeitlich bereits davor erfolgten die ersten räumlichen Untersuchungen zu der elektrokatalytischen Peroxodisulfat-Reduktion von G. Flätgen und K. Krischer (1995, [156]). Auch hier traten beschleunigte Übergänge auf, die in der Folgezeit systematisch untersucht wurden; ein neueres Experiment bei dieser Reaktion [179] wird in Kap. 2.4 diskutiert. Mittlerweile liegen auch Ergebnisse von P. Strasser und M. Eiswirth zur räumlichen Musterbildung bei der Oxidation von Ameisensäure vor (1999, [183]), die in Kap. 2.4 und Kap. 3.1 diskutiert werden.

1.3.2 Theoretische Modelle

Als erstes und wichtigstes Modell zur Musterbildung bei Migrationskopplung ist das bereits erwähnte Modell zur räumlichen Fortpflanzung der Aktionspotentiale bei Axonen anzusehen, welches im Jahre 1952 von A. Hodgkin und A. Huxley [110] veröffentlichte wurde. Bei dieser Nervenreizleitungs-Gleichung tritt ein Potentialabfall (' u ') über der Zellmembran auf, die als Grenze zwischen dem Inneren und dem Äußeren des Axons fungiert; das Axon kann man sich als lange, zylindrische Struktur mit Radius r_{ax} vorstellen. Die Membran besitzt kapazitive Eigenschaften aufgrund der Möglichkeit, unterschiedliche intrazelluläre und extrazelluläre Konzentrationen von Kalium- und Natrium-Ionen aufrechtzuerhalten. Folglich wird die Dynamik von $u(t)$ im 'Lapicque'-schen Modell (1907, [109], s. auch [119]) im homogenen Fall wiederum durch die Kirchhoffsche Strombilanz $\dot{u} = \Leftrightarrow i_r(u) + i_{mig}$ beschrieben, wobei der Ladungsstrom i_r in diesem Fall durch den potentialabhängigen Durchfluß der Ionen durch die Membran entsteht. Der primäre mathematische Unterschied zum elektrochemischen Fall besteht in der Abgeschlossenheit des inneren Elektrolytes, da im inneren Elektrolyten im Abstand des Radius r_{ax} keine Gegenelektrode mit konstantem Potential, sondern eine No-Flux-Bedingung vorliegt; deshalb tritt im homogenen Fall kein linearer Potentialabfall, sondern ein konstantes Potential im Elektrolyten $\Phi(t) = \Phi_0(z) = E_0 \Leftrightarrow u(t)$ auf.

Der generelle Übergang zu einer räumlichen Verteilung erfolgt formal einfach, da die Stromdichte-Bilanz lokal an jeder Stelle der Membran bzw. Doppelschicht gilt

$$u = u(x, t) \Rightarrow \partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow i_r(u) + i_{mig}(x, t) = \Leftrightarrow i_r(u) \Leftrightarrow \sigma \Phi_z(x, t). \quad (1.27)$$

Im physiologischen Fall wird nun auch bei inhomogener Membran-Aufladung in x -Richtung weiterhin aufgrund des sehr kleinen Axon-Radius eine mögliche Inhomogenität des Potentials Φ in z -Richtung vernachlässigt (d. h. $\Phi = \Phi(x, t)$); diese in der Physiologie sinnvolle Approximation (s. u. bzw. Kap. 6.1) stellt den wesentlichen Unterschied zum elektrochemischen Fall dar. Die räumliche Kopplung erhält man durch die Annahme von Elektroneutralität im inneren Elektrolyten; aufgrund der Ladungserhaltung in einem Volumenelement $dV = \pi r_{ax}^2 dx$ muß die Differenz von eintretendem und austretendem, homogen in x -Richtung fließenden Strom im inneren Elektrolyten gleich dem Strom in die Membran mit der Oberfläche $2\pi r_{ax} dx$ sein (s. z. B. [47]), d. h.

$$\begin{aligned} 2\pi r_{ax} dx i_{mig}(x) &= \pi r_{ax}^2 \left(i_x(x+dx) \Leftrightarrow i_x(x) \right), \quad i_x = \Leftrightarrow \sigma \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \sigma \frac{\partial u}{\partial x} \\ i_x(x+dx) \Leftrightarrow i_x(x) &\approx dx \frac{\partial i_x}{\partial x} = dx \sigma \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \Rightarrow 2\pi r_{ax} dx i_{mig}(x) &= \pi r_{ax}^2 \left(dx \sigma \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \Rightarrow i_{mig}(x) = \frac{r_{ax} \sigma}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Folglich entsteht eine durch die Querströme bedingte diffusive Kopplung, die dann auf die Nervenreizleitungs-Gleichung [110]

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= \Leftrightarrow i_r(u, \vec{c}) + i_{mig} = \Leftrightarrow i_r(u, \vec{c}) + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad D = \frac{r_{ax} \sigma}{2} \\ \frac{\partial c_i}{\partial t} &= g_i(u, c_i)\end{aligned}$$

führt, bei der neben der Potentialgleichung noch drei lokale Ionenkonzentrationen ' $c_i(x, t)$ ' berücksichtigt werden. Die lokale Dynamik wurde anschließend von R. FitzHugh [111] und J. Nagumo [112] stark vereinfacht und die Ionenkonzentrationen in einer Variablen zusammengefaßt; dieses FHN-Modell in 2 raumzeitlichen Variablen (u, c) (s. Kap. 3.1.2) dient heutzutage als Standard-System für die theoretische Erforschung von Musterbildung bei anregbarer Dynamik ([113]-[118]).

Ein in vielen Aspekten ähnliches Modell wurde von M. Koper für die raumzeitliche Musterbildung in der Elektrochemie vorgeschlagen (1993, [155]). In der zweidimensionalen Geometrie mit einer Gegenelektrode im Abstand $z = w$ werden die in das 2D-Volumenelement $dV = w dx$ ein- bzw. austretenden Ströme betrachtet, die aufgrund der Ladungserhaltung gleich dem in die DL eintretenden Migrationsstrom sein müssen, d. h.

$$\begin{aligned}\left(i_{mig}(x) \Leftrightarrow i_z(x) \Big|_{z=w} \right) dx &= \int_{z=0}^{z=w} \left(i_x(x+dx, z) \Leftrightarrow i_x(x, z) \right) dz \quad (1.28) \\ \Rightarrow \quad i_{mig}(x) &= i_z(x) \Big|_{z=w} + \int_0^w \frac{\partial i_x}{\partial x} dz.\end{aligned}$$

Ein konzeptionelles Problem in diesem Ansatz liegt in der Annahme einer konzentrationsabhängigen und somit räumlich variierenden Leitfähigkeit

$$\vec{i} = \Leftrightarrow \sigma(x, z) \nabla \Phi \quad \Rightarrow \quad i_{mig}(x) = i_z(x) \Big|_{z=w} \Leftrightarrow \int_0^w \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma(x, z) \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) dz, \quad (1.29)$$

da eine nichtkonstante Leitfähigkeit zu einer Ladungsanhäufung im Elektrolyten führt und dementsprechend nicht die Laplace-Gleichung, sondern die Poisson-Gleichung gilt. Da aber in der Herleitung von Glg. 1.28 explizit von einer nicht auftretenden Ladungsansammlung im betrachteten Volumenelement ausgegangen wird, gilt bereits Glg. 1.28 nur im Falle einer konstanten Leitfähigkeit, bei der sich Glg. 1.29 auf

$$i_{mig}(x) = \Leftrightarrow \sigma \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=w} \Leftrightarrow \sigma \int_0^w \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} dz \quad (1.30)$$

reduziert; angemerkt sei, daß bei Annahme der Laplace-Gleichung Glg. 1.30 mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} &= \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \Rightarrow \int_0^w \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} dz = \Leftrightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=0}^{z=w} \\ \Rightarrow i_{mig}(x) &= \Leftrightarrow \sigma \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=w} + \sigma \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=w} \Leftrightarrow \sigma \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=0} =: \Leftrightarrow \sigma \Phi_z \end{aligned}$$

wiederum auf die Strombilanz-Gleichung 1.27 zurückführt [156], die auch bei Berechnung der Potentialverhältnisse durch die Poisson-Gleichung gilt. Generell vertritt der Autor die Ansicht, daß bei der theoretischen Modellierung klar zu entscheiden ist, ob von einer strengen Gültigkeit der Laplace-Gleichung ausgegangen wird (mit entsprechenden Konsequenzen für die dann konstant zu wählende Leitfähigkeit), oder ob insbesondere bei den Metallaufösungen oder im Fall sehr kleiner Leitsalzkonzentrationen Variationen in der Leitfähigkeit berücksichtigt werden sollen. Dann sollte konsequenterweise aber auch das Potential durch die Poisson-Gleichung berechnet werden; in dieser Arbeit wird durchgehend ersteres angenommen¹.

Für diesen Fall (d. h. Glg. 1.30) approximiert M. Koper die Potentialverhältnisse wie im elektrophysiologischen Fall durch die Vernachlässigung der Abweichungen in z-Richtung von der homogenen, linearen Lösung (Glg. 1.7)

$$\Phi(x, z, t) = \Phi_0(x, t) \frac{\delta \Leftrightarrow z}{\delta},$$

wohl motiviert durch die problematische Überlegung, daß das Ende der Diffusionsschicht gleichzeitig auch eine Equipotentialfläche darstellt und demnach ein weiterer Abfall im Elektrolyten bis zur Gegenelektrode zu vernachlässigen sei. Nach Einsetzen in Glg. 1.30 ergibt sich wiederum eine diffusive Kopplung

$$\begin{aligned} i_{mig}(x, t) &= \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\rho_{ele}} + \frac{\delta \sigma}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} &= \Leftrightarrow i_r(u, c) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\rho_{ele}} + \frac{\delta \sigma}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = f(u, c) + \frac{\delta \sigma}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (1.31) \end{aligned}$$

Bei dem NDR-Oszillator ergibt sich analog für die Eduktvariable durch den linearen Ansatz im Konzentrationsverlauf (Glg. 1.21) ebenfalls eine diffusive Kopplung

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial c}{\partial t} = g(u, c) + \frac{\delta D}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

die aber wegen $\sigma \gg D$ in den Simulationen [155] vernachlässigt wurde; aufgrund der diffusiven Kopplung in u traten in diesen numerischen Untersuchungen die für

¹Diese Modell-Annahmen wurden erstmalig von K. Nisancioglu und J. Newman (1973, [207]) bei der theoretischen Untersuchung der transienten, raumzeitlich inhomogenen Doppelschichtdynamik auf der Scheiben-Elektrode verwendet (s. Kap. 4.1.5).

RD-Modelle typischen Strukturen auf. So ergaben sich zusammen mit einer kubischen Approximation des Reaktionsstroms bei bistabiler Dynamik Fronten mit konstanter Geschwindigkeit und bei anregbarer Dynamik Pulse bzw. Spiralen in zwei räumlichen Dimensionen. Die diffusive Kopplung in diesem 'elektrophysiologischen' Modell, bei der die Potentialverteilung nicht exakt durch die Laplace-Gleichung berechnet wurde, ergibt sich aber qualitativ ebenfalls bei Berücksichtigung der Laplace-Gleichung in einem geometrischen Grenzfall, der weiter unten behandelt wird.

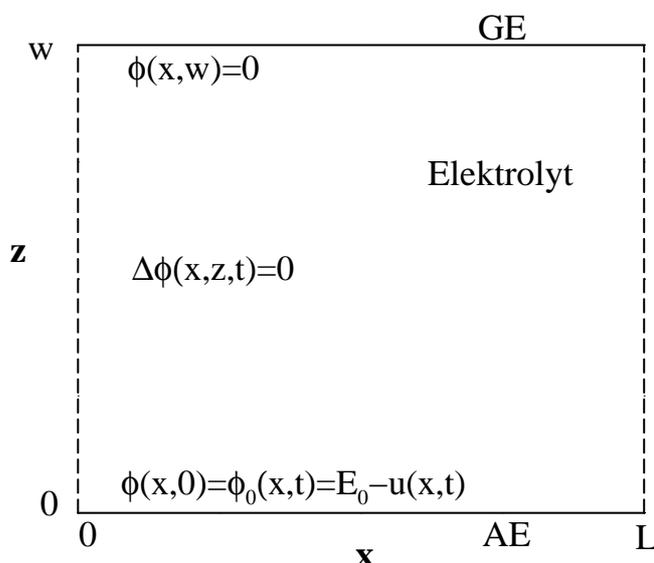


Abb. 1.7: Geometrie des 2D-Elektrolyten; neben der Begrenzung des Elektrolyten durch die GE ($z = w$) und der AE ($z = 0$) liegen an den gestrichelten Rändern bei $x = 0$ und $x = L$ entweder Isolator- d. h. No-Flux-Randbedingungen oder periodische Randbedingungen $\Phi(x, z, t) = \Phi(x + L, z, t)$ vor.

Die erste theoretische Modellierung unter Einbeziehung der Laplace-Gleichung erfolgte, motiviert durch die bereits angesprochene Beobachtung von modulierten Nickeloszillationen, durch D. Haim und Mitarbeitern (1992, [154]) in einer vereinfachten zweidimensionalen Elektrolyt-Geometrie (s. Abb. 1.7), wobei die sich im Abstand w befindlichen Nickel-Drähte der Länge L bei $x = 0$ und $x = L$ in senkrechten Isolatorebenen eingespannt waren. Dadurch wird die Potential-Verteilung im abgeschlossenen Elektrolyten durch die beiden Isolator-Bedingungen am Rand

$$\Phi = \Phi(x, z, t), \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{x=L} = 0$$

zusammen mit der Laplace-Gleichung und den beiden anderen Randbedingungen

$$\Delta \Phi = 0, \quad \Phi|_{z=0} = \Phi_0(x, t), \quad \Phi|_{z=w} = 0$$

in eindeutiger Weise bestimmt; d. h. hier liegt ein typisches Potentialproblem vor, bei dem die Bedingungen am Rand die Potentialverteilungen im Inneren des abgeschlos-

senen Volumens bestimmen. Derartige Fragestellungen werden in der (mathematischen) Potentialtheorie in genereller Weise betrachtet, und deren Ergebnisse lassen sich nicht nur auf (elektrostatische) Potentialprobleme, sondern auf alle physikalischen Modelle anwenden, die durch die Laplace-Gleichung beschrieben werden (wie z. B. die stationäre Diffusions-Gleichung, die stationäre Wärmeleitungs-Gleichung oder das Geschwindigkeitspotential bei inkompressiblen Flüssigkeiten [235]).

Da das Grenzpotential $\Phi_0(x, t)$ als einzige raumzeitlich variierende Randbedingung auftritt, bestimmt dieser Verlauf im obigen Problem zunächst völlig unabhängig von den Prozessen in der DL in funktionaler Form das Potential im Inneren (d. h. $\Phi(x, z, t) = F\{\Phi_0(x, t)\}$), wobei sich das Potential $\Phi(x, z, t)$ durch die als unendlich schnell angenommene Lichtgeschwindigkeit bei Änderung der Randbedingung ebenso unendlich schnell einstellt. Aufgrund der Beziehung zwischen DL-Aufladung und Grenzpotential $\Phi_0(x, t) = E_0 \Leftrightarrow u_0(x, t)$ bestimmt letztlich $u(x, t)$ die Potentialverteilung im Elektrolyten. Ist diese Verteilung bekannt, folgt durch die Normalableitung $\Phi_z(x, t)$ an der Phasengrenze der Migrationsstrom, der somit ebenfalls in funktionaler Form von $u(x, t)$ abhängt und gleichzeitig die raumzeitliche Variation der DL-Aufladung bestimmt; anders ausgedrückt, liegt in der Strombilanz

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow i_r(u, c) \Leftrightarrow \sigma \Phi_z\{u(x, t)\} \quad (1.32)$$

eine abgeschlossene Gleichung vor, bei der die DL-Aufladung u alle anderen Potentialgrößen wie $\Phi(\vec{x})$, $\Phi_0(x)$ und insbesondere $\Phi_z(x)$ bestimmt (d. h. aus u folgt Φ_0 , dies bestimmt Φ , woraus sich wiederum Φ_z ergibt).

Für die Lösung des Potentialproblems bestehen bei der zweidimensionalen Elektrolyt-Geometrie verschiedene Lösungsmethoden. So verwenden D. Haim et al. [154] eine Modenzerlegung des Potentials

$$\Phi(x, z, t) = a_0(t) \frac{w \Leftrightarrow z}{w} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \sinh[k_n (w \Leftrightarrow z)] \cos[k_n x], \quad k_n = \frac{n \pi}{L},$$

welches die drei starren Randbedingungen berücksichtigt (s. z. B. auch [233]). Daraus ergeben sich die beiden Grenzfunktionen bei $z = 0$

$$\begin{aligned} \Phi_0(x, t) &= a_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \sinh[k_n w] \cos[k_n x] \\ \text{und } \Phi_z(x, t) &= \Leftrightarrow \frac{a_0(t)}{w} \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} k_n a_n(t) \cosh[k_n w] \cos[k_n x], \end{aligned} \quad (1.33)$$

so daß bei einer entsprechenden Fourier-Zerlegung von $u(x, t)$ bzw. $\Phi_0(x, t)$ die zeitabhängigen Koeffizienten $a_n(t)$ bestimmt werden können, die nach Einsetzen in Glg. 1.33 und unendlicher Summation die Migrationsstromdichte $\Phi_z(x, t)$ ergeben, aus der zusammen mit der Strombilanz (Glg. 1.32) und der lokalen Oberflächengröße $c(x, t)$ (Glg. 1.26) die Zeitentwicklung der DL-Aufladung berechnet

werden kann. An der in [154] dargestellten numerischen Implementierung des Verfahrens ist Kritik geäußert worden [163], da es den Anschein hat, als ob in Glg. 1.32 die Dynamik der inhomogenen Potential-Moden vernachlässigt wurde. Auch scheint insbesondere die Berücksichtigung eines externen Widerstandes mißlungen zu sein; trotzdem zeigen die Simulationen eine grob-qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten (s. Kap. 3.2).

Eine weitere Untersuchung des 2D-Elektrolyt-Modells erfolgte durch G. Flätgen und K. Krischer (1995, [156], [160]), die den Koperschen Ansatz (Glg. 1.30 bzw. Glg. 1.29) zusammen mit der Konzentrationsgleichung übernahmen; nun allerdings ohne die lineare Potential-Näherung bzw. unter Berücksichtigung der Laplace-Gleichung, die durch obigen Modenansatz behandelt wurde. Im Gegensatz zur Drahtgeometrie bei der Nickelauflösung wurden an den Rändern periodische Randbedingungen angenommen, so daß damit eine ringartige Elektrode vorliegt, über der sich der Elektrolyt auf der Oberfläche eines Zylinders befindet. In dieser Untersuchung wurde erstmalig die Nichtlokalität der Potential-Kopplung erkannt, und die experimentell beobachteten beschleunigten Übergänge konnten numerisch untersucht und auf die Nichtlokalität der Kopplung zurückgeführt werden (s. Kap. 2). Weiterführende Simulationen wurden parallel zu den in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen von N. Mazouz ([161], [162]) durchgeführt.

Das zweidimensionale Potentialproblem kann naturgemäß auch durch eine numerische Diskretisierung des Elektrolyten $\Phi(x, z, t) \rightarrow \Phi(x_i, z_j, t) = \Phi_{ij}(t)$ behandelt werden, falls genügend Rechenleistung zur Verfügung steht, um mit dieser numerisch recht zeitaufwendigen Methode auch die Dynamik der langsamen zweiten Variable zu berücksichtigen. So konnte R. Otterstedt mit dieser Methode (und No-Flux-Randbedingungen) ebenfalls beschleunigte Frontübergänge simulieren (1997, [177]).

1.4 Die Potential-Kopplungsfunktion

Die zentrale methodische Idee dieser Arbeit besteht darin, die bereits angedeutete funktionale Abhängigkeit der Potentialverteilungen durch die Randfunktionen in quantitativer Form auszunutzen. Wie aus der Elektrostatik bekannt ist [233], wird das Potential innerhalb eines abgeschlossenen Volumens bei Elektroneutralität ausschließlich durch die Randbedingungen

$$\Phi(\vec{x}) = \int_F \left(\mathcal{G}(\vec{x}, \vec{x}') \frac{\partial \Phi}{\partial n'} \Leftrightarrow \Phi(\vec{x}') \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n'} \right) dF' \quad (1.34)$$

bestimmt, wobei $\Phi(\vec{x}')$ und $\partial \Phi / \partial n'$ das Potential selbst und deren Normalableitung auf dem Rand des Volumens (F) darstellen. Die Funktion $\mathcal{G}(\vec{x}, \vec{x}')$ besteht aus der

(nur dimensionsabhängigen) Greenschen Funktion \mathcal{G}_G als Lösung der Gleichung

$$\Delta \mathcal{G}_G(\vec{x}, \vec{x}') = \Leftrightarrow 4\pi \delta(\vec{x} \Leftrightarrow \vec{x}') \quad \text{z. B. in 3D: } \mathcal{G}_G(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{x}'|}$$

und aus einer fast frei zu wählenden zweiten Funktion \mathcal{G}_1

$$\mathcal{G}(\vec{x}, \vec{x}') = \mathcal{G}_G(\vec{x}, \vec{x}') + \mathcal{G}_1(\vec{x}, \vec{x}') \quad \text{mit } \Delta \mathcal{G}_1(\vec{x}, \vec{x}') = 0.$$

Ist der Potentialverlauf am Rand des Volumens bekannt, nicht aber die Normalableitung ('Dirichletsche' Randbedingung), besteht die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der zweiten Funktion \mathcal{G}_1 die gesamte Greensche Funktion am Rand verschwinden zu lassen, so daß sich Glg. 1.34 auf

$$\Phi(\vec{x}) = \Leftrightarrow \int_F \frac{\partial \mathcal{G}(\vec{x}, \vec{x}')}{\partial n'} \Phi(\vec{x}') dF' =: \int_F G(\vec{x}, \vec{x}') \Phi(\vec{x}') dF'$$

reduziert und somit ein linearer und integraler Zusammenhang zwischen dem Potential innerhalb des Volumens und am Rand hergestellt ist. Liegt in einem oder mehreren Bereichen der Oberfläche das Potential und in den anderen Bereichen die Normalableitung ('Neumannsche Randbedingung') vor, spricht man von 'gemischten' Randbedingungen und sucht hier ebenfalls nach der geeigneten Greenschen Funktion, die im Bereich der Dirichletschen Randbedingung verschwindet und gleichzeitig im Bereich der Neumannschen Randbedingung eine verschwindende Normalableitung besitzt. Da die gemischten Randbedingungen deutlich komplizierter zu behandeln sind, gelingt eine analytische Berechnung nur in den allereinfachsten Geometrien mit beträchtlichem mathematischen Aufwand [228].

Der primäre Vorteil dieses Ansatzes besteht indes in der Tatsache, daß die integrale Beziehung ausschließlich von der Geometrie des Problems abhängt; d. h. ist der integrale Zusammenhang einmal berechnet und somit bekannt, ergibt sich bei beliebigem Randverlauf das Elektrolyt-Potential

$$\Phi(\vec{x}, t) = \int_{AE} G(\vec{x}, x') \Phi_0(x', t) dx'$$

sofort aus dem Integral des Produkts von zeitunabhängiger, verallgemeinerter Greenscher Funktion der Geometrie und Grenzpotential $\Phi_0(x, t)$. Für die Dynamik der Doppelschicht ist nicht die Kenntnis der gesamten Potentialverteilung im Elektrolyten vonnöten, sondern nur der Migrationsstrom bzw. die Normalableitung des Potentials am Rand. Diese kann aber aus der Greenschen Funktion abgeleitet werden; ist $G(\vec{x}, x')$ bekannt, so können auch die Gradienten im Elektrolyten durch Differentiation berechnet werden

$$\vec{\nabla}_{\vec{x}} \Phi = \int_{AE} \vec{\nabla}_{\vec{x}} G(\vec{x}, x') \Phi_0(x', t) dx'.$$

Speziell für den in die Doppelschicht bei $z = 0$ zeigenden Gradienten folgt somit

$$\Phi_z(x, t) := \left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_{z \rightarrow +0} = \lim_{z \rightarrow +0} \int_{AE} \frac{\partial G}{\partial z} \Phi_0(x', t) dx'.$$

Addiert und subtrahiert man im Integral mit $\Phi_0(x)$, kann der Limes ins Integral gezogen werden, und für die Normalableitung am Randpunkt x folgt dann

$$\begin{aligned} \Phi_z(x, t) &= \lim_{z \rightarrow +0} \int_{AE} \frac{\partial G}{\partial z} \Phi_0(x', t) dx' \\ &= \lim_{z \rightarrow +0} \int_{AE} \frac{\partial G}{\partial z} (\Phi_0(x', t) \Leftrightarrow \Phi_0(x, t) + \Phi_0(x, t)) dx' \\ &= \Phi_0(x, t) \lim_{z \rightarrow +0} \int_{AE} \frac{\partial G}{\partial z} dx' + \int_{AE} \left(\lim_{z \rightarrow +0} \frac{\partial G}{\partial z} \right) (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx'. \end{aligned}$$

Zusammen mit den Definitionen

$$h(x) := \Leftrightarrow \lim_{z \rightarrow +0} \int_{AE} \frac{\partial G}{\partial z} dx' > 0, \quad H_0(x, x') := \lim_{z \rightarrow +0} \frac{\partial G}{\partial z} \quad (1.35)$$

kann so ein integraler Zusammenhang zwischen der Normalableitung Φ_z und dem Potential am Rand Φ_0

$$\Phi_z(x, t) = \Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x, t) + \int_{AE} H_0(x, x') (\Phi_0(x', t) \Leftrightarrow \Phi_0(x, t)) dx' \quad (1.36)$$

quasi unter Umgehung der Potentialverteilung im Elektrolyten aufgestellt werden. Diese fixierte Beziehung entsteht durch die Gültigkeit der Laplace-Gleichung innerhalb des Elektrolyt-Volumens und wird dementsprechend ausschließlich von der Geometrie des Randes bzw. von der Art der dortigen Randbedingungen bestimmt; demnach spielen elektrochemische Aspekte oder gar die nichtlineare Dynamik bei dieser rein mathematisch-potentialtheoretischen Fragestellung keine Rolle; diese äußern sich lediglich in einer Zeitabhängigkeit des Grenzpotentials $\Phi_0(x, t)$, welches für obigen Integralzusammenhang ohne Belang ist. Zur Berechnung der beiden Funktionen $h(x)$ und $H_0(x, x')$ können je nach Geometrie und Dimension des Elektrolyten unterschiedliche Methoden der mathematischen Physik verwendet werden; für die in dieser Arbeit diskutierten Geometrien sind die diesbezüglichen Berechnungen im mathematischen Anhang skizziert (s. Kap. 6). Trotz der sehr umfangreichen Untersuchungen zu obigen Problemen in der Literatur (z. B. [215]-[232]) erwies sich die Berechnung der Kopplungsfunktionen als recht zeitintensiv, da sich die meisten bisherigen Untersuchungen auf Metalloberflächen und somit konstante Randpotentiale $\Phi_0 = \text{const.}$ beschränkten und das Interesse an beliebigen Grenzpotentialen aus physikalischen Gründen kaum bestand.

Die Dynamikgleichung

Die Ankopplung an die dynamische Doppelschicht-Gleichung gelingt durch Einsetzen der Integralbeziehung 1.36 in die Strombilanz-Gleichung 1.32

$$\begin{aligned}
 \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r(u) \Leftrightarrow \sigma \Phi_z(x, t) \\
 &= \Leftrightarrow i_r(u) \Leftrightarrow \sigma \left[\Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x, t) + \int_{AE} H_0(x, x') (\Phi_0(x', t) \Leftrightarrow \Phi_0(x, t)) dx' \right] \\
 &= \Leftrightarrow i_r(u) + \sigma h(x) \Phi_0(x, t) \Leftrightarrow \sigma \int_{AE} H_0(x, x') (\Phi_0(x', t) \Leftrightarrow \Phi_0(x, t)) dx'.
 \end{aligned}$$

Wird des weiteren die allgemeine Summe der Spannungsabfälle verwendet

$$\Phi_m(t) = \Phi_0(x, t) + u(x, t) \quad \Rightarrow \quad \Phi_0(x, t) = \Phi_m(t) \Leftrightarrow u(x, t),$$

ergibt sich schließlich eine dynamische Integralgleichung

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial u}{\partial t} &= -i_r(u) + \sigma h(x) (\Phi_m(t) - u) + \\
 &\quad + \sigma \int_{AE} H_0(x, x') (u(x', t) - u(x, t)) dx', \quad (1.37)
 \end{aligned}$$

die in dieser allgemeinen Form als zentrale Gleichung die raumzeitliche Evolution des Doppelschichtpotentials $u(x, t)$ bestimmt. Liegt bei asymptotisch-potentiostatischer Versuchsführung ein konstantes Metall-Potential vor (d. h. $\Phi_m(t) = E_0$), vereinfacht sich die Integralgleichung zu

$$\begin{aligned}
 \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r(u) + \sigma h(x) (E_0 \Leftrightarrow u) + \sigma \int_{AE} H_0(x, x') (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \\
 &= f(u, x) \quad + \quad \text{Kopplung } \{u(x), u(x')\},
 \end{aligned}$$

bei der der lokale Term der Migrationskopplung $h(x)$ zusammen mit der Reaktionsstromdichte die lokale Dynamik darstellt

$$\text{lokale Dynamik: } f(u, x) = \Leftrightarrow i_r(u) + \sigma h(x) (E_0 \Leftrightarrow u),$$

die aufgrund der räumlichen Inhomogenität von $h(x)$ im allgemeinen explizit vom Ort abhängt. Die räumliche Kopplung wird durch die *Kopplungsfunktion* ('KF') $H_0(x', x')$ in integraler Weise beschrieben

$$\text{integrale Kopplung: } \sigma \int_{AE} H_0(x, x') (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx'.$$

Die räumliche Kopplung verschwindet durch die Differenzbildung im Falle einer homogenen Doppelschicht-Aufladung

$$u(x, t) = u(t) \quad \Rightarrow \quad \Phi_z(x, t) = \Leftrightarrow h(x) (E \Leftrightarrow u) \quad \Rightarrow \quad \partial_t u = f(u, x),$$

und wirkt sich somit nur auf Potential-Inhomogenitäten aus. Die Trennung in lokalen Anteil und Kopplung ist aber lediglich formal, da beide Terme zusammen die Migrationsstromdichte beschreiben und mathematisch über Glg. 1.35 miteinander verwandt sind. So bestimmt auch die Leitfähigkeit σ in zweierlei Form die raumzeitliche Dynamik; die lokale Dynamik hängt über den Elektrolytwiderstand $\varrho_{ele} = 1/(\sigma h)$ von σ und h ab, gleichzeitig kann die Leitfähigkeit vor dem Kopplungsintegral als Maß der Kopplungsstärke interpretiert werden. Diese feste und ungewöhnliche Beziehung zwischen Kopplung und lokaler Dynamik wird im folgenden auch als 'potentiostatische Verquickung' bezeichnet.

Da somit durch die Migration eine integrale Kopplung in der Elektrochemie vorliegt, gehört obige Evolutions-Gleichung 1.37 als *Reaktions-Migrations-Modell* im Gegensatz zu den Reaktions-Diffusions-Modellen zur allgemeineren mathematischen Klasse der *Reaktions-Integral-Modelle*, auf die in Kap. 1.1 bereits hingewiesen wurde. Im Gegensatz zu den bisherigen Integral-Modellen entsteht die nichtlokale Kopplung bzw. die sie beschreibende Kopplungsfunktion nicht durch einen phänomenologischen Ansatz (J. D. Murray, 1989 [80]) bzw. eine doppelte und eher formal-mathematische Grenzwertbildung (Y. Kuramoto, 1995 [83], s. Kap. 2.5), sondern folgt in der Elektrochemie direkt und quantitativ exakt aus der Laplace-Gleichung.

Die 2D-Kopplungsfunktion

Die Eigenschaften der Potential-Kopplungsfunktion lassen sich am Beispiel des zweidimensionalen Elektrolyten (Abb. 1.7) konkretisieren und illustrieren. Wie im mathematischen Anhang gezeigt wird (Kap. 6.1, s. auch [178]), ergibt sich im einfachen Fall zweier unendlich langer Elektroden ($L \rightarrow \infty$) neben der Greenschen Funktion $G(x, x', z)$ auch die Kopplungsfunktion $H_0(x, x')$ analytisch zu

$$H_0(x, x') = H_0(|x \Leftrightarrow x'|) = \frac{1}{4w^2} \frac{\pi}{\sinh^2 \left[\frac{\pi(x-x')}{2w} \right]}. \quad (1.38)$$

Der leicht kompliziertere Fall mit endlicher Systemlänge wird in Kap. 3.2 erörtert. An Glg. 1.38 verdeutlichen sich bereits mehrere Aspekte. Aufgrund der Translations-Symmetrie dieser Geometrie hängt die KF nur vom Abstand $|x \Leftrightarrow x'|$ der koppelnden Raumbereiche ab; aus gleichem Grund verschwindet auch die Ortsabhängigkeit der lokalen Funktion $h(x) = h = 1/w$, welches auf die Dynamik-Gleichung

$$\begin{aligned}
\partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r(u) + \sigma h(E_0 \Leftrightarrow u) + \sigma \int_{-\infty}^{+\infty} H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \\
&= f(u) + \sigma \int_{-\infty}^{+\infty} H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \\
f(u) &= \Leftrightarrow i_r(u) + \sigma h(E_0 \Leftrightarrow u) = \Leftrightarrow i_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}}
\end{aligned}$$

führt, bei der die lokale Dynamik mit dem homogenen Fall (Glg. 1.8) naturgemäß übereinstimmt. Den wesentlichen Aspekt der elektrochemischen Kopplungsfunktion erkennt man an Glg. 1.38 bzw. an Abb. 1.8. Eine lokalisierte Inhomogenität in der DL an der Stelle x_0 beeinflusst die Doppelschichtaufladung an allen anderen Orten durch eine Veränderung der Migrationsstromdichte, die Stärke dieses Effektes nimmt indes bei größeren Abständen ab, so daß im Sinne der in Kap. 1.1 dargestellten Notation in der Elektrochemie weder eine rein lokale noch globale (d. h. abstands-unabhängige), sondern eine *nichtlokale*, abfallende Kopplungsfunktion vorliegt. Dies gilt, wie im weiteren Verlauf dieser Abhandlung gezeigt wird, auch bei quantitativen Modellen in drei Raumdimensionen und ist somit als generelle Eigenschaft der EC-Kopplungsfunktion anzusehen.

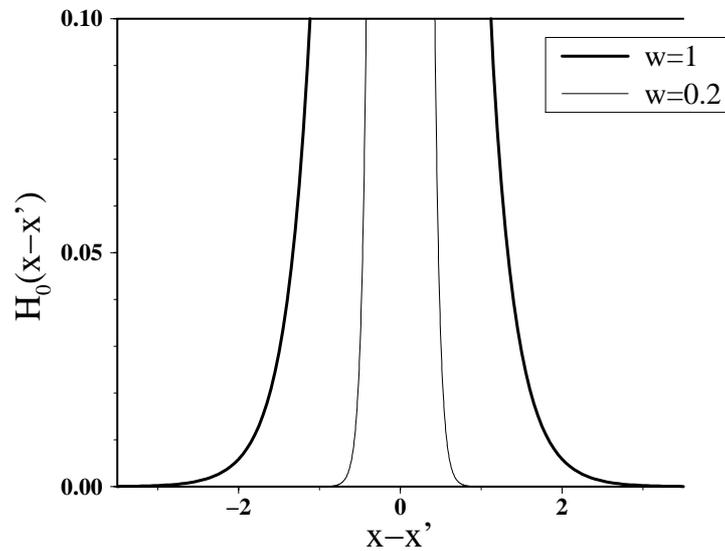


Abb. 1.8: 2D-Kopplungsfunktion (Glg. 1.38) für 2 Abstände der Gegenelektrode w .

Mathematisch kann die Rolle der KF visualisiert werden, indem man das System in den homogenen stationären Zustand setzt und zum Zeitpunkt $t = 0$ bei $x_0 = 0$ eine delta-förmig lokalisierte Störung induziert, d. h.

$$\text{sei } u(x, 0) = u_0 + \delta(x_0), \quad f(u_0) = 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial u}{\partial t} \right|_{t=+0} = \sigma H_0(x).$$

Eine derartig positive Störung der DL führt zu einer temporalen Zunahme der Migrationsstromdichte, die wiederum zu einer kurzfristigen zusätzlichen Aufladung der Doppelschicht führt. Physikalisch verständlich wird die Migrationskopplung, wenn man die Potentialverteilung im Elektrolyten bei einer Rand-Verteilung betrachtet

$$\Phi_0(x) = \bar{\Phi}_0 \Leftrightarrow d\Phi \quad \text{für } x \in \left[\Leftrightarrow \frac{l}{2}, +\frac{l}{2} \right] ; \quad \text{sonst } \Phi_0(x) = \bar{\Phi}_0,$$

die als Beispiel einer passiv-lokaliserten Störung im Bereich $x = 0$ dient. Als Lösung der Glg. 1.35 folgt bei dieser Geometrie und Randbedingung (s. Kap. 6.1)

$$\begin{aligned} \Phi(x, z) = \bar{\Phi}_0 \frac{w \Leftrightarrow z}{w} + \frac{d\Phi}{\pi} \left\{ \text{atan} \left(\frac{\cos[\pi(w \Leftrightarrow z)/w] \Leftrightarrow 1}{\sin[\pi(w \Leftrightarrow z)/w]} \tanh \left[\frac{\pi(x + l/2)}{2w} \right] \right) \right. \\ \left. \Leftrightarrow \text{atan} \left(\frac{\cos[\pi(w \Leftrightarrow z)/w]}{\sin[\pi(w \Leftrightarrow z)/w]} \tanh \left[\frac{\pi(x \Leftrightarrow l/2)}{2w} \right] \right) \right\}. \quad (1.39) \end{aligned}$$

Wie sowohl graphisch (Abb. 1.9, li) als auch durch mathematische Entwicklung von Glg. 1.39 zu erkennen ist, tritt bei größerem Abstand von der Arbeitselektrode der für diese Geometrie charakteristische lineare Abfall in z auf (Glg. 1.7)

$$\begin{aligned} z \rightarrow w : \quad \Phi(x, z) &\approx \frac{w \Leftrightarrow z}{w} \left(\bar{\Phi}_0 \Leftrightarrow d\Phi \varphi(x, l, w) \right) \\ 2 \varphi(x, l, w) &= \tanh \left[\frac{\pi(x + l/2)}{2w} \right] \Leftrightarrow \tanh \left[\frac{\pi(x \Leftrightarrow l/2)}{2w} \right], \end{aligned}$$

weil die Potentialverteilung bei großer Entfernung vor der Oberfläche quasi durch einen gemittelten Oberflächenverlauf bestimmt wird (wie bei allen Potentialproblemen, welches z. B. bei der Multipol-Entwicklung [233], [235] ausgenutzt wird). Da der durch die Randinhomogenität entstehende zusätzliche Beitrag $\varphi(x, l, w)$ in mittelnder Weise den Gradienten außerhalb des Störbereiches $[\Leftrightarrow l/2, +l/2]$ reduziert, fällt das Potential dort nun steiler auf den bei großen z -Werten vorliegenden kleineren Gradienten; d. h. die Normalableitung wird negativer als im ungestörten Zustand, und ein verstärkter (positiver) Migrationsstrom tritt an der Phasengrenze auf, der zu einer passiveren (größerer) DL-Aufladung führt. Umgekehrtes gilt im passiven Störbereich bei $x = 0$: das Potential steigt nun in z -Richtung zunächst an, dadurch wird der Migrationsstrom kleiner (oder wechselt sogar wie in Abb. 1.9, li das Vorzeichen), und die DL-Aufladung $u(0, t)$ sinkt an dieser Stelle (d. h. $\Phi_0(0, t)$ steigt).

Der durch die Mittelung entstehende Zusatzterm φ hängt neben der Störbreite l vom Verhältnis von x/w ab; je weiter die Gegenelektrode entfernt ist, desto größer ist der räumliche Bereich um x , der den z -Gradienten bei x bestimmt. Daraus ergeben sich zwei Konsequenzen; liegt x weit entfernt von dem Störbereich bei

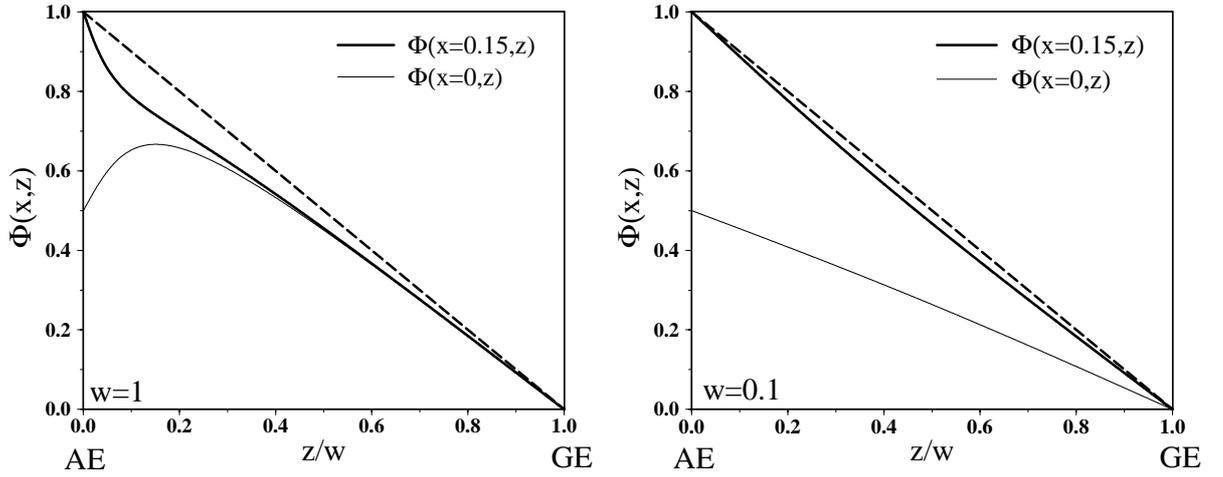


Abb. 1.9: Potentialverteilung im Elektrolyten nach Glg. 1.39. Das Grenzpotential $\Phi_0(x)$ liegt im Bereich $x \in [-0.1, 0.1]$ bei $\Phi_0 = 0.5$ und außerhalb dieses Bereiches bei $\Phi_0 = 1$ (Glg. 1.39). Dargestellt ist die z -Abhängigkeit von $\Phi(x, z)$ im passiven Störbereich bei $x = 0$ und außerhalb des Bereichs bei $x = 0.15$. In der linken Abb. ist die gegenseitige Deformation zu erkennen ($w = 1$); bei $w = 0.1$ (rechte Abb.) liegt $x = 0.15$ außerhalb des Kopplungsbereichs und fällt fast ungestört ab (der triviale Grenzfall ist gestrichelt eingezeichnet), gleiches gilt für den aktiven Bereich.

$x_0 = 0$, beeinflusst dieser den Zusatz-Gradienten bei x und somit die Variation der Normalableitung nur schwach, d. h.

$$|x| \gg l/2 \text{ oder } w \rightarrow 0 \Rightarrow \varphi(x, l, w) \approx 2 \exp\left[\Leftrightarrow \frac{\pi |x|}{w}\right] \sinh\left[\frac{\pi l}{2w}\right].$$

Im Limes $x \rightarrow \pm\infty$ verschwindet φ , und es verbleibt der nichtmodifizierte und durchgehend lineare z -Abfall; deshalb fällt die Kopplungsfunktion ab und ist somit nicht global. Wird bei fixierter Position x die Gegenelektrode näher an die Arbeitselektrode gebracht (s. Abb. 1.9, re), reduziert sich dadurch in gleicher Weise der räumliche Mittelungsbereich, so daß im Grenzfall $w \rightarrow 0$ auch bei Punkten x in Nähe des Störbereiches dieser den Potentialabfall nicht modifiziert; d. h. es tritt durchgehend der ungestörte lineare Abfall

$$\lim_{w \rightarrow 0} \Phi(x, z) = \Phi_0(x) \frac{w \Leftrightarrow z}{w}, \quad \lim_{w \rightarrow 0} \varphi(x, l, w) = 0 \quad (1.40)$$

auf. Mathematisch zeigt sich die Nichtlokalität bzw. deren Verschwinden auch in der charakteristischen Kopplungslänge l_{Kop} , die mit $\delta x := |x \Leftrightarrow x'|$ direkt aus der Kopplungsfunktion (Glg. 1.38) abgelesen werden kann

$$\begin{aligned} H_0(\delta x) &= \frac{\pi}{w^2} \left(\exp\left[\frac{\pi \delta x}{2w}\right] \Leftrightarrow \exp\left[\frac{\Leftrightarrow \pi \delta x}{2w}\right] \right)^{-2} \\ &\approx \frac{\pi}{w^2} \exp\left[\frac{\Leftrightarrow \pi}{w} \delta x\right] \quad \text{für } \frac{\pi \delta x}{w} \gg 1 \end{aligned}$$

und die mit $l_{Kop} = w/\pi$ linear vom Abstand der Gegenelektrode abhängt und im Limes $w \rightarrow 0$ verschwindet. Da in diesem Grenzfall das von M. Koper verwendete lineare Profil (Glg. 1.40) vorliegt, erwartet man wiederum den Übergang zu einer lokalen Diffusions-Kopplung. In der Tat zeigt sich dieser Sachverhalt in einer exakten Differentialdarstellung der KF (s. Kap. 6.1)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_0(|x \leftrightarrow x'|) (u(x') \leftrightarrow u(x)) dx' \approx C_2(w) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_4(w) \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \dots$$

mit $C_2(w) = \frac{w}{3}$, $C_4(w) = \frac{w^3}{45}$, $C_6(w) = \frac{2w^5}{945}$,

bei der im betrachteten Limes $w \rightarrow 0$ die Diffusionskopplung dominiert, da alle anderen Ableitungen mit höheren Potenzen von w schneller verschwinden. Somit liegt (erst) bei sehr naher Gegenelektrode der von Koper [155] behandelte diffusive Grenzfall vor, bei dem sich die Elektrochemie lediglich in der elektrochemisch bestimmten lokalen Dynamik $f(u)$ manifestiert und normales RD-Verhalten auftritt; dieser Übergang zur lokalen Kopplung wurde insbesondere von N. Mazouz [161] untersucht. Indes führt die Verwendung der bei $w = 0$ vorliegenden entkoppelten Potentialverteilung (Glg. 1.40) zu einer leicht fehlerhaften Bestimmung der Diffusionskonstante bei endlichem w ; durch die leichte Abweichung vom linearen Profil ergibt sich eine noch mit der Leitfähigkeit zu multiplizierende Diffusionskonstante von $D_2 = \sigma C_2 = \sigma w/3$ im Gegensatz zu Kopers Resultat (Glg. 1.31, $D_2 = \sigma w/2$). Gleichzeitig beschreibt die KF

$$\frac{3}{w} H_0(\delta x) = \frac{3}{4w^3} \frac{\pi}{\sinh^2\left[\frac{\pi \delta x}{2w}\right]}$$

im Limes $w \rightarrow 0$ eine diffusiv-lokale Kopplung mit einer Diffusionskonstante von Eins. Eine ähnliche Lokalisierung der Kopplungsfunktion tritt auch bei No-Flux-Bedingungen anstelle der Equipotentialbedingung bei $z = w$ auf (Kap. 6.1) und legitimiert somit als Näherung die Verwendung einer Diffusionskopplung in der Elektrophysiologie, falls die Kopplungslänge $l_{Kop} = 2w/\pi$ mit w als Axon-Radius deutlich kleiner ist als die entstehenden Pulsbreiten.

Letztlich läßt sich an der Kopplungsfunktion Glg. 1.38 der eher mathematisch interessante Aspekt ablesen, daß im Limes beliebig kleiner Abstände wie im elektrostatischen Kraft-Gesetz eine quadratische und damit 'wesentliche' Singularität vorliegt

$$\delta x \rightarrow 0 : \quad \sinh\left[\frac{\pi \delta x}{2w}\right] \rightarrow \frac{\pi \delta x}{2w} \quad \Rightarrow \quad H_0 = \frac{\pi}{4w^2} \left(\frac{2w}{\pi \delta x}\right)^2 = \frac{1}{\pi (\delta x)^2},$$

welche nicht von w abhängt und die auch bei anderen Geometrien auftritt; aufgrund der Differenzbildung in der Kopplungsfunktion und der Stetigkeit der Doppelschichtaufladung entstehen dadurch aber keine mathematischen Probleme, und der gesamte Integralausdruck ist wohldefiniert.

1.5 Der dreidimensionale Elektrolyt

Verläßt man die qualitative 2D-Elektrolyt-Geometrie (Abb. 1.7), um die elektrochemische Musterbildung in realistischen 3D-Geometrien zu untersuchen, treten verschiedene Schwierigkeiten auf. Da reale Elektroden naturgemäß durch zweidimensionale Flächen im dreidimensionalen Raum zu beschreiben sind, liegen außerhalb der endlichen Elektrodenfläche andere Randbedingungen vor.

Die Abb. 1.10 stellt die in dieser Abhandlung primär untersuchte 3D-Elektrolyt-Geometrie dar. Die ringartige Elektrode ist bei $z = 0$ in einer beliebig ausgedehnten Isolator-Ebene eingebettet. Besitzt die Elektrode einen äußeren Radius von $\tilde{r} = L$, so liegt dieser nach einer generellen Skalierung aller geometrischen Parameter auf den äußeren Radius $\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{x}}/L$ bei $r = 1$.

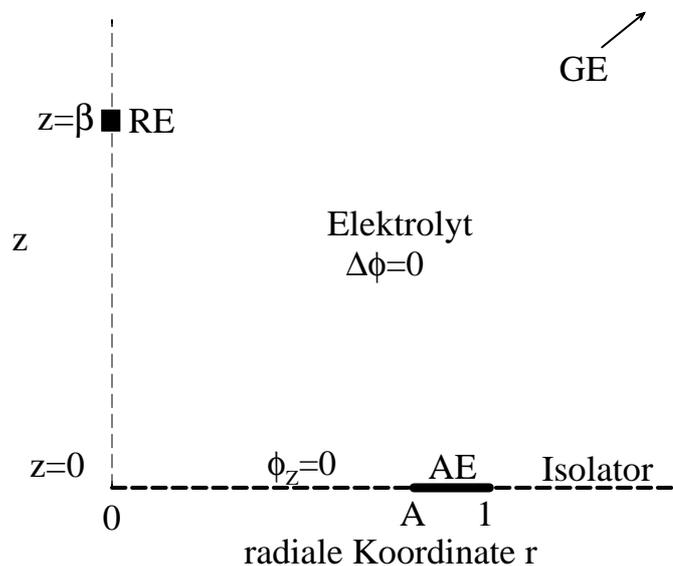


Abb. 1.10: Axial-symmetrische Darstellung der 3D-Geometrie; man rotiere um die z -Achse.

Bezeichnet man die innere radiale Begrenzung der Elektrode durch L_{in} , so liegt diese nach der Skalierung folglich bei $r = L_{in}/L := A$; in Zylinderkoordinaten $\mathbf{x} = (r, z, \theta)$ befindet sich die AE also bei

$$z = 0 \quad , \quad r \in [A, 1] \quad , \quad \theta \in [0, 2\pi] \quad .$$

Durch Variation des inneren Radius A entstehen die unterschiedlichen Grenzfälle dieser Geometrie; bei $A = 0$ liegt eine Scheiben-Elektrode vor (s. Kap. 4), während der Limes $A \rightarrow 1$ eine dünne Ring-Elektrode mit verschwindender Ringbreite $1 \Leftrightarrow A$ beschreibt (s. Kap. 2 und Kap. 3). Das Potentialproblem verkompliziert sich durch die Isolator-Einbettung der Elektrode; auf dem Isolator ist nicht das Grenzpotential Φ_0 , sondern die Normalableitung des Potentials vorgegeben

$$z = 0 \quad , \quad r \notin [A, 1] \quad : \quad \Phi_z = 0 \quad .$$

Dadurch tritt im allgemeinen Fall ($A \neq 0$) ein dreifach-gemischtes Randwert-Problem für das Potential im Elektrolyten als Lösung der Laplace-Gleichung

$$\Phi = \Phi(r, z, \theta, t), \quad \Delta\Phi = \frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = 0$$

mit den Randbedingungen bei $z = 0$

$$\begin{aligned} 0 < r < A & : \Phi_z = 0 \quad , \quad A < r < 1 : \Phi|_{z=0} = \Phi_0(r, \theta, t) \\ 1 < r < \infty & : \Phi_z = 0 \end{aligned}$$

auf, bei dem somit in zwei disjunkten Randbereichen die Normalableitung und im Elektroden-Gebiet das Grenzpotential $\Phi_0(r, \theta, t)$ selbst vorgegeben ist. Die Randbedingungen werden komplettiert durch die GE-Bedingung

$$(r^2 + z^2) \rightarrow \infty : \Phi(r, z, \theta) \rightarrow \Phi_{GE} = 0,$$

die sich in großem Abstand von der AE befindet. Im Gegensatz zum 2D-Elektrolyt-Modell ist die genaue Lage der weit entfernten GE für die Musterbildung an der AE nicht relevant (s. auch Kap. 4.1), so daß die GE aus mathematischen Gründen im Unendlichen plaziert wird; das Elektrolyt-Volumen wird dadurch formal durch die Ebene bei $z = 0$ und durch eine halbkreisförmige GE begrenzt, die in unendlicher Entfernung von der AE die Isolator-Ebene berührt. Gleichzeitig beschreibt die Geometrie auch das analoge Problem einer frei schwebenden AE im Elektrolyten, da auch hier bei $z = 0$ außerhalb der Elektrode No-Flux-Bedingungen in z gelten; setzt man hier bei $z = 0$ eine Probeladung, wird diese je nach Vorzeichen von $\partial_r\Phi$ in radialer Richtung entweder angezogen oder abgestoßen; die Feldkomponente in z -Richtung verschwindet aber aus Symmetriegründen (d. h. $\partial_z\Phi = 0$).

Generell hängt die Doppelschicht-Aufladung durch die Zweidimensionalität der Elektrodenfläche sowohl von der azimuthalen wie auch von der radialen Koordinate ab; dementsprechend ist die Normalableitung des Potentials auf der Elektrodenfläche nun analog zu Glg. 1.36 durch den zweidimensionalen Integralzusammenhang

$$\begin{aligned} \Phi_z(r, \theta, t) &= \Leftrightarrow h(r, \theta) \Phi_0(r, \theta, t) + \\ &+ \int_A^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') \left(\Phi_0(r', \theta', t) \Leftrightarrow \Phi_0(r, \theta, t) \right) d\theta' dr' \end{aligned}$$

gegeben, welcher zusammen mit

$$i_{mig}(r, \theta, t) = \Leftrightarrow \sigma \left. \frac{\partial\Phi}{\partial z} \right|_{z=0} = \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(r, \theta, t), \quad \kappa := \frac{\sigma}{L}$$

die raumzeitliche Dynamik der Doppelschicht in zwei Raumdimensionen beschreibt

$$\begin{aligned} \partial_t u(r, \theta, t) &= \Leftrightarrow \dot{u}_r(u) + \kappa h(r, \theta) \left(\Phi_m(t) \Leftrightarrow u \right) + \\ &+ \kappa \int_A^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') \left(u(r', \theta', t) \Leftrightarrow u(r, \theta, t) \right) d\theta' dr' . \end{aligned}$$

Die Kopplungsfunktion H_{2D} hängt ausschließlich vom inneren skalierten Radius A ab und kann im Scheibenfall ($A = 0$) analytisch angegeben werden (s. Kap. 4.1 und Kap. 6.2). Die physikalische Größe der Elektrode L bestimmt zusammen mit der Leitfähigkeit σ den Parameter $\kappa = \sigma/L$, der wiederum sowohl die Kopplungsstärke wie auch die lokale Dynamik bestimmt, welche somit im Gegensatz zu den zwei-dimensionalen Modellen von der Größe der Elektrode abhängt.

Diese Abhandlung beschränkt sich auf die Diskussion der Musterbildung in einer räumlichen Dimension. So wird in Kap. 2 der dünne Ring behandelt ($A \approx 1$), bei dem die radiale Musterbildung vernachlässigt werden kann. Folglich liegt hier eine Reaktions-Migrations-Glg. für die azimutale Musterbildung $u(x, t)$ vor

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow \dot{u}_r(u) + \kappa h(x) \left(\Phi_m(t) \Leftrightarrow u \right) + \kappa \int_0^1 H_0(x, x') \left(u(x') \Leftrightarrow u(x) \right) dx',$$

die numerisch in einfacher Form gelöst werden kann

$$\begin{aligned} u(x_i, t) &\rightarrow u_i(t) , \quad H_0(x, x') \rightarrow H_0(x_i, x_j)/\Delta x = H_{0,ij}/\Delta x \\ \Rightarrow \quad \frac{du_i}{dt} &= f(u_i, x_i) + \kappa \sum_{j=1}^{j=N} H_{0,ij} (u_j \Leftrightarrow u_i) . \quad i = 1, \dots, N . \end{aligned} \quad (1.41)$$

Auch in dieser Hinsicht erweist sich die Formulierung über die KF als sehr vorteilhaft. Während alle Methoden zur Berechnung der Potential-Verteilung im 2D-Modell zumindest formal equivalent sind, kann bei den komplizierten 3D-Modellen kein praktikabler Moden-Ansatz verwendet werden. Das Potentialproblem kann naturgemäß auch rein numerisch behandelt werden, indem nach jedem Zeitschritt an der DL die Potentialverteilung im dreidimensionalen Elektrolyten neu berechnet wird. Bei dynamischen Prozessen ist eine derartige Vorgehensweise indes mit hohem numerischem Aufwand verbunden; dies gilt insbesondere dann, wenn noch eine zweite, langsame Variable berücksichtigt wird. Beim Integral-Ansatz liegt die Schwierigkeit in der Ermittlung der Kopplungsfunktion $H_0(x, x')$; ist dieses potentialtheoretische Problem für jede Geometrie gelöst, beschränkt sich die numerische Behandlung auf die Lösung von gekoppelten, gewöhnlichen Differentialgleichungen (Glg. 1.41).