

# Kapitel 3

## Musterbildung mit zwei Variablen

Nach den Darstellungen zur streng bistabilen Musterbildung wird im folgenden die raumzeitliche Musterbildung von elektrochemischen Oszillatoren (Kap. 1.2.2) betrachtet, bei denen die Potential-Variable durch eine zweite und chemische Variable ('c') ergänzt wird. Eine ausführliche Diskussion erfolgt beim NDR-Oszillator; auf die abweichenden Aspekte der Musterbildung eines HNDR-Oszillators wird in Kap. 3.2 eingegangen.

### 3.1 Der NDR-Oszillator

Zunächst wird die raumzeitliche Dynamik auf dünnen 3D-Ring-Elektroden beim NDR-Oszillators untersucht, dessen oszillatorischer Charakter durch den Verbrauch der reaktiven Spezies vor der Elektrode entsteht (s. Glg. 1.22, 1.23)

$$\dot{u} = \Leftrightarrow c i_r[u] \Leftrightarrow \frac{\sigma}{L} \Phi_z \quad , \quad \frac{1}{\epsilon} \dot{c} = \Leftrightarrow c i_r[u] + \frac{D}{\tilde{\delta} \tilde{k}_0} (1 \Leftrightarrow c) .$$

Insofern ist die Edukt-Konzentration nicht mehr raumzeitlich konstant ( $c = 1$ ), sondern eine Funktion sowohl von Raum als auch Zeit (d. h.  $c = c(x, t)$ ). Um die Diskussion bequemer zu gestalten, werden beide Gleichungen mit dem dimensionslosen Faktor  $\tilde{\delta} \tilde{k}_0 / D$  multipliziert, und zusammen mit den Definitionen

$$k[u] := \frac{\tilde{\delta}}{D} \tilde{k}_0 i_r[u] \quad , \quad \sigma_{neu} = \sigma \frac{\tilde{\delta} \tilde{k}_0}{D} \quad , \quad \kappa = \frac{\sigma_{neu}}{L}$$

führt dies auf die Standard-Form des NDR-Oszillators (s. z. B. [155])

$$\dot{u} = \Leftrightarrow c k[u] \Leftrightarrow \kappa \Phi_z \quad , \quad \dot{c} = \epsilon \left( \Leftrightarrow c k[u] + 1 \Leftrightarrow c \right) .$$

Da sich der mathematische Oszillationsmechanismus nicht sonderlich von den anderen in der Einleitung erwähnten Modellen unterscheidet, kann der NDR-Oszillator

als robuster und generischer Prototyp-Oszillator angesehen werden. Die zweite Variable  $c$  wird in dieser Abhandlung als rein lokale Oberflächenspezies verwendet, die in erster Ordnung durch den Reaktionsterm in der aktiven Phase abgebaut und in der passiven Phase in erster Ordnung wiederum aufgefüllt wird. Stellt die zweite Variable explizit die Edukt- oder Protonen-Konzentration an der Phasengrenze dar, treten zusätzlich räumliche Kopplungen (Migration und Diffusion) in  $c$  auf. Allerdings sind in diesem Fall Migrations-Diffusions-Konvektions-Gleichungen im gesamten 3D-Elektrolyten zu lösen, welches die Betrachtung zum einen erheblich verkompliziert. Zum anderen verliert die Untersuchung ihren generellen Charakter, deshalb werden auch wegen  $\kappa \gg D$  räumliche Kopplungen in  $c$  vernachlässigt und ausschließlich die Potential-Kopplung berücksichtigt. Damit erfolgt der Übergang zur Beschreibung von Zwei-Variablen-Systemen einfach durch die Ersetzung der Migrationsstromdichte

$$\begin{aligned}
\partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow c(x, t) k[u(x, t)] \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x, t) \\
\Phi_z(x, t) &= \Leftrightarrow h (\Phi_m(t) \Leftrightarrow u) \Leftrightarrow \int_0^1 H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \\
\Rightarrow \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow c k[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 H_B (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \\
&=: f(u, c) + \kappa \int_0^1 H_B(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \\
\partial_t c(x, t) &= \epsilon \left( \Leftrightarrow c k[u] + 1 \Leftrightarrow c \right) =: \epsilon g(u, c) ,
\end{aligned}$$

bei der sich an der Potentialkopplung naturgemäß nichts ändert und lediglich eine Ankopplung an die zweite und lokale Variable erfolgt.

### 3.1.1 Fronten bei komplex-bistabiler Dynamik

Abb. 3.1, li stellt die unterschiedlichen Parameter-Gebiete des Zwei-Variablen-Modells dar. Bei sehr kleinem Wert der Geschwindigkeitskonstante der zweiten Variable  $\epsilon \rightarrow 0$  und somit langsamer negativer Rückkopplung liegt in Kuspennähe das über Hopf-Bifurkationen entstehende Oszillationsgebiet. Bei größeren Widerständen hinter der Kusppe existiert auch im Zwei-Variablen-Fall ein bistabil-stationäres Gebiet, welches bei kleinem  $E_0$  durch die untere sn-Bifurkation begrenzt wird. Die Lage dieser stationären Bifurkation hängt nicht von  $\epsilon$ , sondern nur vom (adiabatischen) Reaktionsstrom ab

$$\begin{aligned}
\dot{c} = 0 &\Rightarrow c^0 = \frac{1}{1 + k[u^0]} \Rightarrow c^0 k[u^0] = \frac{k[u^0]}{1 + k[u^0]} =: i_r^{Adia}[u^0] \\
\dot{u} = 0 &\Rightarrow i_{mig} = \frac{E_0 \Leftrightarrow u^0}{\varrho_{tot}} = i_r^{Adia}[u^0] ,
\end{aligned}$$

aus dem zum einen generell die stationären Fixpunkte  $(u^0, c^0)$  zu berechnen sind. Zum anderen beschreibt der adiabatische Reaktionsstrom den Ein-Variablen-Limes  $\epsilon \rightarrow \infty$ , bei dem die Dynamik der zweiten Variable adiabatisiert werden kann und somit wiederum der streng bistabile Fall in  $u$  (s. Kap. 2) vorliegt.

Eine langsame zweite Variable manifestiert sich im bistabilen Bereich wie auch bei anderen kreuzförmigen ('cross-shaped') Bifurkations-Diagrammen ([56], [134], [127]) in einer Überschneidung der beiden Hopf-Linien hinter der Kuspel. Oberhalb der in Abb. 3.1, li dargestellten Hopf-Bifurkation im bistabilen Bereich wird der aktive Zustand über eine Hopf-Bifurkation instabil, so daß de facto das Bistabilitätsgebiet hier bereits endet. Die zweite Hopf-Bifurkation liegt sehr dicht oberhalb der unteren sn-Bifurkation (graphisch nicht zu erkennen) und bewirkt eine Instabilität des passiven Fixpunktes kurz vor dessen Verschwinden. Der minimale Unterschied läßt sich jedoch bei größeren Widerständen vernachlässigen, so daß die untere sn-Linie quasi das Bistabilitätsgebiet abschließt.

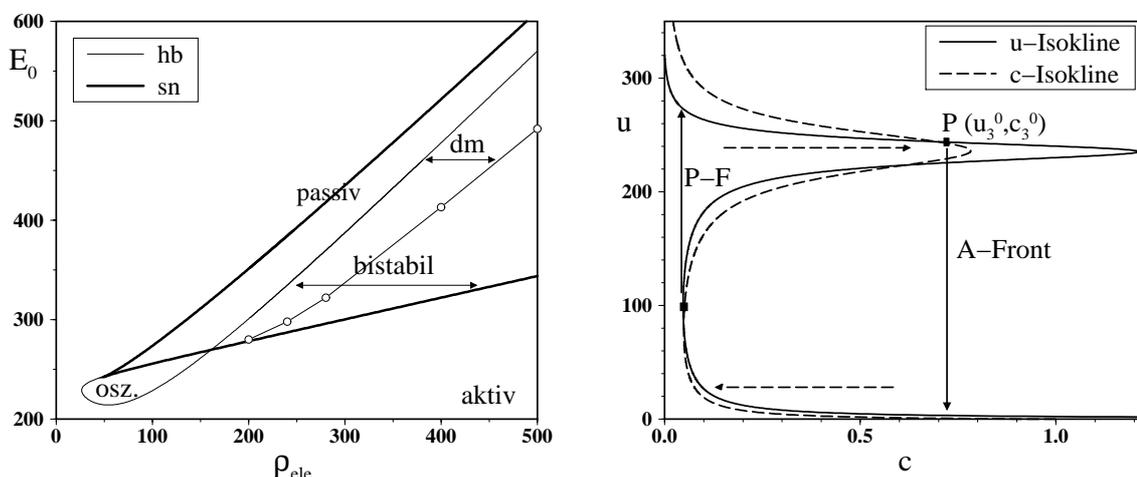


Abb. 3.1: Bistabilitätsgebiet und Hopf-Bifurkationen (hb) bei  $\epsilon = 10^{-4}$  (links); die untere Grenze des doppelt-metastabilen Bereiches (dm) ist dick eingezeichnet. Die Grenze wurde numerisch bestimmt, indem die Elektrode auf den aktiven Fixpunkt  $(u_1^0, c_1^0)$  zusammen mit einem Passiv-Keim der relativen Breite  $l_{nuk}$  bei  $(u_3^0, c_1^0)$  gesetzt wurde. Liegt die kritische Keimgröße unterhalb von  $l_{nuk} < 0.5$ , existieren Passiv-Fronten, und die lokale Dynamik ist folglich doppelt-metastabil. Das Bistabilitätsgebiet (und damit das dm-Gebiet) endet an der oberen (sichtbaren) Hopf-Bifurkation. Die rechte Abb. stellt die Isoklinien bei  $(E_0 = 320, \rho_{ele} = 250)$  dar; die durchgezogenen Pfeile visualisieren die Potential-Übergänge und die gestrichelten Pfeile die langsame Relaxation in  $c$  auf die Fixpunkte  $(u_i^0, c_i^0)$ . Als Reaktionsstrom wird die kubische Kinetik mit  $b_0 = 10^{-5}$  verwendet.

Bei dynamischen Vorgängen entsteht bei einem sehr kleinen Wert von  $\epsilon$  eine Entkopplung von Potential- und Edukt-Prozessen. Befindet man sich bei Parametern in Nähe der streng bistabilen ( $\epsilon = \infty$ ) Equistabilitäts-Linie (s. z. B. Abb. 3.1, re), so führt eine überkritische passive homogene Potential-Störung des aktiven Fixpunktes  $(u_1^0, c_1^0)$  zu einem Passiv-Übergang in  $u$ , während sich die langsame Variable

$c$  zunächst kaum verändert ( $c \approx c_1^0$ ). Erst nachdem der Potential-Übergang abgeschlossen ist, bewegt sich die Trajektorie auf der oberen  $u$ -Isokline auf den passiven Fixpunkt ( $u_3^0, c_3^0$ ) zu. Wird dieser passive Fixpunkt nun aktiv gestört, tritt ein fast reiner Potential-Übergang auf die untere  $u$ -Isokline auf; d. h. *beide* Fixpunkte sind metastabil ('doppelte Metastabilität'). Somit entsteht durch die langsame Zeitskala der zweiten Variable zusammen mit der negativen Rückkopplung eine Aufspaltung (oder Verbreiterung) der streng bistabilen Equistabilitäts-Linie, wie auch aus anderen Untersuchungen zu RD-Modellen mit ähnlicher lokaler Dynamik bekannt ist (s. z. B. [63]). Durch die Entkopplung beider Prozesse lassen sich die räumlichen Potential-Übergänge im strengen Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  durch die bistabile Dynamik-Glg.

$$\partial_t u \approx \Leftrightarrow c_i^0 k[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'$$

beschreiben, bei der die konstante Fixpunkt-Konzentration  $c_i^0$  die lokale Dynamik in gleicher Form wie der Widerstand bestimmt

$$\Rightarrow \left( \frac{1}{c_i^0} \right) \partial_t u \approx \Leftrightarrow k[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{c_i^0 \varrho_{ele}} + \frac{\kappa}{c_i^0} \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'. \quad (3.1)$$

Anders ausgedrückt, stellt die  $u$ -Isokline die stationären Lösungen im Ein-Variablen-Fall bei Variation des Widerstandes dar; der passive Fixpunkt befindet sich aus diesem Blickwinkel nahe der unteren  $sn$ -Bifurkation  $E_{sn}^1$  (großer 'Widerstands'-Faktor  $c_i^0 \varrho_{ele}$ ) und ist deshalb metastabil; umgekehrtes gilt für den aktiven Fixpunkt in Nähe der oberen  $sn$ -Bifurkation.

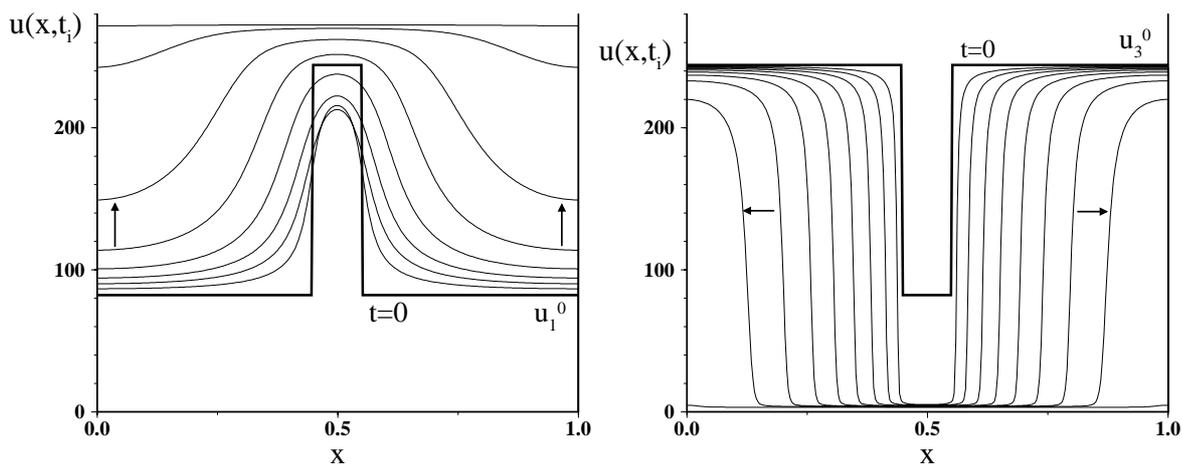


Abb. 3.2: Reine Potential-Fronten ( $\epsilon = 0$ ) bei  $E_0 = 320$ ,  $\varrho_{ele} = 250$  und  $l_{nuk} = 0.1$ ; links ist der Passivierungs-Übergang ( $T_{max} = 2000$ ), rechts der Aktivierungs-Übergang ( $T_{max} = 450$ ) in equidistanten Zeitschritten dargestellt. Die (konstanten) Fixpunkt-Konzentrationen liegen bei  $c_1^0 = 0.048532$  und  $c_3^0 = 0.696205$  (s. auch Abb. 3.1, re) und unterscheiden sich somit um den Faktor  $\approx 15$ .

Während bei lokaler Kopplung im doppelt-metastabilen Gebiet keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Aktiv-Fronten (bei  $c \approx c_3^0$ ) und den Passiv-Fronten (bei  $c \approx c_1^0$ ) auftreten, führt die nichtlokale Potential-Kopplung zu einer deutlichen Asymmetrie. Wie in Kap. 2.1 ausgeführt wurde, hängt die effektive globale Kopplung vom Verhältnis der Kopplungsstärke zur Größe des Reaktionsstroms ab, in diesem Fall deshalb auch vom Verhältnis  $\kappa/c_i^0$  (s. auch Glg. 3.1). Da Aktiv-Fronten vom passiven Fixpunkt ausgehen und demnach bei großem Konzentrations-Vorfaktor  $c_3^0$  auftreten, ist die effektive globale Kopplung klein; deshalb sind Aktiv-Fronten eher frontartig bzw. ungedämpft und schnell (s. Abb. 3.2, re). Bei Passiv-Fronten ist die Konzentration klein; also wird die Form des Überganges durch eine große globale Kopplung bestimmt (s. Abb. 3.2, li).

Dies gilt insbesondere für die Nukleationsproblematik; durch die instabile Nullstelle in der mittelwertsabhängigen Frontgeschwindigkeits-Beziehung  $c(\langle u \rangle)$  sind große Passiv-Störkeime erforderlich, um einen Übergang in die passive Phase zu induzieren (s. Abb. 3.3, li). Aufgrund der großen effektiven Kopplung erfolgt der Übergang dann eher homogen (s. Abb. 3.2, li, 'kopplungsdominanter Übergang', s. Kap. 2.1). Da im formalen Limes  $c_1^0 \rightarrow 0$  die Lage des instabilen Fixpunktes  $u_2^0(c_1^0)$  den kritischen Nukleationskeim bestimmt, führt die Berücksichtigung der Konzentrations-Dynamik zu einer weiteren Modifizierung der Keimgröße. Durch die sehr langsame Potential-Dynamik bei Beginn des Überganges (in Nähe der Nullstelle) steigt im Störbereich die Konzentration leicht an. Deshalb verschiebt sich  $u_2^0$  zu höheren Werten, welches wiederum eine Relaxation der Passiv-Störung auf den aktiven Fixpunkt bewirkt; folglich steigt bei endlichem  $\epsilon$  die kritische Keimgröße (s. Abb. 3.3, li).

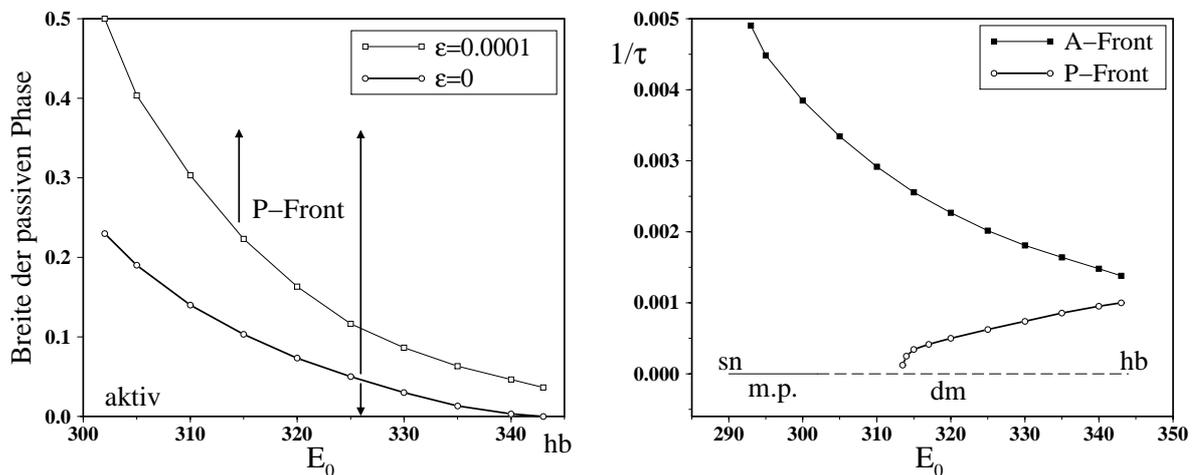


Abb. 3.3: Kritische Nukleationskeime bei Passiv-Fronten im dm-Gebiet ( $\varrho_{ele} = 250$ , links). Die rechte Abb. stellt das Inverse der Übergangszeiten der reinen Potential-Übergänge dar; um zum einen wohldefinierte Größen zu ermitteln und zum anderen die deutlich langsamere und homogene Relaxation in  $c$  auszuschließen, wurden die Simulationen bei  $\epsilon = 0$  durchgeführt ( $l_{nuk} = 0.1$ ,  $\varrho_{ele} = 250$ ).

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Aktivierungs-Übergänge bei  $\epsilon = 10^{-4}$  nicht von den formal entkoppelten streng bistabilen Fronten bei  $\epsilon = 0$ ; die kritischen Keimgrößen lagen im gesamten  $E_0$ -Intervall bis zur Hopf-Bifurkation in beiden Fällen unterhalb der numerischen Auflösungsgrenze ( $l_{nuk} < 1/400$ ). Durch die instabile Nullstelle treten bei fixierter Nukleationsgröße die Passivierungs-Übergänge nur im oberen Teil des doppelt-metastabilen Gebietes auf (s. Abb. 3.3, re). Selbst kurz vor der Hopf-Bifurkation (die zwangsläufig das doppelt-metastabile Gebiet begrenzt) sind die Aktivierungs-Übergänge schneller als die Passivierungs-Übergänge. Eine relevante Konsequenz der Asymmetrie betrifft die strukturellen Defekte. Da die kritischen Keimgrößen bei der Aktivierung deutlich kleiner sind, entstehen Aktivierungsübergänge auch einfacher an strukturellen Defekten auf der Elektrodenoberfläche, während Passivierungs-Übergänge sehr viel unempfindlicher sind.

Die Unterschiede in Front-Form und Nukleationskeim-Größe sind auch in fast allen bisherigen Experimenten beobachtet worden und können nun durch obige Ausführungen verstanden werden. So sind die Passivierungs-Fronten bei der Peroxodisulfat-Reduktion [156] bei komplex-bistabiler Dynamik auf dem Ring zum einen schlecht anzuregen und zum anderen derartig gedämpft, daß sich die Experimente auf die frontartigeren und leichter zu erzeugenden Aktivierungsfronten konzentrierten. Auf der Scheibe konnte eine Aktivierungsfront beobachtet werden, die von einem lokalisierten Defekt am Rand erzeugt wurde [158]. Ähnliches wurde von der Kobalt-Auflösung auf der Scheibe berichtet [172]; während die Aktivierungs-Übergänge immer von Defekten ausgingen, verliefen die Passivierungsfronten ungestört und symmetrisch ab. Auch bei der Eisenauflösung ([166]-[168]) manifestiert sich diese Asymmetrie in deutlich langsameren und beschleunigteren Passivierungsfronten; im Vergleich dazu sind die Aktivierungs-Übergänge schnell (und deshalb optisch schlecht zu beobachten).

### 3.1.2 Pulse bei nichtlokaler Kopplung

#### Pulse im FHN-Modell

Neben den Fronten existieren bei zwei Variablen die Pulslösungen ([47], [43], [57]) als zweite lokalisierte raumzeitliche Struktur. Diese können bei *anregbarer* lokaler Dynamik auftreten, d. h. wenn eine überkritische Störung des Systemzustandes im monostabilen Fixpunkt zu einer größeren Exkursion der Trajektorie im Phasenraum führt und erst asymptotisch wieder den Fixpunkt erreicht. Die Anregbarkeit des in Kap. 1 erwähnten klassischen FHN-Modells [112] (welches sich mechanistisch kaum vom NDR-Modell bei Vertauschung von  $c$  durch  $v$  unterscheidet, s. u.)

$$\dot{u}(t) = u \Leftrightarrow \frac{u^3}{3} \Leftrightarrow v \quad , \quad \dot{v}(t) = \epsilon (u + b \Leftrightarrow a v) \quad (3.2)$$

erkennt man an Abb. 3.4, li; ist bei  $v = v^0$  und  $\epsilon \rightarrow 0$  die Auslenkung in  $u$  größer als der als Anregungsschwelle fungierende mittlere  $u$ -Isoklinenast, bewegt sich die Trajektorie schnell auf die obere  $u$ -Isokline (I, vergleichbar mit einem Passivierungs-Übergang beim NDR-Modell). Auf der oberen  $u$ -Isokline steigt der Wert von  $v$  (II); da im Gegensatz zur bistabilen Dynamik dort kein weiterer stabiler Fixpunkt vorliegt, springt die Trajektorie nach der 'sn'-Bifurkation auf die untere  $u$ -Isokline (III) und relaxiert dort langsam auf den monostabilen Fixpunkt zurück ('Refraktärphase', IV), der somit *anregbar* ist.

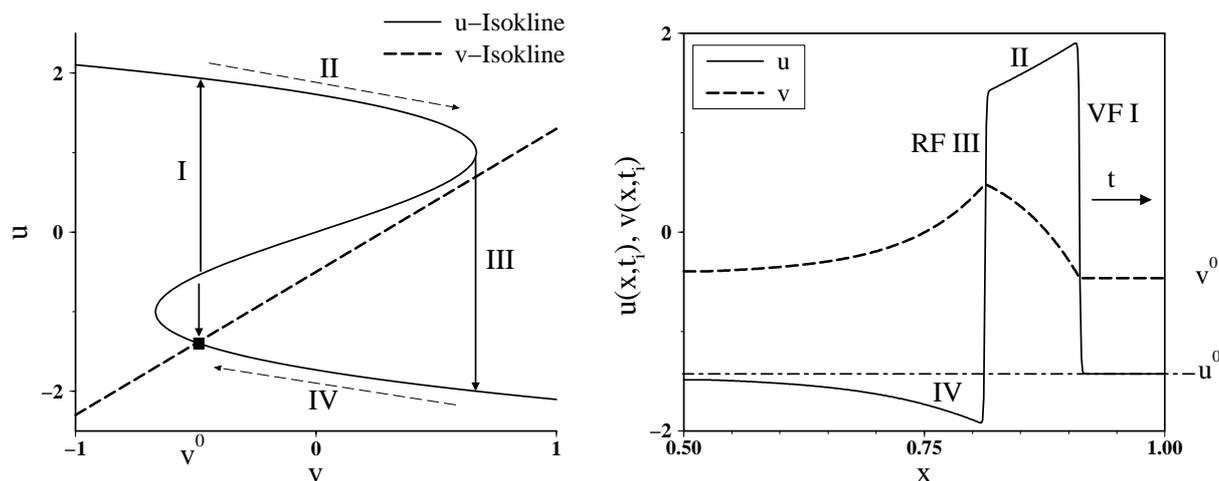


Abb. 3.4: Isoklinen des FHN-Modells und schematischer Anregungszyklus der homogenen Dynamik (links, FHN-Parameter  $a = 2$ ,  $b = 0.5$ ). In der rechten Abb. ist die korrespondierende räumliche Pulslösung bei rein lokaler Kopplung dargestellt ( $D_L = 10^{-6}$ ,  $\epsilon = 10^{-3}$ ).

Räumlich existiert deshalb bei kleiner diffusiver Kopplung und periodischen Randbedingungen eine lokalisierte Pulslösung (s. Abb. 3.4, re), die aus einer Vorderfront (I, 'VF'), einer Phase im angeregten Zustand (II), der Rückfront auf die untere  $u$ -Isokline (III, 'RF') und der Refraktärphase (IV) besteht und die sich formerhaltend mit konstanter Geschwindigkeit bewegt (s. z. B. [47], [18]).

Die Pulsgeschwindigkeit  $c_p$  wird von der Vorderfront bestimmt, die wiederum im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  als streng bistabile Front mit  $v \approx v^0$  zu betrachten ist. Da die Rückfront bei einer konstanten Breite des Pulses die gleiche Geschwindigkeit besitzen muß, tritt diese asymptotisch vor der 'sn' bei einem Wert von  $v$  auf, bei der die Rückfront betragsmäßig die gleiche Geschwindigkeit wie die Vorderfront besitzt. Die Zeitkonstante  $\epsilon$  bestimmt in diesem Limes lediglich die räumliche Breite der angeregten Phase (II)  $\Delta x_p = c_p/O(\epsilon)$  bzw. die Länge der Refraktärphase (IV), nicht aber die Geschwindigkeit der Vorderfront und damit die Pulsgeschwindigkeit. Auch die Systemlänge beeinflusst im allgemeinen weder Pulsform noch Pulsgeschwindigkeit; lediglich bei sehr großen (relativen) Pulsbreiten (im Limes  $L \rightarrow 0$  oder  $\epsilon \rightarrow 0$  bei  $L = const.$ ) gilt dies nicht, da hier die VF aus der eigenen Refraktärphase startet und eine Abhängigkeit der Pulsgeschwindigkeit von  $L$  und  $\epsilon$  auftritt (s. z. B. [71]).

Eine nichtlokale Kopplung modifiziert diese klassischen Ergebnisse; vergleichbar zur streng bistabilen Frontlösung kann ein Puls generell nicht mehr als lokalisierte Struktur aufgefaßt werden, da durch die Inhomogenität (d. h. primär der angeregte Bereich) zusammen mit der Nichtlokalität der Kopplung alle Punkte des Systems verändert werden. Wird die lokale Kopplung durch einen globalen Kopplungsanteil ergänzt (GL-KF)

$$\begin{aligned}\partial_t u(x,t) &= u \Leftrightarrow \frac{u^3}{3} \Leftrightarrow v + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \partial_t v(x,t) &= \epsilon (u + b \Leftrightarrow a v), \quad x \in [0, 1], \quad D_L = \tilde{D}_L / L^2,\end{aligned}$$

bewirkt der durch die Pulsstruktur gegebene räumliche Mittelwert  $\langle u \rangle \neq u^0$  insbesondere eine Verschiebung der Lage des monostabilen Fixpunktes  $u^0$ . Da diese Lage die Frontgeschwindigkeit  $c_p = c_p(\langle u \rangle)$  und somit wiederum die Pulsbreite bestimmt, verändert sich folglich ebenfalls der räumliche Mittelwert und somit wiederum die Lage des Ruhezustandes. Asymptotisch existieren auch bei globaler Kopplung ( $D_g \neq 0$ ) formerhaltende Pulslösungen mit konstanter Geschwindigkeit; diese sind aber als raumzeitliche Lösung des gesamten Systems aufzufassen und hängen von allen Parametern wie z. B. der Systemlänge  $L$  und der Zeitkonstante  $\epsilon$  in nichttrivialer Weise ab. Die primären Veränderungen können allerdings recht einfach durch die Modifikation der Vorderfront verstanden werden; bei einer *positiv*-globalen Kopplung führt ein kleiner angeregter Bereich zu einer Verlangsamung der Frontgeschwindigkeit (aufgrund der positiven Steigung bzw. der instabilen Nullstelle in  $c(\langle u \rangle)$ , s. Kap. 2.1). Dadurch verringert sich ebenfalls die Pulsbreite, und der Übergang erfolgt noch näher an der instabilen Nullstelle; beide Effekte bewirken somit bei positiv-globaler Kopplung eine *Abnahme* der Pulsgeschwindigkeit und Pulsbreite (s. Abb. 3.5).

Wird die globale Kopplung erhöht, verstärken sich beide Effekte und die Vorderfront liegt nun in unmittelbarer Nähe der instabilen Nullstelle. Durch die gleichzeitig erfolgende Verringerung der Pulsbreite verschwindet die Pulslösung oberhalb einer kritischen Kopplungsstärke bereits vor der instabilen Nullstelle, da beliebig kleine Pulsbreiten von der endlichen lokalen Kopplung zerstört werden.

Bei *negativ*-globaler Kopplung treten ebenfalls beide Mechanismen auf; nun allerdings mit unterschiedlichem Vorzeichen: bei kleiner Pulsbreite ist die Vorderfront aufgrund der negativen Steigung von  $c(\langle u \rangle)$  schneller als bei rein diffusiv-lokaler Kopplung. Je schneller die Vorderfront ist, desto breiter wird der Puls; dies bewirkt indes eine Abnahme der Pulsgeschwindigkeit, da sich der Mittelwert nun näher an der stabilen Nullstelle befindet. Durch Überlagerung dieser beiden gegenläufigen Effekte bildet sich ein Maximum in der Pulsgeschwindigkeit aus. Bei großer negativer Kopplung liegt bei sehr breiten Pulsen ( $\Delta x_p \approx 0.5$ ) der Mittelwert in

Nähe der stabilen Nullstelle der Geschwindigkeitsrelation, und die Pulse gehen letztlich in die stationären Domänen (sD) über.

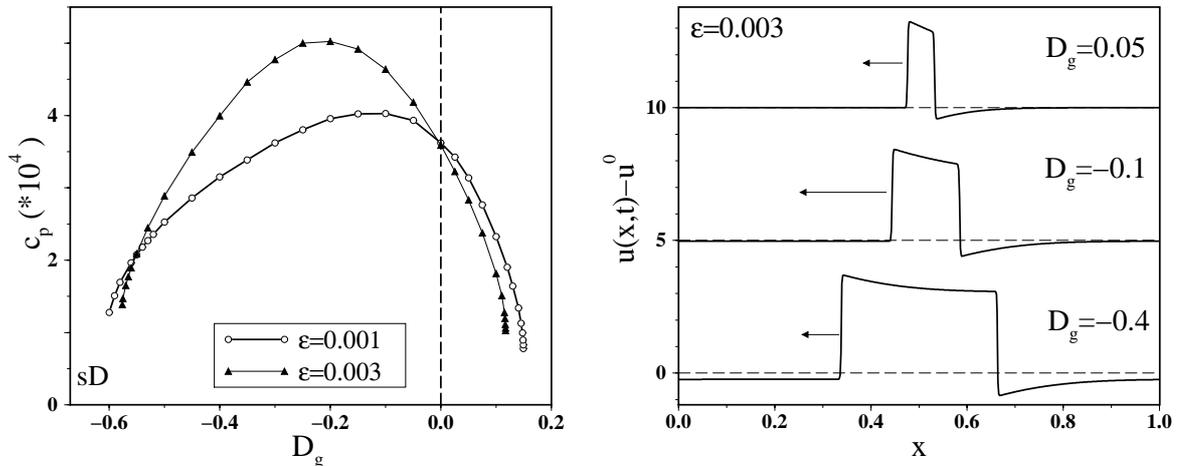


Abb. 3.5: Geschwindigkeit (links) und Profile (rechts) der Pulse im FHN-Modell als Funktion der globalen Kopplung  $D_g$  bei zwei Werten der Zeitkonstante  $\epsilon$ ; sonstige Parameter  $a = 2$ ,  $b = 0.5$  und  $D_L = 10^{-6}$ .

Ein Unterschied zu RD-Pulsen besteht auch in der Relevanz der Zeitkonstante  $\epsilon$ : da ein kleineres  $\epsilon$  eine größere Pulsbreite bewirkt, sind die breiteren Pulse bei positiv-globaler Kopplung schneller als die bei größerem  $\epsilon$  (und damit dünnerem angeregtem Bereich) und nähern sich der instabilen Nullstelle erst bei größerer Kopplungsstärke  $D_g$ . Bei negativ-globaler Kopplung gilt das Umgekehrte; der breitere Puls (z. B.  $\epsilon = 0.001$  in Abb. 3.5) ist langsamer als der dünnere Puls ( $\epsilon = 0.003$ ). Auch tritt beim breiteren Puls das Maximum bei kleineren Werten von  $|D_g|$  auf, weil der Mittelwert schon näher an der stabilen Nullstelle liegt. Lediglich in Nähe der stationären Domänen sind die Pulse mit  $\epsilon = 0.003$  langsamer: da die sD im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  über die sogenannte 'translatorische' Instabilität [18] in die Pulslösungen übergehen, treten umgekehrt argumentiert die sD (mit ' $c_p = 0$ ') bei höheren Werten von  $\epsilon$  ( $\epsilon = 0.003$ ) bereits bei kleineren negativen Kopplungsstärken auf, während die Pulse bei  $\epsilon = 0.001$  hier noch eine endliche Geschwindigkeit besitzen.

Im Gegensatz zu den RD-Pulsen beeinflusst bei globaler Kopplung auch die Systemlänge  $L$  bzw.  $D_L$  die Pulslösungen. Da bei einer Erhöhung von  $L$  der Beitrag der Pulsbreite (II) bei der räumlichen Mittelwertbildung naturgemäß abnimmt, reduziert sich ebenfalls die für die Modifikation des Ruhezustandes verantwortliche Differenz  $D_g$  ( $\langle u \rangle \Leftrightarrow u^0$ ). Folglich verschwinden die nichtlokalen Effekte im Limes  $L \rightarrow \infty$ , und trotz endlicher globaler Kopplung sind die Lösungen als RD-Pulse zu beschreiben. Hier unterscheiden sich Pulsstrukturen von den streng bistabilen Frontübergängen, bei denen die Systemlänge bzw. die Größe  $D_L$  nicht die Form des Überganges bestimmt, da die Abweichung des Mittelwerts vom metastabilen Fixpunkt  $\langle u \rangle \Leftrightarrow u_3^0$  während eines Überganges zwangsläufig ansteigt.

## EC-Pulse beim NDR-Modell

Auch beim NDR-Modell gibt es Parametergebiete mit anregbarer lokaler Dynamik. Wie in Abb. 3.6, li zu erkennen, liegt bei Werten von  $E_0$  oberhalb der HB im bistabilen Bereich als einziger stabiler Fixpunkt der passive und anregbare Fixpunkt ( $u_3^0, c_3^0$ ) vor, bei dem eine überkritische aktive Störung zu einem Aktivierungs-Puls führt. Dies wurde bereits von M. Koper diskutiert [155], der die nichtlokale Kopplung durch eine lokale Diffusions-Kopplung ersetzte (s. Kap. 1.3.2)

$$\kappa \int_0^1 H_0(u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \rightarrow D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad D_L \ll 1$$

und dann die für RD-Modelle typischen Pulse bei anregbarer Dynamik beobachtete. Verwendet man die nichtlokale EC-KF, so ergeben sich im Vergleich zu den Pulsen bei global/lokaler Kopplung im FHN-Modell keine wesentlichen Unterschiede; aufgrund der Verquickung von lokaler Dynamik, globaler und lokaler Kopplung bzw. dem nichtlokalen Abfall der KF sind die unterschiedlichen Effekte bei gleichzeitig kleiner Zeitkonstante indes schlechter voneinander abzugrenzen. Die generellen Modifikationen bleiben aber erhalten; bei asymptotisch-potentiostatischer Versuchsführung werden die Pulslösungen durch den positiv-globalen Kopplungsanteil zum einen verlangsamt und zum zweiten dünner, da sich der anregbare Fixpunkt als Lösung der Gleichung

$$ck[u] = i_r^{Adia}[u] = \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{tot}} + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u).$$

(in globaler Approximation) verschiebt. In Abb. 3.6, li ist dies an der leichten Verschiebung des monostabilen FP zu kleineren Werten von  $c$  zu erkennen, der folglich auch schlechter anzuregen ist. Die Rückfront erfolgt deshalb bei höherem  $c$ , welches wiederum eine kleinere Pulsbreite bedeutet. Überlagert wird die kopplungsbedingte Modifikation durch die Endlichkeit der Ringgeometrie; bei der hier untersuchten Zeitkonstante von  $\epsilon = 10^{-4}$  ist bei der erneuten Aktivierung die Refraktärphase noch nicht vollständig abgeschlossen, so daß die Vorderfront schon deshalb bei kleinerem  $c$  auftritt.

Wird der Widerstand verringert (bzw.  $\kappa$  erhöht), verstärken sich beide Effekte. Zum einen nimmt die Abbremsung durch die Refraktärphase zu, da der Puls schneller und breiter wird ( $D_L \sim \kappa$ ) und demnach die erneute Anregung früher und damit stärker in der Refraktärphase eintritt. Zum anderen nimmt die Größe der globalen Kopplung zu ( $D_g \sim \kappa$ ); beide Effekte verhindern die Ausbildung von Pulslösungen im Kuspensbereich (s. Abb. 3.6, re), während sich im Limes  $\kappa \rightarrow 0$  bzw.  $\varrho_{ele} \rightarrow \infty$  das Existenzgebiet deutlich vergrößert; somit liegen bei sehr großen Elektroden oder kleiner Leitfähigkeit quasi RD-Pulse vor.

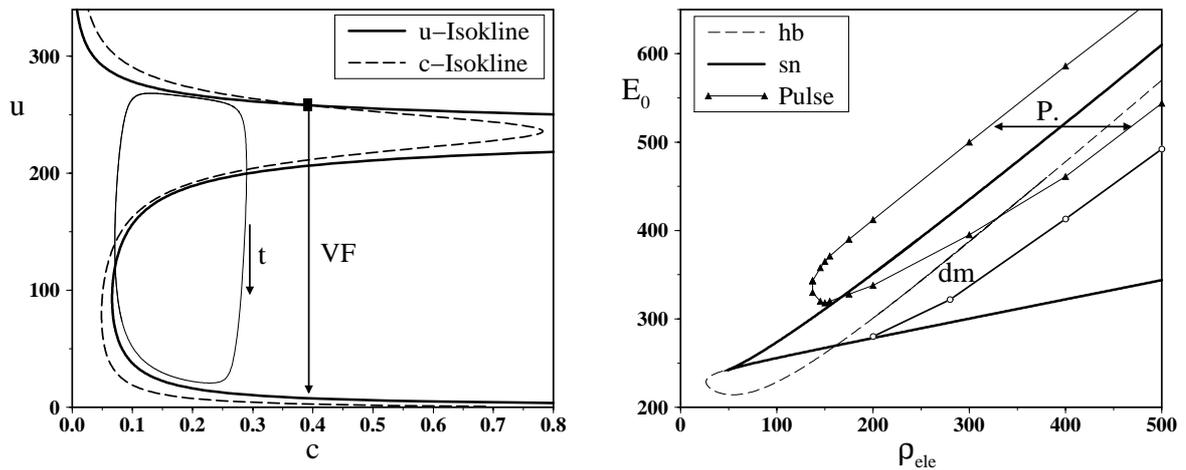


Abb. 3.6: Isoklinen beim NDR-Modell bei anregbarer Parameterlage (links,  $E_0 = 410$ ,  $\rho_{ele} = 250$ ). Neben der schematischen Lage der Vorderfront ist für  $B = 0$  der Anregungszyklus der räumlichen Pulslösung ( $u(x_i, t), c(x_i, t)$ ) als lokale Zeitserie eingezeichnet. Die rechte Abb. stellt das Existenzgebiet von Pulslösungen (P.) bei asymptotischer Versuchsführung ( $B = 0$ ) dar (vgl. Abb. 3.4).

Die Asymmetrie zwischen Aktiv- und Passiv-Fronten manifestiert sich ebenfalls bei den Pulslösungen; wie bereits bei den Frontübergängen erörtert, ist die Vorderfront beim Passiv-Puls (Passivierungs-Übergang) durch den kleinen Konzentrationsvorfaktor deutlich überdämpfter als die Vorderfront beim Aktiv-Puls (Aktivierungs-Übergang mit großem Vorfaktor). Folglich tritt die instabile Nullstelle bei der VF des Passiv-Pulses bereits bei deutlich kleinerer globaler Kopplungsstärke auf. Anders ausgedrückt, favorisiert die globale Kopplung eher die Ausbildung von Aktiv-Pulsen; im Falle des hier untersuchten NDR-Oszillators treten sogar ausschließlich nur Aktiv-Pulse auf (s. Abb. 3.6, re).

Bei Verwendung einer nahen RE (d. h.  $B < B_c$ ) wird der Ruhezustand zu größeren Werten von  $c$  verschoben. Folglich sind die Pulse wiederum schneller und breiter als bei weit entfernter RE ( $B = 0$ ). Auch unterstützt eine nahe RE die generelle Ausbildung von Pulslösungen, da sich die Anregbarkeit verbessert. Die unterstützende Wirkung des negativ-globalen Kopplungsanteils nimmt bei größeren Werten von  $\kappa$  zu, so daß sich insbesondere im Kuspnbereich das Existenzgebiet von Pulsen bei einer nahen RE deutlich vergrößert (man vergleiche Abb. 3.6, re mit Abb. 3.11, re). Somit ist bei asymptotisch-potentiostatischer Versuchsführung das Pulsgebiet beim NDR-Oszillator durch die positiv-globale Kopplung deutlich verkleinert; bei der experimentellen Untersuchung dieser Fragestellung empfiehlt sich ebenfalls die Verwendung großer Ringelektroden und kleiner Leitfähigkeit wie auch eine Parameterlage am unteren Rand des monostabil-passiven Bereiches oder die Verwendung einer nahen RE.

Neuere Experimente zu Pulsen bei nichtlokaler Kopplung liegen bis auf die bei der Kobaltauflösung ([175], s. auch Kap. 3.1.4) zur Zeit nicht vor. Ein ungewöhnlicher

und interessanter Effekt wurde allerdings von R. Lillie im Jahre 1928 bei der Eisenauflösung [143] beobachtet: die Oszillationen entstehen hier ausschließlich bei passiv-anregbarer Dynamik durch einen durchgehend aktiven Bereich am Rand des Eisendrahtes, der als Schrittmacher periodisch Pulse auslöst. Während bei diffusiver Kopplung die Periode dieser raumzeitlichen Oszillation primär von der lokalen Wechselwirkung zwischen Schrittmacher und benachbartem Raumbereich und von der Zeitdauer der Refraktärphase abhängt, beobachtete R. Lillie eine deutliche Abnahme der Frequenz bei Erhöhung der Drahtlänge. Er vermutete zu Recht eine Wechselwirkung zwischen passiver und aktiver Phase, bei der eine Vergrößerung der Drahtlänge (d. h. Vergrößerung der passiven Phase) zu einer verschlechterten Aktivierung in Nähe des Schrittmachers führt<sup>1</sup>. In der Tat manifestiert sich bei diesem Experiment die Nichtlokalität der Kopplung in zweierlei Form. Zum einen sinkt bei Erhöhung von  $L$  der Beitrag des aktiven Defektes zum Mittelwert (die relative Breite nimmt ab), so daß generell und insbesondere in Nähe des Schrittmachers die Doppelschichtaufladung bei passiveren Werten liegt und somit schlechter anzuregen ist. Zum anderen verringert sich die Kopplungsstärke  $\kappa$ , welches ebenfalls zu einer langsameren Aktivierung führt.

### 3.1.3 Räumliche Oszillationen

Bei der Untersuchung von Oszillationen im Gebiet um die Kuspe ist zuerst zu beachten, daß auf dem hier betrachteten 3D-Ring die Elektroden-Geometrie zusammen mit der Leitfähigkeit neben der Kopplungsstärke wiederum auch die lokale Dynamik bestimmt. Da die Oszillationen nur in einem endlichen Widerstands-Intervall auftreten, bildet sich dieses Intervall auf die geometrischen Größen wie Länge und Breite ab; d. h. bei konstanter Leitfähigkeit können Oszillationen nur in einem beschränkten Längen- oder Breiten-Intervall beobachtet werden ( $\varrho_{tot} \sim L$ ). Da sich das Oszillationsgebiet bei kleineren Widerständen befindet, liegt hier auch gleichzeitig eine stärkere räumliche Kopplung ( $\kappa \sim 1/\varrho_{tot}$ ) als im komplex-bistabilen Gebiet vor.

Im Gebiet der Oszillationen stellt sich bei räumlichen Modellen primär die Frage nach deren homogener Stabilität, da es zu einer kopplungsbedingten räumlichen Instabilität des homogenen Grenzzyklus (GZ) kommen kann, wie aus einer Vielzahl von Untersuchungen bei RD-Modellen bekannt ist (s. z. B. [18], [66]). Eine diesbezügliche Untersuchungsmöglichkeit besteht durch die Abbildung der lokalen Dynamik in unmittelbarer Nähe der Hopf-Bifurkation auf die komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung (CGL-Glg., [52], [41]), bei der wiederum die räumliche Stabilität analytisch berechnet werden kann. Da zum einen die so ermittelten

---

<sup>1</sup>Diese Vermutung einer nichtlokalen Kopplung scheint laut R. Lillie bereits im Jahre 1836 von Schönbein, Philos. Mag. **6**, angestellt worden zu sein.

Stabilitätsaussagen nur in Hopf-Nähe gelten und zum anderen die Abbildung auf die CGL-Glg. im allgemeinen (und in Fall des NDR-Oszillators) nur numerisch gelingt und somit der analytische Vorteil der CGL-Glg. verschwindet, hält der Autor die Verwendung einer linearen räumlichen Stabilitätsanalyse (z. B. [64]) für günstiger.

## Lineare Stabilitätsanalyse des GZ

Bei dieser Untersuchung spaltet man wie im streng bistabilen Fall die Variablen auf

$$u(x, t) = u_m(t) + \delta_u(t, k) \cos[kx], \quad c(x, t) = c_m(t) + \delta_c(t, k) \cos[kx]$$

$$\delta_u(t, k), \delta_c(t, k) \ll 1$$

und linearisiert für die inhomogenen Abweichungen die Dynamik-Glg.

$$\begin{aligned} \dot{\delta}_u &= f_u[u_m(t), c_m(t)] \delta_u + f_c[u_m(t), c_m(t)] \delta_c \Leftrightarrow d(k) \delta_u \\ \dot{\delta}_c &= g_u[u_m(t), c_m(t)] \delta_u + g_c[u_m(t), c_m(t)] \delta_c, \quad f_u := \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{u=u_m, c=c_m} \end{aligned}$$

um den homogenen GZ, wobei die Dämpfungsdifferenz  $d$  durch die räumliche Kopplung in  $u$  entsteht (s. Kap. 2.4). In Matrix-Schreibweise folgt für die Abweichungen

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \delta_u \\ \delta_c \end{pmatrix} = \mathbf{L}(t) \begin{pmatrix} \delta_u \\ \delta_c \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L} = \begin{pmatrix} f_u \Leftrightarrow d & f_c \\ g_u & g_c \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L}(t) = \mathbf{L}(t + T_p) \quad (3.3)$$

ein lineares Gleichungssystem, deren Koeffizienten periodisch mit der Oszillationsperiode des homogenen Grenzzyklus  $T_p$  oszillieren. Aufgrund der Linearität und Periodizität der Matrix  $\mathbf{L}$  hängen die Stabilitätseigenschaften des GZ von der Wiederkehr-Abbildung  $\mathbf{Q}_w$  ab, die eine stroboskopische Lösung von Glg. 3.3 liefert

$$\begin{pmatrix} \delta_u(t + T_p) \\ \delta_c(t + T_p) \end{pmatrix} = \mathbf{Q}_w \begin{pmatrix} \delta_u(t) \\ \delta_c(t) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Q}_w = \mathbf{Q}_w(d(k)),$$

und die sich aus der Matrix-Gleichung

$$\dot{\mathbf{Q}} = \mathbf{L}(t) \mathbf{Q}, \quad \mathbf{Q}_w = \mathbf{Q}(T_p) = \exp \left[ \int_0^{T_p} \mathbf{L}(t') dt' \right] \mathbf{Q}(0), \quad \mathbf{Q}(0) = \mathbf{E}$$

mit  $\mathbf{E}$  als Einheits-Matrix berechnen läßt [53]. Aus den Eigenwerten folgen dann die beiden sogenannten Floquet-Multiplikatoren  $m_{F,1,2}$  (s. z. B. [49])

$$2 m_{F,1,2} = \text{tr}[\mathbf{Q}_w] \pm \sqrt{\text{tr}[\mathbf{Q}_w]^2 \Leftrightarrow \det[\mathbf{Q}_w]},$$

welche über die Ab- bzw. Zunahme der Störungen entlang den beiden Eigenvektoren der Wiederkehr-Abbildung  $\mathbf{Q}_w$  entscheiden. Mit  $|m_{F1}| > |m_{F2}|$  und  $m_F := m_{F1}$  folgt für die Zeitentwicklung entlang dem ersten Eigenvektor

$$\begin{aligned} A(t + T_p) &= m_F A(t) \quad \Rightarrow \quad A(n T_p) = m_F^n A(0) =: \exp[n \lambda_F] A(0) \\ \Rightarrow \quad A(t) &= \exp\left[\lambda_F \frac{t}{T_p}\right] A(0) \quad , \quad \lambda_F := \ln[m_F] , \end{aligned} \quad (3.4)$$

die demnach abnimmt, wenn der größere Floquet-Multiplikator innerhalb des komplexen Einheitskreises liegt:  $|m_F| < 1 \Leftrightarrow \lambda_F < 0$ , wobei der Floquet-Exponent  $\lambda_F$  auch über  $\tilde{\lambda}_F = \ln[m_F]/T_p \Leftrightarrow A(t) = \exp[\tilde{\lambda}_F t] A(0)$  definiert werden kann, welches bei Vorzeichenbetrachtungen naturgemäß zu gleichen Ergebnissen führt. Da in die Betrachtungen neben der lokalen Dynamik bzw. dem homogenen GZ die Dämpfungsdifferenz  $d$  eingeht, erhält man bei fixierter lokaler Dynamik für jeden Parameterpunkt  $(E_0, \varrho_{tot})$  eine Floquet-Kurve  $\lambda_F(d)$ , welche die Stabilität bzgl. räumlicher Störungen mit unterschiedlichen Wellenlängen beschreibt. Obige Differenzformulierung ist bewußt gewählt und berücksichtigt zunächst nicht die spezifische Form der räumlichen Kopplung in  $u$ ; ist die ausschließlich von der lokalen Dynamik bestimmte Floquetkurve  $\lambda_F(d)$  bekannt, lassen sich durch die Abbildungen

$$d = D_g + D_L 4\pi^2 n^2 \quad (\text{G-L}) \quad \text{oder} \quad d = \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A \varrho_{tot}} \quad (\text{EC}, n = 1)$$

die Ergebnisse für die Global-Lokal-Kopplung oder die EC-KF verwenden. Der Fall  $d = 0$  stellt die homogene Stabilitätsanalyse des Grenzzyklus dar; da der hier betrachtete Oszillator homogen stabil ist, liegt der größere Floquet-Multiplikator bei  $d = 0$  auf dem Einheitskreis (d. h.  $|m_F| = 1$ ,  $\lambda_F(0) = 0$ ) und beschreibt die marginale Stabilität des GZ bzgl. Verschiebungen der Phasenvariable.

Bei räumlichen Störungen ( $d \neq 0$ ) treten unterschiedliche Kurvenverläufe auf. Ist die räumliche Kopplung positiv und beliebig groß ( $d \rightarrow \infty$ ), sind die homogenen Oszillationen immer stabil (d. h.  $\lambda_F(\infty) < 0$ ). Dies wird am Beispiel eines RD-Systems

$$\partial_t u = f(u, c) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} , \quad \partial_t c = g(u, c) , \quad d = D_L 4\pi^2 n^2 \quad (3.5)$$

im Limes einer unendlich großen Diffusionskonstante oder kleiner Systemlänge ( $D_L = \tilde{D}_L/L^2$ ) sofort klar, da jegliche Inhomogenität verschwindet. Sind die Oszillationen auch bei kleinerer, aber positiver Dämpfungsdifferenz stabil und somit  $\lambda_F(d)$  im gesamten positiven Bereich negativ, wird im folgenden in Anlehnung an eine äquivalente Analyse in der CGL-Glg. von einem BF-stabilen (Benjamin-Feir-stabilen) Grenzzyklus [50] gesprochen (d. h. in Nähe der Hopf-Bifurkation wäre

der Phasendiffusionskoeffizient [51] positiv), wobei diese Klassifizierung für jeden Grenzzyklus und damit für alle Parameterwerte ( $E_0, \varrho_{tot}$ ) im Oszillationsbereich jeweils durchgeführt werden muß. Da die Floquet-Kurve bei  $d = 0$  verschwindet, liegt sie bei BF-Stabilität aus Stetigkeitsgründen bei negativer Dämpfungsdifferenz zumindest in einem kleinen Intervall bei nun positiven Werten (was den singulären Berührungsfall  $\lambda'_F|_{d=0} = 0$  gedanklich ausschließt).

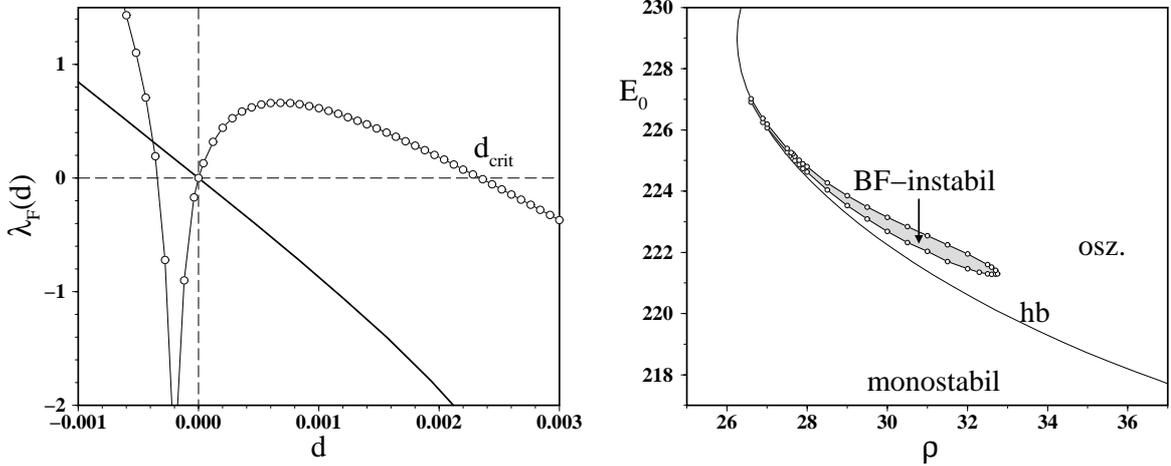


Abb. 3.7: Floquet-Kurve als Funktion der Dämpfungsdifferenz (links); fast überall liegt der BF-stabile Fall vor (dicke Linie, hier bei  $E_0 = 225, \varrho = 40$ ), bei dem alle räumlichen Störungen mit positivem  $d$  abklingen. Der instabile Fall (Kreise, hier  $E_0 = 223, \varrho = 30$ ) tritt nur in einem kleinen Parametergebiet auf (grauer Bereich in der rechten Abb.).

Bei einem BF-*instabilen* Grenzzyklus liegt bei  $d = 0$  eine positive Ableitung  $\lambda'_F > 0$  vor, was in einem endlichen Bereich  $0 < d < d_{crit}$  zu einem positiven Floquet-Exponenten führt (s. Abb. 3.7, li). Dies impliziert aber nicht eine instantan auftretende räumliche Instabilität der homogenen Oszillation; vielmehr muß die koppelungsabhängige Dämpfungsdifferenz  $d$  im Instabilitätsgebiet liegen und damit kleiner sein als die durch die lokale Dynamik bestimmte zweite Nullstelle der Floquet-Kurve  $d_{crit}$ . In obigen RD-Modell (Glg. 3.5) liegt dieser Fall bei hinreichend großer Systemlänge vor, d. h. wenn

$$d < d_{crit} \Leftrightarrow 4\pi^2 \frac{\tilde{D}_L}{L^2} < d_{crit} \Leftrightarrow L > L_{crit} = \sqrt{\frac{4\pi^2 \tilde{D}_L}{d_{crit}}} \quad (3.6)$$

und somit die erste inhomogene Mode ( $n = 1, d = 4\pi^2 D_L$ ) die Instabilitätsbedingung erfüllt; bei noch größerer Systemlänge sind die homogenen Oszillationen auch instabil bzgl. höherer Moden, wobei sich deren inhomogene Amplituden mit Glg. 3.4 nach  $n = \ln[2]/\lambda_F$  Oszillationsperioden in linearer Näherung verdoppeln.

Beim hier diskutierten NDR-Oszillator mit langsamer zweiter Variable ( $\epsilon = 10^{-4}$ ) zeigt eine numerisch recht zeitintensive Untersuchung, daß fast überall im Parameterraum  $(E_0, \varrho_{tot})$  BF-stabile Grenzzyklen und somit homogene Oszillationen vorliegen. Allerdings wurde auch ein sehr kleines Parametergebiet mit BF-instabilen Eigenschaften gefunden (s. Abb. 3.7), welches der im Verlauf der Untersuchung entwickelten Vermutung widersprach, daß aufgrund der relativ einfachen und fast symmetrischen Struktur des NDR-Oszillators bei diesem Typ grundsätzlich nur BF-stabile Grenzzyklen existieren. Innerhalb dieses Instabilitätsgebietes würden folglich bei hinreichend kleiner Kopplung  $d < d_{crit}$  die homogenen Oszillationen instabil werden; d. h. wird die EC-KF wie im Koperschen Ansatz durch eine Diffusionskopplung ersetzt, tritt unter Berücksichtigung der Bedingung Glg. 3.6 ein mit anderen RD-Modellen zu vergleichender Übergang zu raumzeitlich inhomogenen Oszillationen auf, der im Limes  $L \rightarrow \infty$  zur (chemischen) Turbulenz führt ([41], [58], [59], [74]). So zeigen auch Untersuchungen von N. Mazouz beim NDR-Oszillator [162] bei kleiner und quasi lokaler Kopplung und Vergrößerung der Systemlänge einen derartigen Übergang bei wohl BF-instabiler lokaler Dynamik.

Bei der nichtlokalen EC-KF tritt indes wiederum die Verquickung von lokaler Dynamik und räumlicher Kopplung auf, da Widerstand und Dämpfungsdifferenz

$$\varrho_{tot} = \frac{f_A + B}{\kappa}, \quad d = \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A \varrho_{tot}}$$

im Falle der asymptotischen Versuchsführung

$$B = 0 \Rightarrow \varrho_{tot} = \varrho_{ele} = \frac{f_A}{\kappa}, \quad d = \kappa \left( \frac{1}{f_A} \Leftrightarrow \frac{1}{g_A} \right) > 0, \quad \kappa = \frac{\sigma}{L}$$

nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Für den in Abb. 3.7, li dargestellten instabilen Fall erhält man

$$d_{crit} = 0.0023 \quad \text{aber} \quad d = 0.0174,$$

demnach liegt die Dämpfungsdifferenz um knapp eine Größenordnung außerhalb des instabilen Bereichs, und die homogenen Oszillationen sind räumlich stabil. Die Dämpfungsdifferenz könnte durch Verringerung der Leitfähigkeit oder Vergrößerung des Ring-Radius um den Faktor 10 verkleinert werden, gleichzeitig vergrößert sich dadurch aber auch der Elektrolyt-Widerstand um den Faktor 10, und die lokale Dynamik liegt bereits außerhalb des Oszillationsgebietes. Auch andere numerische Untersuchungen durch Variation der Form des Reaktionsstroms wie der Zeitkonstante  $\epsilon$  führten zu ähnlichen Ergebnissen; jedesmal lag die Dämpfungsdifferenz bei  $d \approx 10 d_{crit}$ . Somit liegen bei allen untersuchten Parametern beim NDR-Oszillator

bei weit entfernter RE und GE homogene Oszillationen vor; aufgrund des numerischen Charakters der Floquet-Untersuchung ist das Auftreten von inhomogenen Oszillationen zwar mathematisch nicht streng ausgeschlossen, aber unwahrscheinlich. Die bisher vorliegenden Ring-Experimente unterstützen diese Hypothese; so wurden bei dieser Geometrie bei der Peroxodisulfat-Reduktion keine inhomogenen Oszillationen beobachtet.

### 3.1.4 Nahe Positionierung der Referenz-Elektrode

Wird indes bei potentiostatischer Versuchsführung eine nah positionierte RE verwendet, so ändert sich das raumzeitliche Verhalten drastisch. Befindet sich die RE auf der Symmetrieachse unterhalb des kritischen Abstandes  $\beta_c$  oder gilt generell

$$B < B_c \quad \Leftrightarrow \quad d = \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A \varrho_{tot}} < 0,$$

so liegt die nun *negative* Dämpfungsdifferenz  $d$  der ersten Mode links von der Nullstelle bei  $d = 0$  und bei BF-stabiler Dynamik demnach bei positiven Werten des Floquet-Exponenten, d. h.  $\beta < \beta_c \Rightarrow \lambda_F > 0$ . Deshalb kommt es bei einer nahen RE zu einer *zwingenden* Destabilisierung der homogenen Oszillation, welches nicht nur innerhalb, sondern auch außerhalb des Oszillationsgebietes zu einem reichhaltigen Spektrum an raumzeitlichen Strukturen führt.

### Lineare Stabilitätsanalyse des FP

Bevor auf die Musterbildung eingegangen wird, soll die lineare Stabilitätsanalyse durch eine Untersuchung des monostabilen Fixpunktes *außerhalb* des Oszillationsgebietes komplettiert werden. In einer mit der streng bistabilen Untersuchung in Kap. 2.4 verwandten Analyse ergibt sich die homogene Stabilität des Fixpunktes  $(u^0, c^0)$  aus den Eigenwerten der Jakobi-Matrix

$$\mathbf{J}^h = \begin{pmatrix} f_u & f_c \\ g_u & g_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Leftrightarrow c^0 k'[u^0] \Leftrightarrow 1/\varrho_{tot} & \Leftrightarrow k[u^0] \\ \Leftrightarrow \epsilon c^0 k'[u^0] & \Leftrightarrow \epsilon (1 + k[u^0]) \end{pmatrix},$$

und die homogene Hopf-Bifurkation (HB) tritt mit

$$a_1^h = \Leftrightarrow \text{tr}[\mathbf{J}^h] = \frac{k'}{1+k} + \frac{1}{\varrho_{tot}} + \epsilon (1+k), \quad c^0 = \frac{1}{1+k[u^0]}$$

$$\text{bei } a_1^h < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon < \epsilon_{hb} = \frac{1}{1+k} \left( \frac{\Leftrightarrow k'}{1+k} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \right) > 0$$

ein (s. auch [129]), welches grundsätzlich nur bei Lage des Fixpunktes im negativ-differentiellen Bereiches mit  $\Leftrightarrow k' > 0$  möglich ist. Des weiteren muß

$$a_2^h > 0; \quad a_2^h = \det[\mathbf{J}^h] = \epsilon (1+k) \left( \frac{k'}{(1+k)^2} + \frac{1}{\varrho_{tot}} \right)$$

gelten, da sonst unabhängig von  $a_1^h$  ein instabiler Sattelpunkt vorliegt. Wird der Fixpunkt indes räumlich gestört, folgen die Stabilitätseigenschaften aus

$$\mathbf{J}^i = \begin{pmatrix} f_u \Leftrightarrow d & f_c \\ g_u & g_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Leftrightarrow c^0 k' \Leftrightarrow 1/\varrho_{tot} \Leftrightarrow d & \Leftrightarrow k \\ \Leftrightarrow \epsilon c^0 k' & \Leftrightarrow \epsilon (1+k) \end{pmatrix}$$

bzw. aus

$$\begin{aligned} a_1^i &= \frac{k'}{1+k} + \frac{1}{\varrho_{tot}} + \epsilon(1+k) + d \\ a_2^i &= \epsilon(1+k) \left( \frac{k'}{(1+k)^2} + \frac{1}{\varrho_{tot}} + d \right). \end{aligned}$$

Während bei  $B > B_c$  und somit  $d > 0$  keine neuen Instabilitäten auftreten, führt der Fall  $d < 0$  bei

$$a_2^i < 0 \quad \Leftrightarrow \quad d < \Leftrightarrow \frac{k'}{(1+k)^2} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}}$$

zu einer sattelpunktartigen Instabilität, die mit der räumlichen Instabilität im streng bistabilen Fall korrespondiert und somit in linearer Sichtweise auf die Turing-ähnlichen stationären Domänen führt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, wird der Fixpunkt bei

$$a_1^i < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Leftrightarrow d > a_1^h \quad \Leftrightarrow \quad |d| > \frac{k'}{1+k} + \frac{1}{\varrho_{tot}} + \epsilon(1+k) \quad (3.7)$$

über eine räumliche Hopf-Bifurkation in oszillatorischer Manier instabil. Da sich dadurch in  $u$  und  $c$  mit

$$u(x, t) = u^0 + \delta_u(t) \cos[2\pi(x \Leftrightarrow \varphi_0)], \quad \delta_u(t) = \delta_u(t + T_{sw})$$

in den inhomogenen Amplituden  $\delta_u(t)$ ,  $\delta_c(t)$  ein GZ entwickelt, während die homogenen Störungen außerhalb des Oszillationsgebietes abklingen, liegt hier aus linearer Sicht eine stehende Welle (sw) mit zwei fixierten Knotenpunkten und beliebiger, aber konstanter Phase  $\varphi_0$  vor. Diese Stehende-Wellen-Instabilität tritt vor der homogenen Hopf-Bifurkation auf bzw. ist, wie in Glg. 3.7 zu erkennen, direkt auf der HB

$$a_1^h = 0 \quad \Leftrightarrow \quad a_i^i = a_1^h + d = d < 0 \quad (3.8)$$

bei negativem  $d$  bereits eingetreten. Fixiert man die lokalen Parameter und somit den Fixpunkt  $(u^0, c^0)$ , ergibt sich das in Abb. 3.8 dargestellte lineare Bifurkationsdiagramm zusammen mit dem Ergebnis der Floquet-Analyse als Überlagerung der kopplungsbedingten räumlichen Instabilität mit der lokalen, zeitlichen Instabilität.

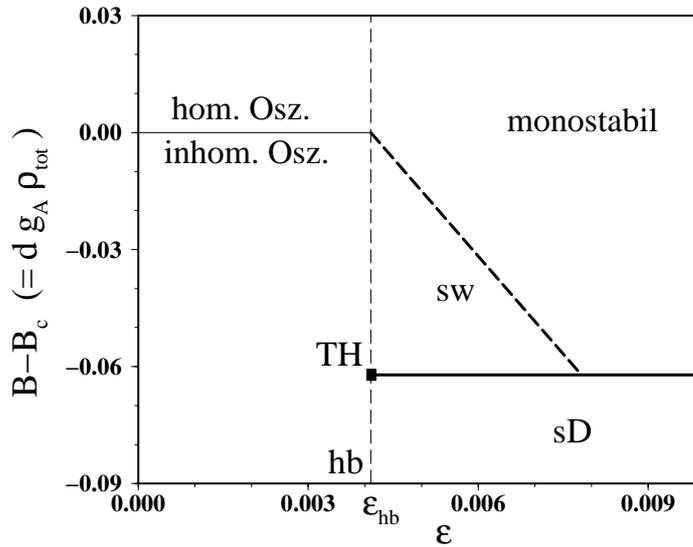


Abb. 3.8: Lineare Bifurkationen vor der Kuspel ( $E_0 = 235$ ,  $\varrho_{tot} = 43$ ) als Superposition der räumlichen ( $d \rightarrow -\infty$  bzw.  $B \rightarrow -\infty$ ) und zeitlichen ( $\epsilon \rightarrow 0$ ) Instabilität. Der Grenzzyklus ist BF-stabil und wird deshalb bei  $B < B_c$  räumlich instabil; bei  $A = 0.9$  und  $\beta = 0$  liegt die Differenz bei  $B - B_c \approx -0.036$ .

Man erkennt im Vergleich zu ähnlichen Ausführungen in Kap. 2.5, daß im Gegensatz zu Zwei-Variablen-Modellen mit einem Turing-Hopf-Bifurkationspunkt (TH) der Kodimension 2 (s. Glg. 2.43) nun drei derartige Schnittpunkte existieren, bei denen drei bzw. vier Gebiete unterschiedlicher Musterbildung aufeinander treffen. Neben dem Turing- bzw. sD-Bereich und dem Oszillationsbereich tritt als dritter und vorgelagerter Bereich das sw-Gebiet auf, welches bei großem  $\epsilon$  (kleinerer zeitlicher Instabilität) erst bei größerer räumlicher Instabilität (größeres  $|d|$ , negativeres  $B$ ) beginnt.

Ein derartiges zusätzliches sw-Gebiet existiert auch in RD-Modellen mit allerdings mindestens 3 Variablen, wie bereits von A. Turing [45] gezeigt wurde (s. auch [77]-[79]). Angesichts der in Kap. 2.5. dargestellten Diskussion zum Vergleich der Turing-ähnlichen Instabilität im bistabilen Fall und den klassischen Turing-Strukturen in RD-Modellen mit zwei Variablen überrascht diese Parallelität zwischen EC-Systemen mit naher RE und zwei Variablen und RD-Systemen mit drei Variablen nicht sonderlich; analog zum bistabilen Fall kann auch hier mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \tilde{f}(u, c, v) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, & \tilde{f}(u, c, v) &= f(u, c) + D_g (v \Leftrightarrow u) \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \epsilon_v (u \Leftrightarrow v) + D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, & \frac{\partial c}{\partial t} &= \epsilon g(u, c) \end{aligned}$$

ein RD-Modell angegeben werden, welches im Limes  $D_v \rightarrow \infty$ ,  $\epsilon_v \gg 1 \gg \epsilon$  und  $D_g < 0$  auf obiges lineares Bifurkationsdiagramm führt; die räumliche Instabilität entsteht wiederum durch raumzeitlich schnelle negative Rückkopplung der Variable  $v$  auf  $u$ , während die langsame, rein lokale und negative Rückkopplung der Edukt-

Variable  $c$  die zeitliche Instabilität bewirkt (bzw. zu einem nichtverschwindenden Imaginärteil des instabilen Eigenwertes von  $\mathbf{J}^i$  führt). Demnach ist die oszillatorische Musterbildung in elektrochemischen Systemen mit naher RE vergleichbar mit der in RD-Systemen mit drei Variablen und zwei Rückkopplungsschleifen im obigen Sinne und Limes. Allerdings können aufgrund der unendlich schnell angenommenen Reaktionszeit des Potentiostaten ( $\epsilon_v \gg 1$ ) echte 3-Variablen-Effekte wie homogen-chaotisches Zeitverhalten oder Mixed-Mode-Oszillationen grundsätzlich nicht auftreten.

## Dominante Strukturen der Musterbildung

Da in elektrochemischen Untersuchungen im allgemeinen das externe Potential  $E_0$  neben dem Elektrolyt-Widerstand als Kontrollparameter fungiert, wird die Zeitskala im folgenden auf den kleinen Wert von  $\epsilon = 10^{-4}$  fixiert, die RE auf der Elektroden/Isolator-Ebene bei  $\beta = 0$  positioniert und die Musterbildung im Parameterraum  $(E_0, \varrho_{tot})$  diskutiert.

Auch bei naher RE gelten die gleichen Aussagen zur Abhängigkeit der Kopplungsstärke; d. h. bei großen Widerständen im komplex-bistabilen Gebiet ist sowohl die lokale (und positive) Kopplung wie auch die nun negativ-globale Kopplung klein, während beide Größen bei kleinerem Widerstand betragsmäßig anwachsen. Für die Musterbildung im Oszillationsgebiet ergibt sich durch die hier herrschende große Kopplung eine leichte Vereinfachung. Da die Dämpfungsdifferenz der ersten Mode bei  $B < B_c$  ein negatives Vorzeichen besitzt, liegt diese bei kleinerem  $\varrho_{tot}$  bei großen negativen Werten ( $|d| \sim 1/\varrho_{tot}$ ); demnach werden Inhomogenitäten in der ersten Mode stark verstärkt ( $\lambda_F(d) \gg 0$ ). Umgekehrtes gilt für die höheren Moden; aufgrund des positiven Vorzeichens und des großen Widerstandes liegt deren Dämpfungsdifferenz hier bei positiven und großen Werten, welches zu einer starken Dämpfung führt ( $\lambda_F(d) \ll 0$ ). Deshalb wird die Musterbildung bei naher RE und großem Widerstand durch die Wechselwirkung der homogenen Mode mit der ersten inhomogenen Mode dominiert.

Abb. 3.9 zeigt das homogene Oszillationsgebiet zusammen mit dem vorgelagerten sw-Gebiet, welches als inhomogene Hopf-Bifurkation die homogene Hopf-Bifurkation nach Glg. 3.8 umhüllt. Beginnt man die Betrachtung bei kleinem  $E_0$  und fixiertem mittlerem Widerstand (z. B.  $\varrho_{tot} = 40$ ), so entsteht nach Überschreiten der unteren sw-Grenze, wie in linearer Theorie vorausgesagt, eine stehende Welle mit zwei Knoten (s. Abb. 3.10, li und Abb.3.12, a), deren Amplitude stetig von Null aus bei größeren Werten von  $E_0$  anwächst. Durch die endliche Amplitude verändert sich das raumzeitliche Verhalten leicht, da der inhomogene Grenzzyklus durch die nichtlineare Kinetik in die linear stabilen Moden ausstrahlt (d. h. diese antreibt) und demnach die stehenden Wellen bei größerem Abstand vom Bifurkationspunkt keinen rein si-

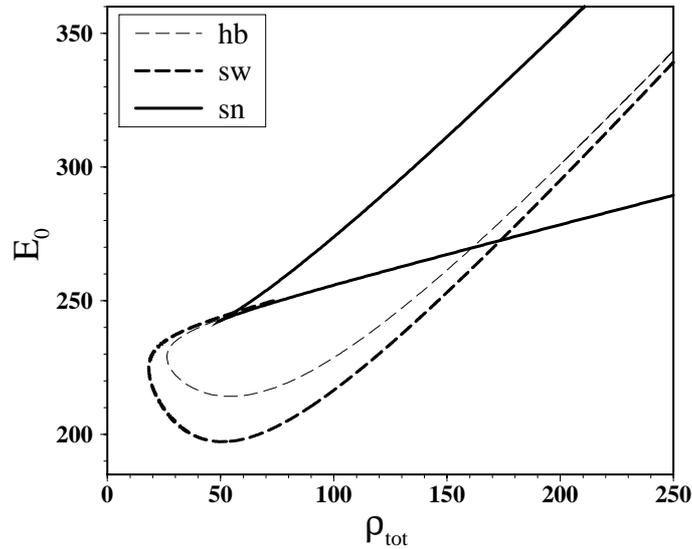


Abb. 3.9: Homogene Hopf-Bifurkation (hb), Wellen-Bifurkation (sw) und sn-Bifurkationen bei  $\epsilon = 10^{-4}$ ,  $\beta = 0$  und  $A = 0.9$ .

noidalen Charakter mehr besitzen. Da nicht nur die höheren Moden, sondern auch die homogene Mode angeregt wird, existieren bei endlicher Amplitude im Gegensatz zur linearen Theorie (die von beliebig kleinen Amplituden ausgeht und deshalb die nichtlinearen Terme der Entwicklung von  $f, c$  vernachlässigt) keine exakt fixierten Knotenpunkte mehr. Folglich tritt auch im Gesamtstrom oszillatorisches Zeitverhalten auf (s. Abb. 3.13, re), wobei die Amplitude mit dem Abstand zur sw-Bifurkation wächst.

Stärkere Abweichungen treten auch bei größerem Widerstand auf. Aufgrund der schwächeren Dämpfung der höheren Moden bestimmen diese das raumzeitliche Verhalten deutlicher als bei kleinerem Widerstand. Die Asymmetrie zwischen Passivierungs- und Aktivierungs-Übergängen manifestiert sich auch hier in einer unterschiedlichen Dämpfung; während die Aktivierung der einen Elektroden-Hälfte eher frontartig verläuft (bestehend aus sehr vielen Moden), ist die gleichzeitig erfolgende Passivierung der anderen Hälfte stärker gedämpft. In dem in Abb. 3.10, re dargestellten Fall besteht die Passivierung aus der Überlagerung der ersten und der dritten Mode ( $n = 3$ ). Deshalb tritt die Passivierung nicht zuerst in der Mitte der Elektroden-Hälfte (bei  $x = 0.5$ ), sondern an zwei Stellen gleichzeitig auf, die näher an den nur schwach variierenden Knotenpunkten liegen (s. auch Abb. 3.12, b).

Beim Überqueren der homogenen Hopf-Bifurkation verändert sich das raumzeitliche Verhalten qualitativ nicht, da die homogene Oszillations-Amplitude ebenfalls bei Null beginnend anwächst und somit die Dynamik der homogenen Mode in unmittelbarer HB-Nähe weiterhin durch die nichtlineare Wechselwirkung mit der deutlich größeren Amplitude der ersten inhomogenen Mode bestimmt wird. Formal liegt nun allerdings keine stehende Welle, sondern eine 'räumlich modulierte' Oszillation vor, deren raumzeitliches Verhalten sich erst bei größerem Abstand von der HB deut-

licher von den stehenden Wellen unterscheidet. Aufgrund des Anwachsens der Amplitude der homogenen Oszillation existieren dann zwei Grenzyklen mit größerer Amplitude, die durch die nichtlineare Kinetik miteinander wechselwirken und deren Phasenbeziehungen und Amplituden von der lokalen Dynamik bestimmt werden.

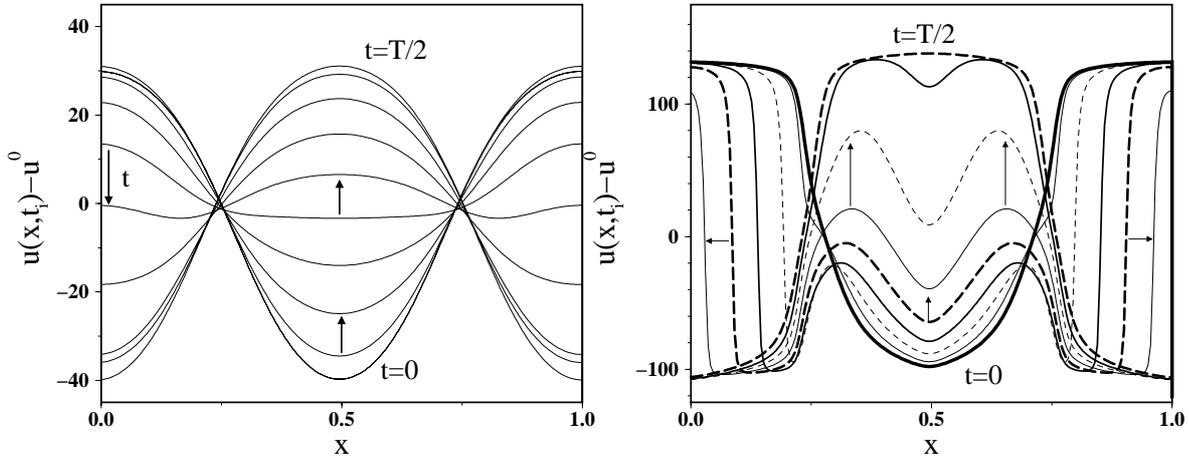


Abb. 3.10: Fast sinoidale stehende Welle bei kleinerem Widerstand ( $E_0 = 201$ ,  $\varrho_{tot} = 40$ ,  $T_{max} = 900$ , links) und moduliertere stehende Welle bei größerem Widerstand (rechts,  $E_0 = 239$ ,  $\varrho_{tot} = 125$ ,  $T_{max} = 2400$ ); der jeweilige Wert des monostabilen Fixpunktes  $u^0$  wurde abgezogen, korrespondierende x-t-Darstellungen in Abb. 3.12, a und Abb. 3.12, b.

Bei der hier betrachteten Ring-Geometrie existiert noch eine weitere Lösungsform, da wegen der periodischen Randbedingungen *zwei* räumliche Moden mit gleichem Dämpfungsverhalten vorliegen

$$u(x, t) = \delta_{u0}(t) + \delta_u^c(t) \cos[2\pi x] + \delta_u^s(t) \sin[2\pi x] \quad (3.9)$$

$$= \delta_{u0}(t) + \delta_{u1}(t) \cos[2\pi(x \Leftrightarrow \varphi(t))]. \quad (3.10)$$

Während bei achsensymmetrischen Anfangsbedingungen wie der Plateau-Störung (Glg. 2.1) nur eine räumliche Mode angeregt wird (mit entsprechend verschobener, aber konstanter Phase  $\varphi_0$ ), bewirkt eine unsymmetrische Störung die Anregung beider Moden. Dadurch entsteht bei räumlicher Instabilität ein Grenzyklus, an dem beide Moden beteiligt sind und die inhomogene Amplitude periodisch zwischen der Kosinus- und der Sinus-Mode oszilliert. Beschreibt man dieses raumzeitliche Verhalten durch eine Phasenvariable  $\varphi(t) \sim \omega t$ , so erkennt man an Glg. 3.10 eine entstehende Rotation, bei der sich mit quasi konstanter Amplitude  $\delta_{u1}$  Potentialmaximum und Potentialminimum in pulsartiger Manier über die Ring-Elektrode bewegen (s. Abb. 3.12, c).

Diese auch als Phasen-Pulse (im Oszillationsgebiet, [18]) oder als 'laufende' Wellen (im Instabilitätsgebiet, [45]) zu bezeichnenden Strukturen unterscheiden sich von den stehenden Wellen oder modulierten Oszillationen durch ihren translatoischen Charakter und entstehen bzw. enden nicht zwingendermaßen an der sw-

Instabilitäts-Grenze. Da die lokale Dynamik außerhalb des Oszillationsgebietes bei größeren Widerständen anregbar ist und die negativ-globale Kopplung die Ausbildung von echten Pulsen unterstützt (s. Kap. 3.1.2), beobachtet man einen fließenden Übergang von laufenden Wellen (im Instabilitätsgebiet) zu echten Pulsen bei anregbarer Dynamik außerhalb des Instabilitätsgebietes.

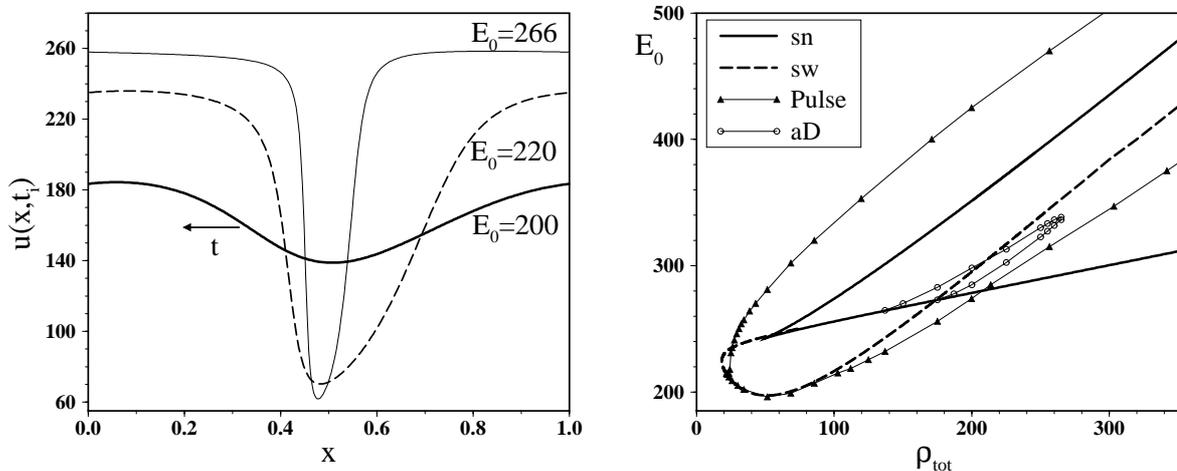


Abb. 3.11: Puls-Formen bei  $\rho_{tot} = 40$  (links); sinusoidal 'Passiv'-Puls im unteren sw-Gebiet ( $E_0 = 200$ ), Phasen-Puls im Oszillationsgebiet mit über-passiver Phase ( $E_0 = 220$ ) und Aktiv-Puls oberhalb des Instabilitätsgebietes ( $E_0 = 266$ ). Die rechte Abb. stellt die Existenzgebiete der Pulslösungen und der alternierenden Domänen ('aD', s. u.) im bistabilen Bereich dar.

Auch bei den Pulsen beeinflusst die Asymmetrie die Puls-Form. Pulse in Nähe der unteren  $E_0$ -Grenze im monostabil-aktiven Bereich sind als Passiv-Pulse zu charakterisieren, wegen des kleinen Konzentrations-Vorfaktors stark gedämpft und bestehen deshalb eher aus der ersten Kosinus- und Sinus-Mode mit kleiner Amplitude (s. Abb. 3.11, li). Auch liegt die Grenze des Existenzgebietes dieser Pulse zwar außerhalb, aber in Nähe der unteren sw-Grenze (s. Abb. 3.11, re); die Abweichung nimmt bei großer Kopplung zu, so daß bei kleinerem Widerstand beide Grenzen fast übereinstimmen. Dies korrespondiert zu dem Existenzgebiet der stationären Domänen im streng bistabilen Fall (s. Kap. 2.4); auch hier wird das Existenzgebiet bei kleinem Widerstand durch das räumliche Instabilitätsgebiet bestimmt. Im Gegensatz dazu besitzen die Phasen-Pulse im Oszillationsgebiet und insbesondere die Aktiv-Pulse im monostabil-passiven Bereich (bei großem  $E_0$ ) eine klassische Pulsform. Das Existenzgebiet der Aktiv-Pulse oberhalb der oberen sw-Grenze wird durch die negative Kopplung stark vergrößert und endet wegen der kleineren effektiven Kopplung im Gegensatz zu den Passiv-Pulsen erst deutlich oberhalb der sw-Grenze.

Beim Phasen-Puls manifestiert sich die negativ-globale Kopplung in einer über-passiven Aufladung der DL; wie in Abb. 3.11, li zu erkennen, liegt  $u(x,t)$  im passiven Bereich (hier bei  $x = 0$ ) oberhalb des externen Potentials  $E_0$ . Zu unterscheiden sind

die Phasen-Pulse von den echten Pulsen durch Variation des potentiostatischen Faktors  $B$ . Da die Phasen-Pulse bei  $B > B_c$  stetig in die homogenen Oszillationen übergehen, beobachtet man hier bei Erhöhung von  $B$  eine *Zunahme* der Puls-geschwindigkeit, da die Phasendifferenz abnimmt; bei  $B = B_c$  verschwindet die Phasendifferenz, und die homogenen Oszillationen entsprechen Phasen-Pulsen mit unendlicher 'Puls-geschwindigkeit'.

Die Puls-lösungen im sw-Gebiet bzw. im Oszillationsgebiet koexistieren im allgemeinen mit den nichttranslatorischen Strukturen. Allerdings bewirkt eine überkritische unsymmetrische Störung der stehenden Wellen bzw. der modulierten Oszillationen durch die Anregung der zweiten Mode immer einen Übergang auf die Puls-lösung; diese stellt demnach generell das stabilere Muster dar. Bei hinreichend großer inhomogener Amplitude der stehenden Welle oberhalb der unteren sw-Grenze beobachtet man einen Übergang auf die Puls-lösung; d. h. die stehenden Wellen werden instabil. Die Transientenzeit bis zum Übergang nimmt mit dem Abstand zur sw-Bifurkation ab, da die inhomogenen Amplituden anwachsen. Somit existieren *asymptotisch* stehende Wellen nur in einem kleinen Parameter-Gebiet, welches bei  $\epsilon = 10^{-4}$  fast überall bereits vor der homogenen Hopf-Bifurkation endet. Dadurch können oberhalb der unteren HB asymptotisch keine modulierten Oszillationen beobachtet werden (s. Abb. 3.15), da die Amplituden der sw bereits vor der HB zu stark angewachsen sind. Bei deutlich größeren Werten von  $\epsilon$  im Bereich der Kodimensions-Punkte (s. Abb. 3.8) sind die sw-Amplituden kleiner, so daß hier neben Pulsen antiphase-Oszillationen auch asymptotisch auftreten können (s. Abb. 3.12, f). Außerhalb der homogenen HB beobachtet man hier auch eine Überlagerung von stehenden Wellen und Pulsen, welches zu einer Rotation der sw führt (s. Abb. 3.12, e); d. h. der Vorfaktor  $\delta_{u1}(t)$  in Glg. 3.10 oszilliert nun ebenfalls.

Abb. 3.12: x-t-Darstellung der Musterbildung bei  $\beta = 0$  ( $A = 0.9$ , im allg.  $\epsilon = 10^{-4}$ , die aktive Phase ist hell und die passive Phase ist dunkel dargestellt):

**a)**: sinoidale stehende Welle bei  $\varrho_{tot} = 40$ ,  $E_0 = 201$

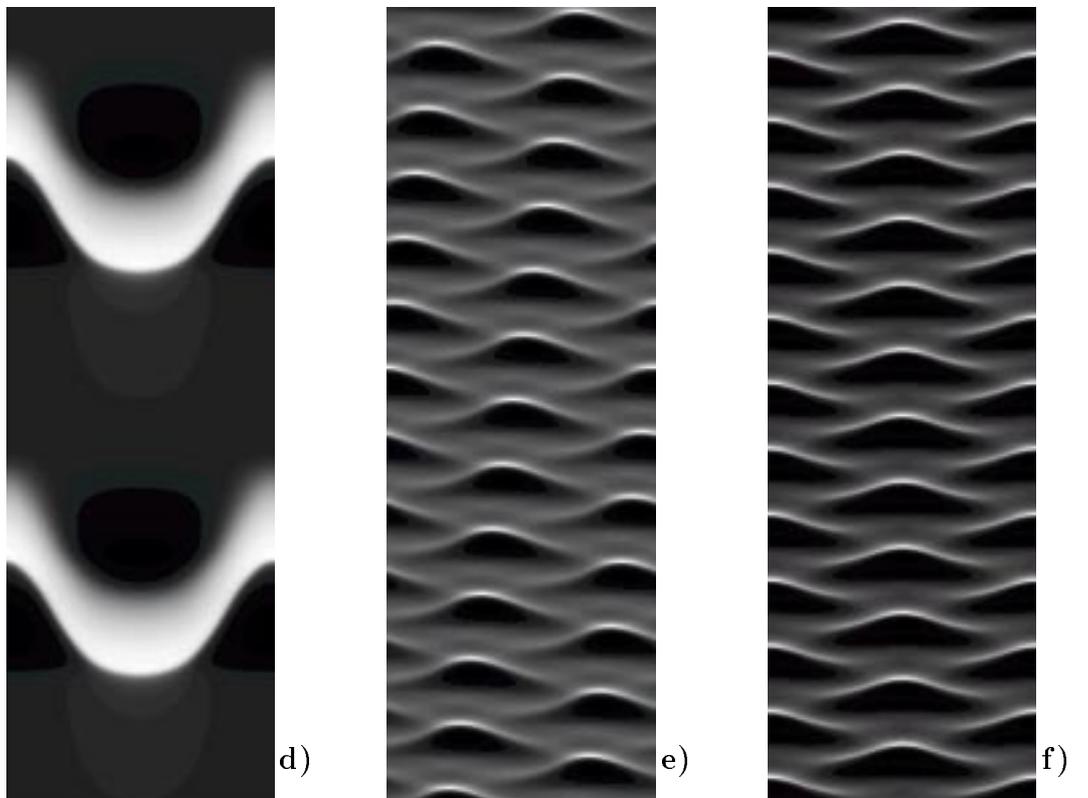
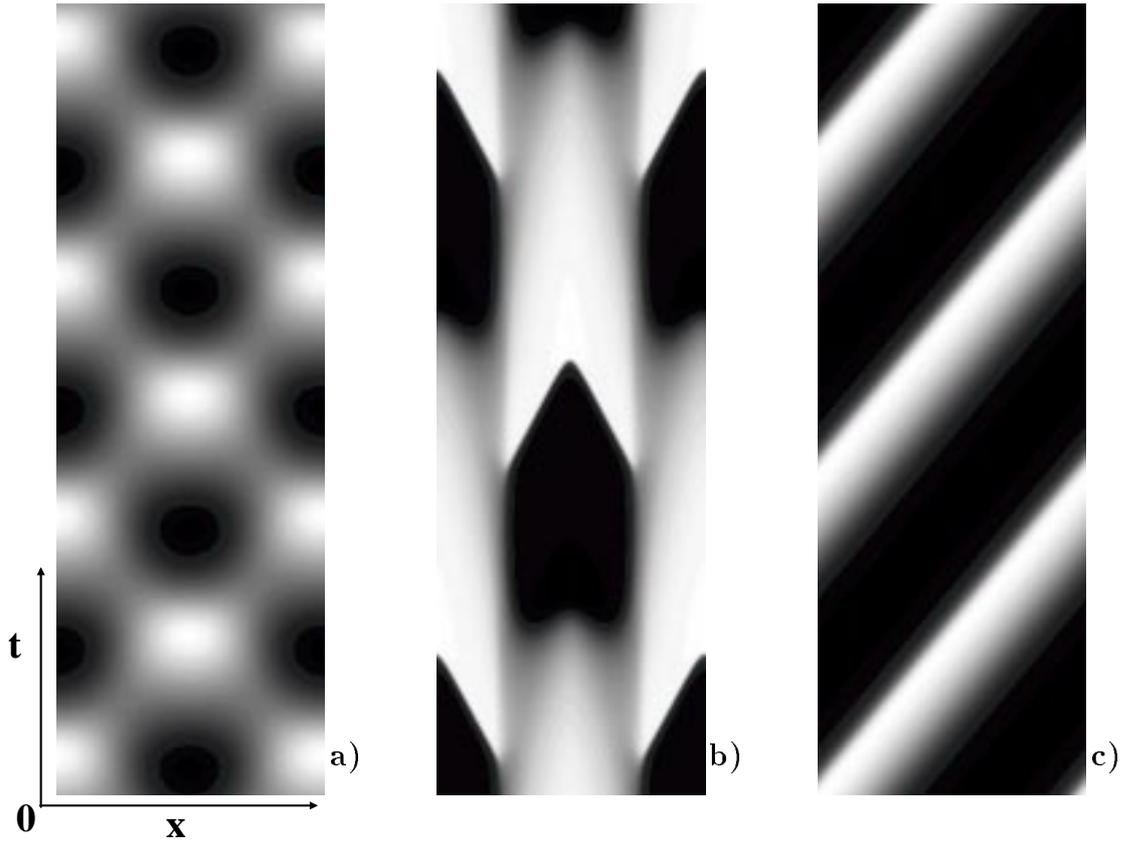
**b)**: schwächer gedämpfte stehende Welle bei  $\varrho_{tot} = 125$ ,  $E_0 = 239$

**c)**: Phasen-Puls bei  $\varrho_{tot} = 40$ ,  $E_0 = 220$

**d)**: Target Pattern bei  $\varrho_{tot} = 40$ ,  $E_0 = 230$

**e)**: rotierende stehende Welle in Nähe des Turing-Hopf-Punktes (s. Abb. 3.8,  $\varrho_{tot} = 43$ ,  $E_0 = 235$ ) vor der homogenen HB bei  $\epsilon = 0.005$

**f)**: Antiphase-Oszillation hinter der HB bei  $\epsilon = 0.004$ ; sonstige Parameter s. e).



Eine zweite, nichttranslatorische Struktur tritt in Koexistenz zu den Pulsen bei großem  $E_0$  in Nähe der oberen HB auf. Da der homogene GZ hier stark relaxationsartig ist, liegt  $u$  in der aktiven (passiven) Phase auf der unteren (oberen)  $u$ -Isokline (s. auch Abb. 1.5 in Kap. 1.2.2), wobei  $c$  als langsam variierender Parameter angesehen werden kann. Wie in Kap. 3.1.2 ausgeführt wurde, entspricht dies quasi einer autonom erfolgenden Variation des Elektrolyt-Widerstandes im bistabilen Fall. Folglich treten auch hier in Nähe der beiden 'sn'-Bifurkationen die autonomen Übergänge (s. Kap. 2.4.2) in leicht modifizierter Form auf.

Während sich die homogene Mode bis zum Ende des 'bistabilen' Gebietes bewegt, wird gleichzeitig zum Ende hin die Amplitude der ersten Mode durch die räumliche Instabilität verstärkt. Befindet man sich in der passiven Phase des GZ, entsteht durch diese phasen-lokalisierte Verstärkung der inhomogenen Amplitude mit  $\delta_u^c(t) < 0, \delta_u^s = 0$  in Glg. 3.9 eine verfrühte Aktivierung bei  $x = 0.5$ , während die Aktivierung bei  $x = 0$  entsprechend erst später eintritt; raumzeitlich wirkt dies so, als ob bei  $x = 0.5$  zwei Aktivierungsfronten emittiert werden, die den Raumbereich bei  $x = 0$  erst nach einer Zeitverzögerung erreichen (s. Abb. 3.12, d). Ist die gesamte Elektrode aktiviert, wird die inhomogene Amplitude auf der unteren Isokline stark gedämpft, und die fast homogene DL-Aufladung nähert sich durch die Edukt-Verarmung der zweiten 'sn'-Bifurkation (bei kleinem 'Widerstand'). Im Gegensatz zu den streng bistabilen Ergebnissen ist die hier auftretende räumliche Instabilität deutlich geringer als beim Aktivierungs-Übergang, da aufgrund der kleineren Konzentration der für die Instabilität verantwortliche Faktor ( $ck'[u] < 0$ ) geringer ist. Deshalb erfolgt die Passivierung fast homogen; der zuerst aktivierte Elektroden-Bereich bei  $x = 0.5$  behält aber einen minimalen Phasenvorsprung. Dies führt wiederum zu einer Verstärkung der inhomogenen Amplitude mit gleichem Vorzeichen am Ende der folgenden passiven Phase, die somit wieder durch zwei Aktivierungs-Fronten bei  $x = 0.5$  beendet wird.

Ähnliche Strukturen sind bereits von A. Zhabotinsky et al. [77] bei der Untersuchung eines RD-Modells mit 3 Variablen gefunden und als 'Target Pattern' (TP) bezeichnet worden; diese Notation soll im folgenden übernommen werden. Die TP unterscheiden sich von den stehenden Wellen auch durch eine Symmetriebrechung; die zuerst aktivierende Elektroden-Hälfte wird im Zeitmittel von einem höheren Strom durchflossen.

Somit treten bei langsamer zweiter Variable bei naher RE drei dominante Muster auf; neben den primär aus der ersten Mode bestehenden stehenden Wellen bei kleinen Werten von  $E_0$  existieren im gesamten Instabilitätsgebiet (und auch außerhalb) die Pulslösungen (s. Abb. 3.13, li). Als Spezialfall der räumlich modulierten Oszillationen treten am oberen Ende die 'Target Pattern' auf, die primär durch die homogene Mode bestimmt werden und bei denen die zwingendermaßen auftretende Inhomogenität nur kurz bei der Aktivierung zum Vorschein kommt.

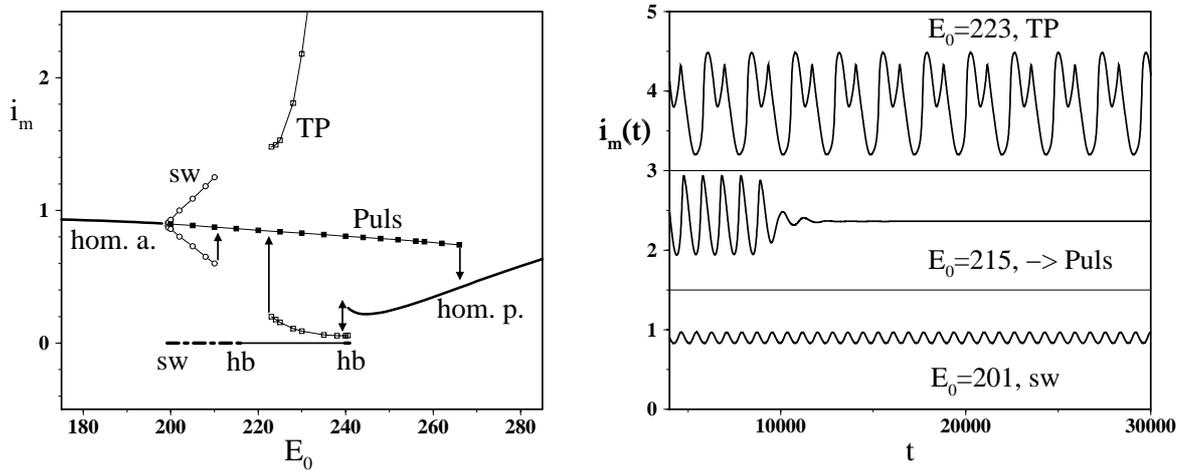


Abb. 3.13: Stromdichten der raumzeitlichen Strukturen bei  $q_{tot} = 40$ ; in den nichtstationären Fällen (sw, TP) sind in der linken Abb. die Maxima und Minima als leere Symbole eingezeichnet. In der rechten Abb. sind die globalen Zeitverläufe bei einem sw, einer transienten räumlichen Oszillation (offset=1.5) und bei einem TP (offset=3) dargestellt.

Die TP koexistieren mit den Pulsen; im Gegensatz zu den TP und den stehenden Wellen sind die Pulse formerhaltend und besitzen deshalb einen konstanten Gesamtstrom. Da die stehenden Wellen bei größeren Werten von  $E_0$  in die Puls-Lösung übergehen (s. auch Abb. 3.15), verkleinert sich das global meßbare Oszillationsgebiet deutlich. Bei großem  $E_0$  entsteht eine Hysterese zwischen den Pulsen und dem homogen-passiven Zustand zusammen mit den TP.

### Strukturen bei kleinem und großem Widerstand

Neben den dominanten Strukturen existieren bei sehr kleinem Widerstand und demnach sehr großer lokaler und negativ-globaler Kopplung zwei weitere Muster (s. Abb. 3.14, li). Zum einen kommt es im Bereich der TP zu einer raumzeitlichen Periodenverdopplung. Der zuerst aktivierte Bereich (bei  $x = 0$ ) wird beim Passivierungs-Übergang aufgrund der erhöhten negativen Kopplung vom verzögerten Bereich (bei  $x = 0.5$ ) in der noch aktiven Phase zusätzlich passiviert; dadurch überholt der zweite Bereich während der passiven Phase auf der oberen u-Isokline den zuerst aktivierten Bereich. Folglich wird die inhomogene Amplitude mit umgekehrtem Vorzeichen bei der Aktivierung verstärkt und die Aktiv-Fronten gehen nun von  $x = 0.5$  aus (s. Abb. 3.16, a). Dieses als 'alternierendes Target Pattern' (aTP) zu bezeichnende raumzeitliche Muster besitzt somit eine verdoppelte Gesamt-Periode, und tritt insbesondere bei hohen Werten von  $E_0$  auf, bei denen die aktive Phase sehr kurz ist. Interessanterweise spielt die Lage der homogenen HB für die TP bzw. aTP keine Rolle; d. h. diese existieren im Bereich der Wellen-Instabilität auch außerhalb des homogenen Oszillationsgebietes.

Bei kleinen Werten von  $E_0$  treten als einzige raumzeitliche Muster Pulse mit unterschiedlich starker Modulation auf (s. Abb. 3.16, b); hierbei scheint es sich um eine Mischform von stehenden Wellen und Pulsen zu handeln, bei der die Kosinus- und die Sinus-Mode in Glg. 3.10 keinen einfachen GZ ausbilden können. Eine mögliche Erklärung liegt in der hier großen lokalen Kopplung, welche frontartige Potential-Verteilungen verhindert und zum Verschwinden der formerhaltenden Pulse führt. Die gleichzeitig ebenfalls große negativ-globale Kopplung verhindert eine komplette Homogenisierung und bewirkt wiederum ein kurzfristiges Anwachsen beider Moden. Da diese modulierten Pulse wie auch die aTP und TP keine räumlich konstante Form besitzen, oszilliert der Gesamtstrom somit bei sehr kleinem Widerstand bzw. sehr kleinen Ring-Elektroden im gesamten Instabilitätsgebiet in komplexer, aber periodischer Weise.

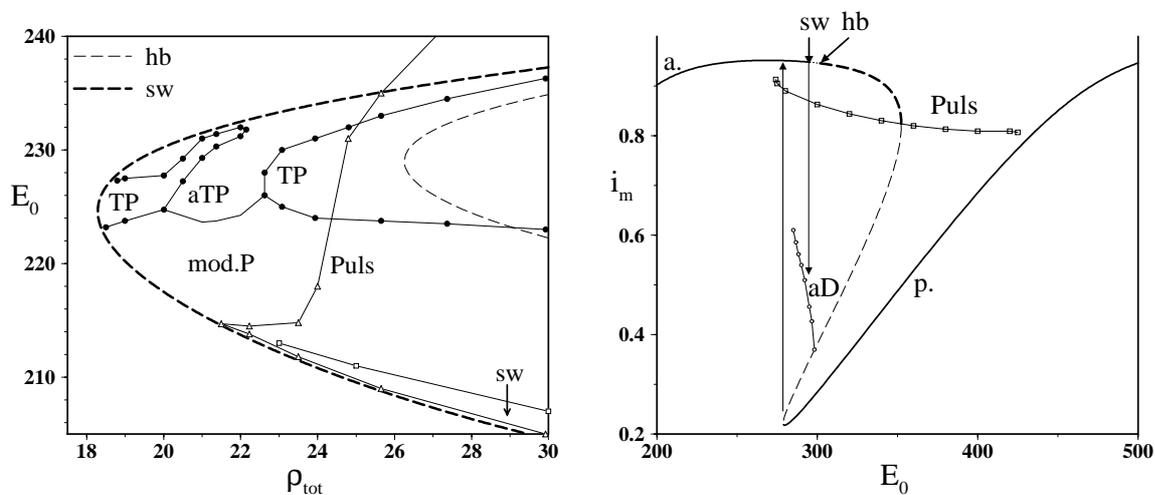


Abb. 3.14: Raumzeitliche Strukturen bei kleinem Widerstand (links); im aTP-Gebiet liegen weitere sehr kleine disjunkte TP-Gebiete, die numerisch nicht aufgelöst wurden. Die rechte Abb. stellt bei  $\rho_{tot} = 200$  im bistabilen Bereich die Migrationsstromdichte der passiv-homogenen (p) und der aktiv-homogenen Lösung (a) dar, die bereits vor der homogenen HB räumlich instabil wird und auf eine alternierende Domaine führt (aD), von der das Strom-Minimum eingezeichnet ist.

Auch im doppelt-metastabilen Bereich bei großem Widerstand beobachtet man anhaltende raumzeitliche Oszillationen. Wie in Abb. 3.14, re angedeutet und in Abb. 3.9 zu sehen, wird der aktive Fixpunkt im bistabilen Bereich ebenfalls unterhalb der homogenen HB (die hier nicht auf einen GZ führt) räumlich instabil; d. h. bei einer langsamen Erhöhung von  $E_0$  bewirkt die negative Kopplung eine räumliche Instabilität des aktiven Fixpunktes, bei der eine beliebig kleine Amplitude der ersten Mode in oszillatorischer Manier zunimmt und es letztlich zur Ausbildung von zwei Passiv-Fronten kommt. Durch diesen mit den autonomen Übergängen im streng bistabilen Fall in sn-Nähe zu vergleichenden Mechanismus (s. Kap. 2.4.2) entstehen asymptotisch zwei unterschiedliche Zustände: in Nähe der Kuspe bewirkt die größere negative Kopplung ein Abbremsen der entstehenden Passiv-Fronten

(s. Abb. 3.16, c); gleichzeitig steigt im passivierten Bereich die Konzentration, so daß es zu einer abrupten Umkehr der Frontausbreitung kommt und der passivierte Bereich nun mit deutlich höherer Geschwindigkeit (aufgrund der größeren Konzentration) wieder aktiviert wird. Durch die negative Kopplung induziert diese Aktivierung auf der gegenüberliegenden Seite der Elektrode (in Abb. 3.16, c bei  $x = 0$  bzw.  $x = 1$ ) die Ausbildung einer Passiv-Phase, die sich ebenfalls durch letztlich anhaltende Passiv-Fronten auf der Elektrode verbreitert; asymptotisch treten somit im bistabilen Bereich anhaltende raumzeitliche Oszillationen auf.

Die relativen Größen der aktiven und passiven Phase hängen von  $E_0$  ab; bei hohen Werten von  $E_0$  nimmt die maximale Breite der passiven Phase zu, und die anhaltenden Oszillationen verschwinden, wenn die gesamte Elektrode passiviert wird und keine Frontlösungen mehr vorliegen. Umgekehrtes gilt bei kleinem  $E_0$ ; da diese 'alternierenden' Domänen auch außerhalb des Instabilitätsgebietes und somit in Koexistenz zur passiven und aktiv-homogenen Lösung auftreten (s. Abb. 3.14, li und Abb. 3.15), verschwinden die Oszillationen, wenn bei zu kleinem  $E_0$  eine aktiv-homogene und stabile Phase vorliegt. Die alternierenden Domänen verschwinden auch, wenn die Passivierungs-Fronten nicht stark genug abgebremst werden; befindet man sich bei zu großen Widerstands-Werten (d. h. kleinere negative Kopplung), tritt lediglich ein räumlich inhomogener Übergang auf den homogenen passiven Fixpunkt auf (s. Abb. 3.16, e).

Eine mechanistisch sehr ähnliche raumzeitliche Oszillation beobachtet man auch bei deutlich größeren Werten von  $\epsilon$ . Die im streng bistabilen Limes  $\epsilon \rightarrow \infty$  auftretenden koexistierenden stationären Domänen (s. Kap. 2.4) werden bei kleinerem  $\epsilon$  instabil. Neben der auf Pulse führenden 'translatorischen' Instabilität erfolgt insbesondere in Equistabilitäts-Nähe der Übergang in oszillatorischer Weise. In RD-Modellen mit 3 Variablen wird dies als 'breathing instability' [18] bezeichnet; bei der in Abb. 3.16, d dargestellten 'atmenden' Domäne führt die zu langsame zweite Variable zu einer Oszillation der beiden Front-Interface-Bereiche um die stationären Positionen, wobei deren Schwankungsamplitude bei Verkleinerung von  $\epsilon$  wächst.

Diese raumzeitliche Modulation wäre insofern bei höherem Widerstand die erste oszillierende Struktur, die man bei den experimentell beobachteten stationären Domänen beim NDR-Oszillator (s. Kap. 2.4, [179]) bei Verringerung der Rotationsfrequenz der AE (d. h. bei Verringerung von  $\epsilon$ ) erwarten würde; bei kleinerem Widerstand außerhalb des Bistabilitätsgebietes sollten zuerst Pulse (nach besagter 'translatorischer' Instabilität) sowie stehende und rotierende Wellen (s. Abb. 3.12, e und Abb. 3.8) zu beobachten sein.

Abb. 3.15 faßt die Gebiete der oszillatorischen Musterbildung bei  $\epsilon = 10^{-4}$  zusammen. Im Grenzgebiet zwischen den Target Pattern, den stehenden Wellen und den alternierenden Domänen (im komplex-bistabilen Gebiet) treten im homogenen Oszillationsgebiet bei großem Widerstand komplexe, aber periodische raumzeitliche Oszillationen auf (s. Abb. 3.16, f), die nicht in einfacher Weise zu verstehen sind. Zwischen dem sw-Gebiet und dem TP-Gebiet liegen asymptotisch ausschließlich Pulse vor (angedeutet in Abb. 3.15 durch  $\rightarrow P$ ); ansonsten koexistieren die Pulslösungen mit konstantem Gesamtstrom (s. Abb. 3.11, re) mit den raumzeitlich oszillierenden Strukturen.

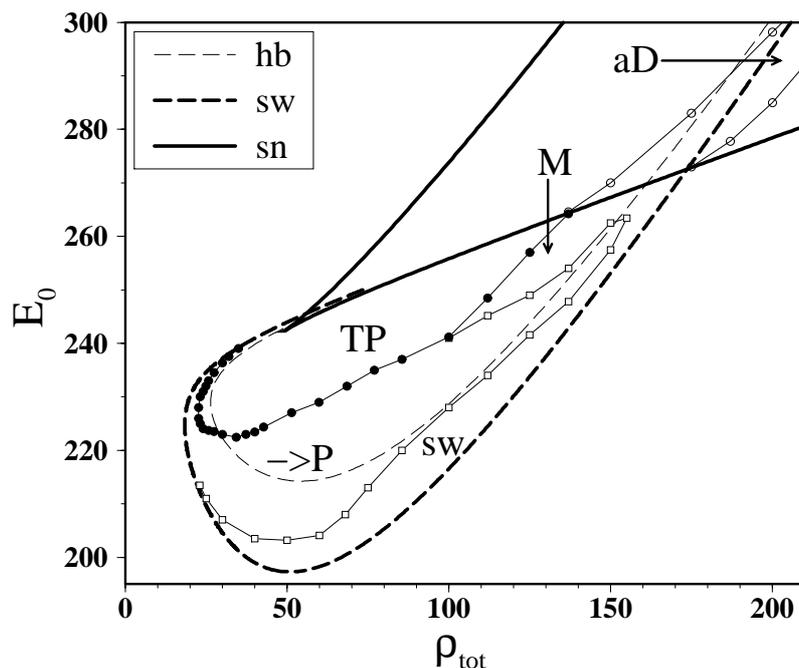
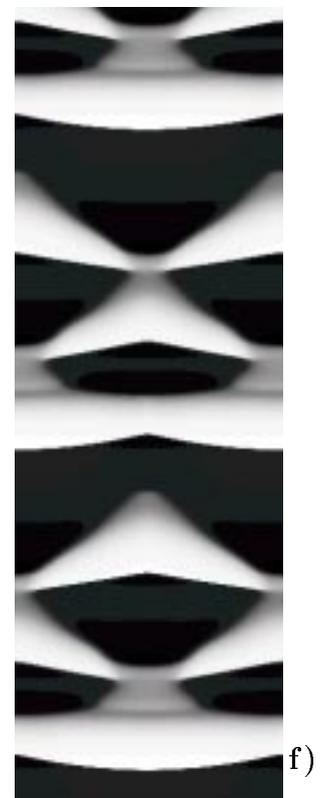
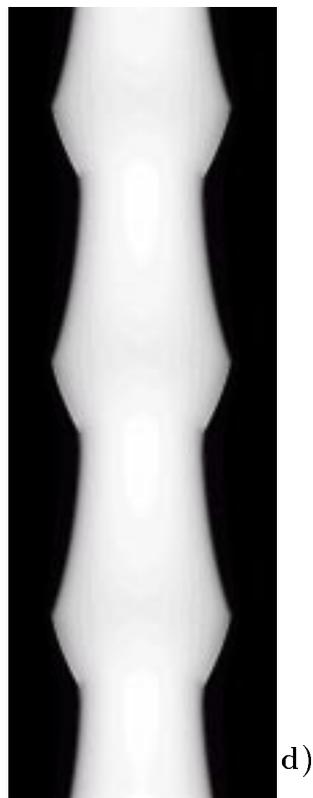
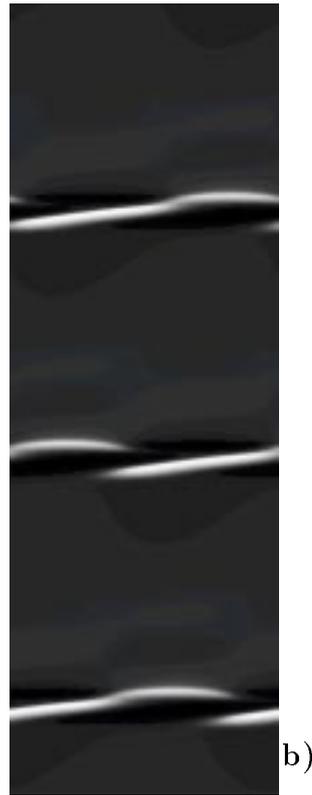
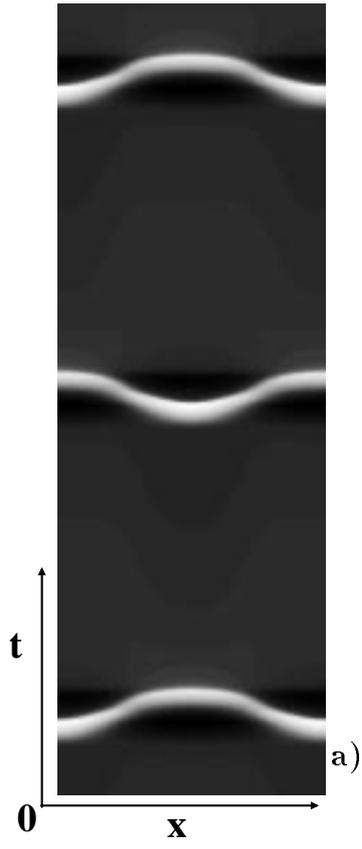


Abb. 3.15: Parametergebiete mit asymptotisch-oszillatorischer Musterbildung bei größerem Widerstand und  $\epsilon = 10^{-4}$ . Zwischen den stehenden Wellen (sw) bei kleinem  $E_0$ , den Target Pattern (TP) bei großem  $E_0$  und den alternierenden Domänen (aD) bei großem Widerstand tritt im mit M bezeichneten Gebiet komplexes raumzeitliches Verhalten auf.

Abb. 3.16: x-t-Darstellung der Musterbildung bei naher RE:

- a): alternierendes Target Pattern (aTP) bei  $\rho_{tot} = 21$ ,  $E_0 = 224$
- b): modulierter Puls bei  $\rho_{tot} = 20$ ,  $E_0 = 222$
- c): alternierende Domäne (aD) bei  $\rho_{tot} = 200$ ,  $E_0 = 290$
- d): atmende Domäne bei  $\epsilon = 0.004$ ,  $\rho_{tot} = 200$ ,  $E_0 = 330$
- e): autonomer Passiv-Übergang bei  $\rho_{tot} = 225$ ,  $E_0 = 320$
- f): komplexe räumliche Oszillationen bei  $\rho_{tot} = 125$ ,  $E_0 = 255$ .



## Vergleiche

Während bis zum Zeitpunkt des Schreibens dieser Zeilen noch keine räumlichen Experimente zur Musterbildung des NDR-Oszillators bei langsamer zweiter Variable und naher RE vorliegen, sind mittlerweile Experimente in zwei anderen elektrochemischen oszillierenden Reaktionen durchgeführt worden.

Bei der Untersuchung der Kobaltauflösung auf einem (leicht deformierten) Ring [177] wurde von R. Otterstedt in Übereinstimmung mit obigen Ausführungen bei einer nahen und symmetrischen Positionierung der RE die Ausbildung von Phasen-Pulsen beobachtet [180]. Wird das externe Potential  $E_0$  erhöht, erahnt man ebenfalls in den Meßdaten die Ausbildung eines TP-Musters. Bei noch höherem Potential tritt eine Puls-Instabilität auf, die bei der Kobaltauflösung auch bei anderen Elektroden-Geometrien und weit entfernter RE beobachtet wurde [175]; die Ursachen für diese Instabilität sind bislang nicht aufgeklärt. Da diese Puls-Instabilität bei theoretischen Untersuchungen zum NDR-Oszillator nicht auftritt, unterscheiden sich in diesem Punkt die experimentellen und theoretischen Ergebnisse; bei der Kobaltauflösung überlagert sich die dem NDR-Oszillator ähnliche Musterbildung bei mittlerem  $E_0$  im Oszillationsgebiet mit der Puls-Instabilität im passiv-anregbaren Bereich. Mißt man bei den Pulsen vor der Instabilität die lokalen Zeitserien, so findet man auch hier im Passiv-Maximum eine DL-Aufladung, die größer als das externe Potential ist [180]; dies kann als experimentelle Bestätigung der negativen Verschiebung in der KF durch eine nahe RE gewertet werden. Nach Rücksprache mit dem Autor wurden zusätzliche Experimente mit externem Widerstand durchgeführt; wie zu erwarten, verschwanden die inhomogenen Strukturen oberhalb eines kritischen Widerstandswertes ( $B > B_c$ ) und homogene Oszillationen traten auf. Somit konnte auch die positiv-globale Verschiebung in der KF durch einen externen Widerstand experimentell bestätigt werden, welches aber aufgrund des streng mathematischen Charakters der theoretischen Ableitung (s. Kap. 2.3.1) nicht überraschen sollte.

Während die Kobalt-Experimente mit den hier dargestellten NDR-Strukturen bei mittlerem  $E_0$  grob übereinstimmen, beobachtete P. Strasser mittlerweile bei der Oxidation von Ameisensäure [183] unter oszillatorischen Bedingungen bei naher RE die Entstehung einer stehenden Welle ([182], s. Abb. 3.17), die nach obigen Ergebnissen bei kleinem  $E_0$  vor der homogenen HB auftreten sollte. Bei diesem Experiment zeigte sich auch ein deutlich nichtsinoidaler Passivierungs-Übergang insbesondere bei der Passivierung der rechten Elektroden-Hälfte in Abb. 3.17, die ähnlich wie in Abb. 3.10, re nicht zuerst in der Mitte, sondern in Nähe der beiden Knotenpunkte passiviert. Auch hier führte die Verwendung eines externen Widerstandes zu homogenen Oszillationen. Bislang kann noch keine mit den theoretischen Ausführungen zu vergleichende experimentelle Bifurkationsstruktur konstruiert werden; entsprechende weiterführende Untersuchungen werden aber zur Zeit vorbereitet.

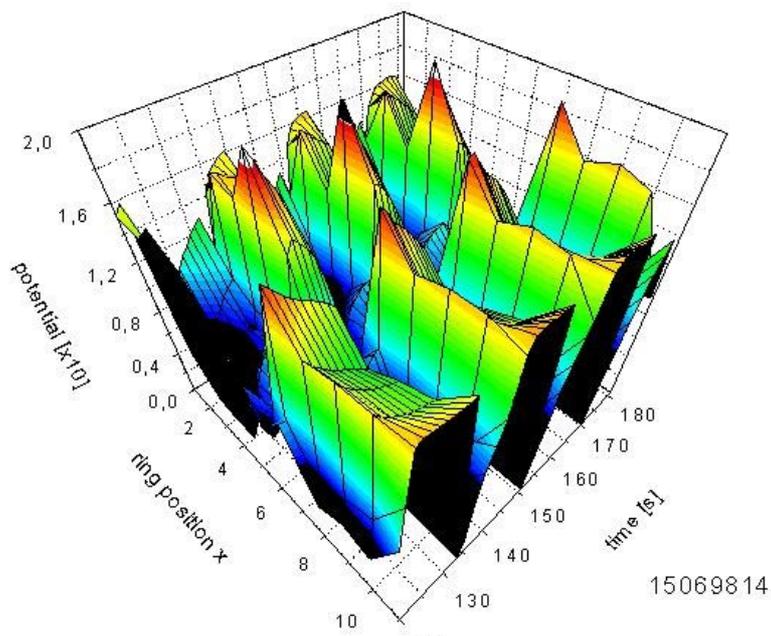


Abb. 3.17: Experimentell beobachtete stehende Welle von P. Strasser/FHI (aus [183]) auf einer Ring-Elektrode bei naher RE; die sehr scharfen Profile entstehen aus der diskreten Datenaufnahme, da das Potential nur an 11 equidistanten Punkten gemessen wurde.

Dabei ist aber zu betonen, daß ein diesbezüglicher Vergleich stillschweigend von der Robustheit der NDR-Ergebnisse ausgeht und reaktionsspezifische Unterschiede vernachlässigt werden, die insbesondere bei komplizierten raumzeitlichen Strukturen zum Vorschein kommen sollten. Allerdings scheinen die primären Muster wie die stehenden Wellen, die Pulse und die TP robust zu sein; in einer in dieser Abhandlung nicht diskutierten Untersuchung zu einem HNDR-Oszillator (s. Kap. 3.2) auf dem Ring bei potentiostatischer Versuchsführung und naher RE treten bei kleinerem Widerstand in gleicher  $E_0$ -Abfolge ebenfalls die stehenden Wellen, Pulse und TP auf. Insbesondere das in Abb. 3.8 dargestellte lineare Bifurkationsdiagramm ist naturgemäß sehr robust, da bei der Berechnung mathematisch lediglich von der Existenz eines elektrochemischen Oszillators ausgegangen wird und es demnach bei naher RE zwingendermaßen zu einer sw-Instabilität vor der homogenen HB kommen muß.

Die elektrochemische Musterbildung bei oszillatorischer Dynamik und naher RE kann analog zu den Betrachtungen bei streng bistabiler Dynamik (s. Kap. 2.5) wiederum in zweierlei Form mit der Musterbildung bei Gasphasenreaktionen verglichen werden. Zum einen wurde bei fixierter mittlerer Temperatur bei der Propylen-Oxidation von G. Philippou et al. ([92], [97]) auf einem Draht ein Hochtemperatur-Bereich beobachtet, der während des Experiments in pulsartiger Manier auf dem Draht hin- und herwanderte. Dieser durch die negativ-globale

Kopplung entstehende Phasen-Puls konnte in einem Modell reproduziert werden (U. Middy et al. [93]); bei diesen theoretischen Untersuchungen wurde auch eine Reihe von anderen Strukturen wie stationäre und atmende Domänen sowie Antiphasen-Oszillationen beobachtet.

Zum anderen bestehen Ähnlichkeiten zu oszillatorischen Reaktionen, bei denen die Gasphase als globale und negative Rückkopplung auftritt; im Gegensatz zur elektrochemischen Musterbildung bei naher RE läuft diese Rückkopplung aber nicht unendlich schnell ab, so daß hier zusätzliche Freiheitsgrade vorliegen. Experimentell wurde bei der Wasserstoff-Oxidation auf einem Nickel-Ring die Ausbildung eines Hochtemperatur-Pulses beobachtet (S. Lane et al. [94]), welches von den Autoren durch die negativ-globale Rückkopplung der Gasphase erklärt wurde; bei zunehmender räumlicher Inhomogenität des Ringes während der Experimente konnte auch eine alternierende Domäne beobachtet werden [95]. In einem vereinfachten Zwei-Variablen-Modell mit global/lokaler Kopplung und periodischen Randbedingungen (U. Middy et al. [96]) traten neben stationären und atmenden Domänen, normalen und modulierten Pulsen auch Target Patterns (hier als 'Quellenpunkte', 'source points' bezeichnet) und komplexere Muster auf.

Auch bei oszillatorischen Reaktionen auf Einkristallen im UHV ([27], [28]) spielt die Gasphase als synchronisierende oder desynchronisierende globale Kopplung eine wichtige Rolle. Zum einen liegt hier im Vergleich zur Elektrochemie eine durch die Adsorbat-Diffusion entstehende wesentlich kleinere und lokale räumliche Kopplung vor, so daß das Auftreten von globalen Oszillationen z. B. in der Umsatzrate von der Synchronisation aller lokal oszillierenden Oberflächenbereiche durch die Gasphase abhängt (s. z. B. [60]). Zum anderen wurde bei der CO-Oxidation auf Pt(110) eine stehende Welle [37] beobachtet; beides motivierte eine Reihe von theoretischen Untersuchungen zur Auswirkung von globaler Kopplung auf die Musterbildung bei RD-Systemen. Bei einer Untersuchung der CGL-Glg. mit globaler Kopplung (F. Mertens et al. [88], [87]) führte bei BF-stabilem Grenzyklus eine positiv-globale Rückkopplung zur Unterdrückung von Phasenwellen, die von Defekten ('Pacemaker') ausgehen; bei negativ-globaler Kopplung traten wie im elektrochemischen Fall modulierte Oszillationen mit maximaler Wellenlänge ( $n = 1$ ) auf. Auch das Auftreten von zellulären Strukturen bei der CO-Oxidation [75] könnte auf die Gasphasen-Kopplung zurückzuführen sein, da diese Muster ebenfalls bei einer zweidimensionalen Untersuchung zur global/lokalen CGL-Glg. gefunden wurden [76]. Räumlich inhomogene Oszillationen ergaben sich auch bei Modellen mit adiabatischer Gasphase [85] und bei Berücksichtigung des CO-Partialdruckes ([86], [64]); mittlerweile liegen aber auch theoretische Betrachtungen vor, welche die experimentell beobachteten stehenden Wellen durch Bildung von 'subsurface'-Sauerstoff und somit durch eine dritte, lokale Variable erklären (S. Krömker [78], [79]).

### 3.2 Musterbildung eines HNDR-Oszillators

Als zweites Beispiel eines elektrochemischen Oszillators wird im folgenden auf die bereits in der Einleitung (Kap. 1.2.2) andiskutierte Nickelauflösung eingegangen. Diese Untersuchung wurde durch zwei Aspekte motiviert; zum einen gilt das von D. Haim et al. entwickelte ODE-Modell [128] für die lokale Dynamik als typisches Beispiel eines HNDR-Oszillators, dessen räumliche Musterbildung generell von Interesse ist. Zum anderen entstand die Motivation dieser Untersuchung durch den 1988 in *Nature* veröffentlichten experimentellen Befund von modulierten, d.h. räumlich inhomogenen Oszillationen [152] bei der Nickelauflösung.

Diese häufig zitierten und bekannten Experimente wurden später von der gleichen Gruppe auch numerisch modelliert [154], wobei als Instabilitäts-Mechanismus der galvanostatische Kontrollmodus angegeben wurde, der nach Ansicht der Autoren eine *negative* Kopplung darstellt. Aufgrund dieser scheinbar einfachen Erklärung zusammen mit dem interessanten experimentellen Beobachtungen setzte sich in der Folgezeit auch in anderen Arbeitsgruppen der Eindruck fest, daß bei galvanostatischer VF bzw. bei externem Widerstand die räumliche Kopplung negativ sei und deshalb inhomogene Potentialstrukturen auftreten. Dies mag auf den ersten Blick plausibel klingen, da lokale Oszillationen mit variierender Stromdichte  $i_{mig}(x, t)$  die Bedingung einer konstanten Gesamtstromdichte  $\langle i_{mig}(x, t) \rangle = i_m$  nur durch antiphasisches Verhalten erfüllen können. Durch die Entkopplung von lokaler Dynamik (s. Glg. 1.26) und Kopplungsfunktion wird jedoch klar

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow c i_r(u) + i_m + \kappa \int_0^1 H_{gal}(x, x') (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \\ \partial_t c(x, t) &= \epsilon \left( \Leftrightarrow c g_1(u) + (1 \Leftrightarrow c) g_2(u) \right), \end{aligned}$$

daß der galvanostatisch-lokale Oszillator bei konstanter Stromdichte  $i_m$  oszilliert und somit obige Argumentation in die Irre führt; bei homogener Doppelschicht-Aufladung  $u(x, t) = u(t)$  verschwindet das Kopplungsintegral und räumlich homogene Oszillationen liegen vor. Des weiteren wurde in Kap. 2.3.1 bereits dargestellt und bewiesen, daß sich die galvanostatische KF von der asymptotisch-potentiostatischen KF  $H_0$  durch den additiven (und positiven) Term  $h$  unterscheidet ( $H_{gal} = H_0 + h$ ) und somit der galvanostatische Kontrollmodus eine Erhöhung des positiv-globalen Kopplungsanteils bewirkt. Folglich müssen die erwähnten Experimente zur Nickelauflösung [152] anders erklärt werden.

## Lokale Dynamik und Benjamin-Feir-Instabilität

Abb. 3.18, li stellt das lokale Bifurkationsdiagramm bei galvanostatischer VF als Funktion der Stromdichte  $i_m$  und  $\epsilon$  als Zeitkonstante der Oxid-Dynamik dar; das Oszillationsgebiet wird bei kleiner Stromdichte  $i_m$  wie auch bei schneller zweiter Variable  $\epsilon \rightarrow \infty$  durch eine Hopf-Bifurkation begrenzt. Bei großen Stromdichten oberhalb der unteren sn-Bifurkation koexistiert der Grenzzyklus mit dem passiv-stabilen Fixpunkt und dem instabilen Sattelpunkt; bei einer Reduktion von  $\epsilon$  vergrößert sich der Grenzzyklus (s. Abb. 3.18, re) und dieser kollidiert an der Sattel-Schlaufen-Bifurkation (saddle-loop, 'sl') mit der stabilen Mannigfaltigkeit des Sattelpunktes; die Periode der Oszillation divergiert bei Annäherung an die sl-Bifurkation.

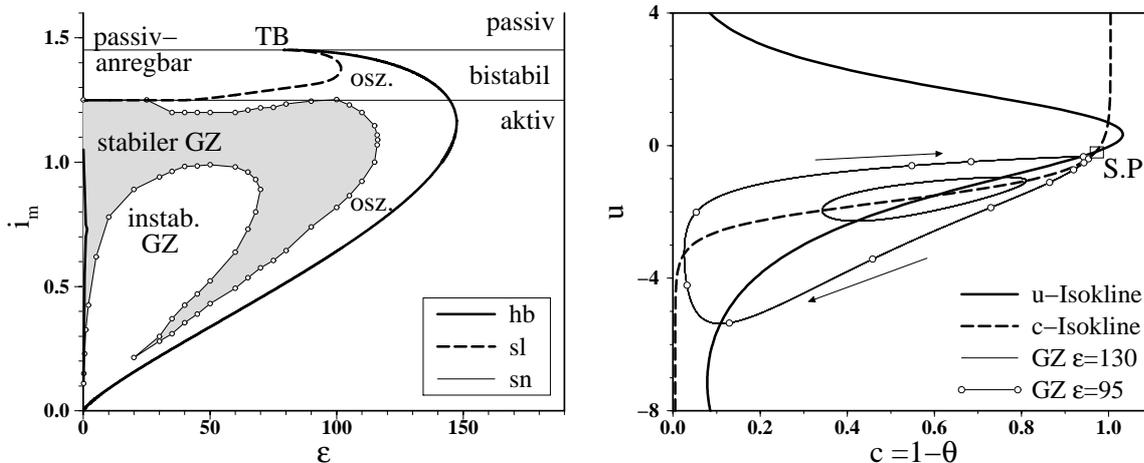


Abb. 3.18: Galvanostatisches Bifurkationsdiagramm (links, man vergleiche mit Abb. 1.6); die Hopf-Bifurkation (HB, hb) endet zusammen mit der sl-Bifurkation an dem Takens-Bogdanov-Punkt (TB), der auf der oberen sn-Bifurkation liegt. Die sl-Bifurkation nähert sich im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  der unteren sn-Bifurkation und endet hier bei  $\epsilon = 0.012$  an einem zweiten TB-Punkt (nicht eingezeichnet); die dort entstehende HB führt bei negativen Werten von  $\epsilon$  auf die untere HB. Im grauen Bereich des Oszillationsgebietes ist der Oszillator BF-stabil, sonst instabil. Die rechte Abb. stellt bei  $i_m = 1.3$  die Isoklinien zusammen mit zwei lokalen Grenzzyklen in HB-Nähe ( $\epsilon = 130$ ) bzw. in sl-Nähe ( $\epsilon = 95$ ) dar; der Sattelpunkt ist durch S.P. gekennzeichnet.

Einen deutlichen Unterschied zum NDR-Oszillator bemerkt man bei der räumlichen Floquet-Analyse der lokalen Dynamik. Wie in Abb. 3.18, li eingezeichnet, liegt in großen Parameterbereichen eine BF-Instabilität des Grenzzyklus vor; d.h. bei beliebig kleiner, aber positiver Dämpfungsdifferenz werden die räumlichen Abweichungen vom homogenen Grenzzyklus verstärkt (s. Abb. 3.19). Folglich erwartet man auch bei positiver Kopplung das Auftreten von räumlich modulierten Oszillationen, falls die (kopplungsabhängige) Dämpfungsdifferenz  $d$  kleiner als die durch die lokale Dynamik bestimmte Nullstelle  $d_{crit}$  der Floquet-Kurve ist. Die Oszillatoren in Nähe der HB sind durchgehend instabil. Auch in Nähe der sl-Bifurkation tritt die räumliche

Instabilität auf, wobei sich das Instabilitätsgebiet bei Verringerung von  $\epsilon$  verkleinert und im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  verschwindet. Somit ist der Grenzzyklus bei kleinen  $\epsilon$ -Werten nur in Nähe der unteren HB, bei mittleren Werten (z. B.  $\epsilon = 50, 75$ ) auch in Nähe der sl-Bifurkation und bei schneller zweiter Variable (z. B.  $\epsilon = 120$ ) im gesamten  $i_m$ -Bereich BF-instabil.

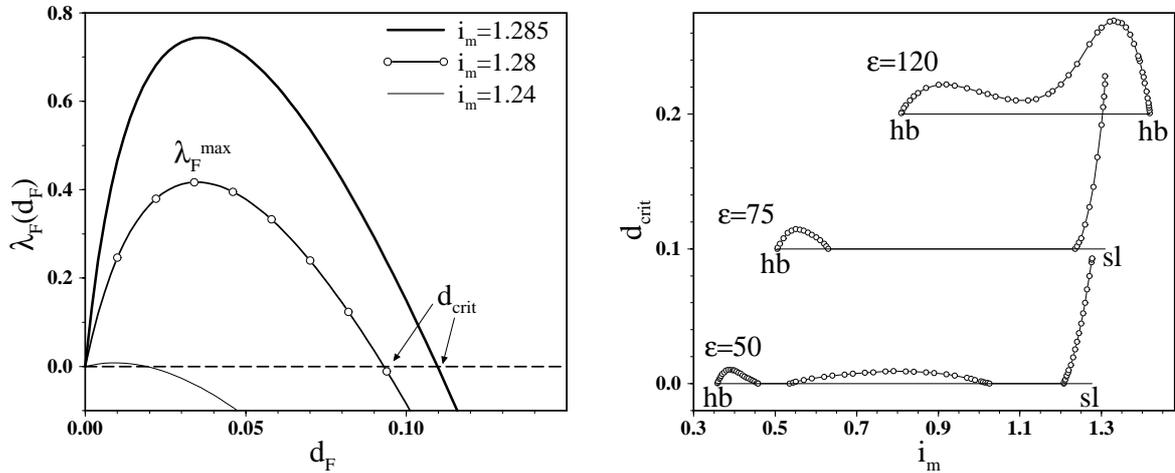


Abb. 3.19: Floquet-Kurven in sl-Nähe bei  $\epsilon = 75$  (links). Die rechte Abb. stellt die Lage der Nullstellen  $d_{crit}$  als Funktion von  $i_m$  bei drei Werten von  $\epsilon$  dar (offset=0.1 bzw. offset=0.2).

Auffällig sind die quantitativen Unterschiede zwischen den kritischen Dämpfungswerten  $d_{crit}(i_m)$  in Hopf- und sl-Bifurkations-Nähe (s. Abb. 3.19, re); bei Annäherung an die sl-Bifurkation steigt  $d_{crit}$  monoton an und liegt direkt an der Bifurkation bei deutlich größeren Werten als im Instabilitätsgebiet in Nähe der HB. Die an der sl-Bifurkation auftretenden großen Werte von  $d_{crit}$  sind durch die Annäherung der Trajektorie an den Sattelpunkt zu verstehen, bei dem kleine Abweichungen durch die instabile Mannigfaltigkeit verstärkt werden: eine etwas aktivere Trajektorie in der passiven Phase wird durch die instabile Mannigfaltigkeit schneller aus dem Bereich des Sattelpunktes und in die aktive Phase transportiert, während eine leicht passivere Trajektorie näher an der stabilen Mannigfaltigkeit liegt und somit länger hier verbleibt; folglich wird eine Phasendifferenz bzw. eine räumliche Modulation verstärkt. Im Gegensatz dazu sind die kritischen Dämpfungswerte an der HB deutlich kleiner; also treten bei fixierter räumlicher Kopplung modulierte Oszillationen eher in Nähe der sl-Bifurkation auf.

Des weiteren korreliert die Lage der Nullstelle grob mit dem Maximum der Floquet-Kurve; d. h. eine inhomogene Abweichung im Bereich der sl-Bifurkation wird deutlich schneller verstärkt als in Nähe der HB. So erhält man beispielsweise bei  $\epsilon = 50$  und  $i_m = 1.25$  eine maximale Verstärkung von  $\lambda_F^{\max} = 0.3$  und somit eine Verdopplung der inhomogenen Amplitude nach 2.3 Oszillationsperioden (s. Glg. 3.4), während im Hopf-Bereich bei  $i_m = 0.38$  mit  $\lambda_F^{\max} = 0.006$  eine Verdopplung erst nach mindestens 120 Oszillationsperioden zu beobachten ist.

## 2D-NoFlux-Geometrie und potentiostatische Modifikationen

Als Elektrolyt-Geometrie wurde in der von D. Haim [154] durchgeführten Modellierung das in der Einleitung dargestellte 2D-Modell mit No-Flux-Randbedingungen (Abb. 1.7) verwendet, da im Experiment zwei parallel gespannte Nickeldrähte im Abstand  $w$  als AE und GE vorlagen. Die Drähte der Länge  $L$  waren an den Rändern bei  $\tilde{x} = 0$  und  $\tilde{x} = L$  direkt an zwei senkrechten Isolatorebenen eingespannt, welches durch die No-Flux-Bedingungen  $\partial\Phi/\partial x = 0$  für  $x = 0, L$  und  $\tilde{z} \in [0, w]$  berücksichtigt wurde. Verwendet man eine Raumskalierung auf die Länge der Drähte  $x = \tilde{x}/L$  und definiert als Geometrieparameter  $\gamma := w/L$ , so erhält man durch unendliche Aufsummation der Fourier-Moden (s. Kap. 6.1) für die Migrationsstromdichte bei asymptotisch-potentiostatischer Versuchsführung

$$\begin{aligned} i_{mig}(x, t) &= \kappa h (E_0 \Leftrightarrow u) + \kappa \int_0^1 H_{0\gamma}(x, x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' , \quad \kappa = \frac{\sigma}{L}, \quad h = \frac{1}{\gamma} \\ &= \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} + \kappa \int_0^1 H_{0\gamma}(x, x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' , \quad \varrho_{ele} = \frac{1}{\kappa\gamma} = \frac{w}{\sigma}, \end{aligned}$$

wobei die KF  $H_{0\gamma}(x, x')$  von  $\gamma$  und damit vom Abstand der GE abhängt. Wie bereits in Kap. 1.4 ausgeführt wurde, führt eine nahe und planare GE zu einer Lokalisierung der KF (s. Abb. 3.20, li und Abb. 1.8), und im Limes  $w \rightarrow 0$  bzw.  $\gamma \rightarrow 0$  liegt eine diffusive Kopplung mit

$$\gamma \rightarrow 0 : \quad i_{mig}(x, t) = \kappa h (E_0 \Leftrightarrow u) + \kappa \frac{\gamma}{3} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \kappa h (E_0 \Leftrightarrow u) + \frac{\sigma w}{3} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

vor. Auch die Dämpfungsdifferenz  $d$  zwischen erster inhomogener und homogener Mode hängt von  $\gamma$  ab; nach Glg. 6.6 erhält man bei dieser Geometrie

$$d = \kappa \left( \pi \coth[\pi \gamma] \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} \right) = \kappa (\pi \coth[\pi \gamma] \Leftrightarrow h).$$

Die potentiostatischen Modifikationen folgen aus dem in Kap. 2.3 entwickelten Formalismus. Eine nahe RE bewirkt bei dieser Geometrie grundsätzlich eine asymmetrische Rückkopplung (s. Kap. 2.6), weil keine RE-Position mit gleichem Abstand zu allen Oberflächenpunkten existiert. Die Modifikation durch einen externen Widerstand wird wiederum mit

$$F_{AE} = L , \quad \varrho_g := R_g F_{AE} , \quad B = \kappa \varrho_g > 0$$

beschrieben, welches zu einer Vergrößerung des Gesamt-Widerstandes, des global-positiven Anteils in der KF und der Dämpfungsdifferenz führt

$$i_{mig}(x, t) = \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele} + \varrho_g} + \kappa \int_0^1 \left( H_{0\gamma}(x, x') + \frac{h^2 B}{1 + h B} \right) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'$$

$$d = \kappa \left( \pi \coth[\pi \gamma] \Leftrightarrow h + \frac{h^2 B}{1 + h B} \right). \quad (3.11)$$

Der galvanostatische Kontrollmodus ergibt sich ebenfalls im Limes  $\varrho_g \rightarrow \infty$  (d. h.  $B \rightarrow \infty$ ) und  $E_0 = i_m \varrho_g$

$$\begin{aligned} B \rightarrow \infty &\Leftrightarrow \frac{h^2 B}{1 + h B} \rightarrow h \Rightarrow d = \kappa \pi \coth[\pi \gamma] \\ \Rightarrow i_{mig}(x, t) &= i_m + \kappa \int_0^1 \left( H_{0\gamma}(x, x') + h \right) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx'. \end{aligned} \quad (3.12)$$

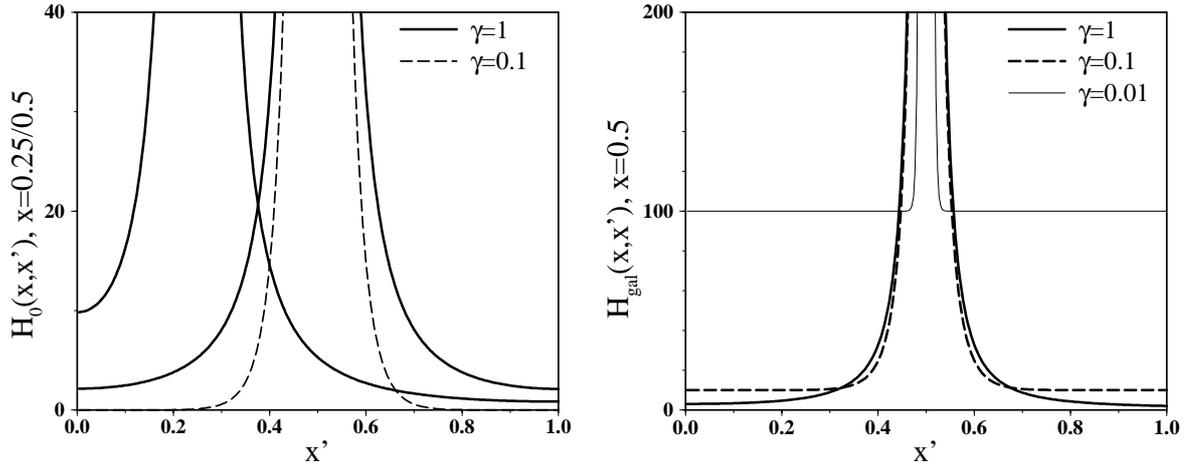


Abb. 3.20: Potential-KF  $H_{0\gamma}(x, x')$  bei  $\gamma = w/L = 1$  für zwei Punkte ( $x=0.25/0.5$ ); für  $x = 0.5$  ist ebenfalls die lokalisierte KF bei  $\gamma = 0.1$  eingezeichnet (links). Die rechte Abb. stellt die galvanostatische KF  $H_{gal}(x, x') = H_{0\gamma}(x, x') + h = H_{0\gamma}(x, x') + 1/\gamma$  bei  $x = 0.5$  dar; bei einer Verringerung von  $\gamma$  lokalisiert der Potential-Kopplungsanteil, gleichzeitig erhöht sich die globale Kopplung.

Die Überlagerung von Potential-Kopplung und potentiostatisch bedingter positiv-globaler Kopplung führt bei kleinem Abstand der GE zu einer Vereinfachung der Gesamt-Kopplungsfunktion; da die Potential-Kopplung im Limes  $\gamma \rightarrow 0$  in eine lokale Kopplung übergeht (s. o.), liegt in diesem Grenzfall und  $B > 0$  die in Kap. 2.1 behandelte global/lokale Kopplung vor

$$\begin{aligned} \gamma \rightarrow 0 : \quad i_{mig}(x, t) &= \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele} + \varrho_g} + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) \\ D_L &= \frac{\sigma w}{3}, \quad D_g = \kappa \frac{h^2 B}{1 + h B}, \end{aligned}$$

und bei galvanostatischer Versuchsführung ergibt sich mit  $B \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} i_{mig}(x, t) &= i_m + \frac{\sigma w}{3} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \kappa h (\langle u \rangle \Leftrightarrow u), \quad \kappa(h) = \frac{\sigma}{L} \left( \frac{1}{\gamma} \right) = \frac{\sigma}{L} \frac{L}{w} = \frac{\sigma}{w} \\ \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} &= \Leftrightarrow i_r(u) + i_m + \frac{\sigma w}{3} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\sigma}{w} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u). \end{aligned}$$

Folglich existiert auch eine elektrochemische Realisierung der global/lokalen Kopplung, bei der im Limes  $w \rightarrow 0$  eine verschwindend kleine diffusive Kopplung  $D_L = \sigma w/3 \rightarrow 0$  und eine divergierende globale Kopplung  $D_g = \sigma/w \rightarrow \infty$  vorliegt (s. Abb. 3.20, re) und bei der somit alle für  $D_L \rightarrow 0$  dargestellten analytischen Resultate zur Frontbeschleunigung (s. Kap. 2.1) auch quantitativ richtig werden. Allerdings ist anzumerken, daß die Modellierung zweier paralleler Drähte im dreidimensionalen Elektrolyten durch die 2D-Geometrie einen deutlichen Näherungscharakter besitzt, da beispielsweise der Durchmesser des Drahtes eine ähnliche Rolle spielt wie die Breite der Ring-Elektrode ( $1 \Leftrightarrow A$ ) und somit in quantitativer Form sowohl die lokale Dynamik wie auch die generelle Höhe der KF bestimmt. Demnach sollte die 2D-Geometrie die Potentialverteilungen in diesem Experiment zwar qualitativ richtig, sicher aber nicht quantitativ exakt beschreiben. Werden indes Experimente mit zwei parallelen Elektroden-Ebenen im Abstand  $w$  durchgeführt, ist in diesem Fall näherungsfrei im Limes  $w \rightarrow 0$  die räumliche Kopplung für die dann zweidimensionale Doppelschichtaufladung  $u(x, y, t)$  durch obige global/lokale Kopplung gegeben.

## Räumliche Musterbildung

Beschränkt man sich in dieser Darstellung auf die primäre Musterbildung bei mittleren  $\epsilon$ -Werten und fixiert  $\epsilon$  bei galvanostatischer Versuchsführung auf den in [154] angegebenen Wert von  $\epsilon = 50$ , beobachtet man erwartungsgemäß das Auftreten von inhomogenen raumzeitlichen Oszillationen (s. Abb. 3.22, a-e) in den BF-instabilen Parametergebieten (s. Abb. 3.19, re). Falls hier die Bedingung  $d(\kappa, \gamma) < d_{crit}(i_m)$  erfüllt ist, liegt die Dämpfungsdifferenz  $d$  zwischen erster und homogener Mode (Glg. 3.12) links von der Nullstelle  $d_{crit}$  (s. Abb. 3.19, re), und die Amplitude der ersten Mode  $\delta_1(t) \cos[\pi x]$  wird folglich verstärkt. Asymptotisch bildet sich eine feste Phasen- und Amplituden-Beziehung zwischen den beiden Moden heraus, bei der die homogene Oszillationsdynamik von der kleinamplitudigen Dynamik der ersten Mode überlagert wird. Da die so auftretenden modulierten Oszillationen grob mit den experimentell beobachteten Strukturen ([152], [153]) übereinstimmen, stellt die BF-Instabilität des HNDR-Oszillators eine recht plausible Erklärung der experimentiellen Befunde dar.

Bei den von der gleichen Arbeitsgruppe angestellten numerischen Untersuchungen [154] traten ebenfalls ähnliche modulierte Oszillationen auf. Allerdings wurde anscheinend bei der numerischen Implementierung die Zeitdynamik der inhomogenen Moden nicht berücksichtigt; diese wurden also de facto adiabatisch behandelt. Für das generelle Auftreten der Modulation ist die Vernachlässigung dieser Freiheitsgrade aber ohne Belang; die homogene Oszillation bleibt weiterhin instabil, und die erste Mode nimmt nun instantan einen durch die homogene Mode

bestimmten Wert ein. Allerdings unterscheiden sich Phasenbeziehung, Amplitude und insbesondere naturgemäß die transiente Dynamik der inhomogenen Moden von der raumzeitlichen Dynamik bei korrekter Implementierung; man stelle sich eine mechanische erzwungene Schwingung vor, bei der die Masse und damit die zweite Zeitableitung vernachlässigt wird. Somit dürften die in [154] veröffentlichten modulierten Oszillationen ebenfalls durch die BF-Instabilität des Oszillators entstanden sein und ähneln trotz fehlerhafter numerischer Behandlung grob den experimentellen Beobachtungen.

Die Erklärung der Strukturen (durch den galvanostatischen Kontrollmodus) ist indes inkorrekt; im Gegenteil spielt die genaue Form der durchgehend positiven Kopplungsfunktion beim Auftreten dieser oszillatorischen Instabilität keine wesentliche Rolle, solange die Instabilitätsbedingung  $d < d_{crit}$  erfüllt ist. Folglich beobachtet man auch bei rein diffusiver Kopplung modulierte Oszillationen, wenn in diesem Fall die Bedingung  $d = \pi^2 \tilde{D}_L / L^2 < d_{crit}$  bei großen Systemlängen oder kleiner Diffusionskonstante erfüllt ist. Auch zeigten sich bei einem durchgeführten Vergleich der Musterbildung bei lokaler Kopplung und bei galvanostatischer KF keine gravierenden Unterschiede; d. h. bis auf die elektrochemisch bestimmte lokale Dynamik sind die wesentlichen Aspekte der oszillatorischen Musterbildung mit der bei RD-Modellen mit BF-instabilem Oszillator (z. B. [66]) zu vergleichen.

Bei den modulierten Oszillationen lassen sich in Theorie und Experiment einige interessante Aspekte beobachten. Während im Bereich der HB die homogene Mode und die erste Mode mit kleiner Amplitude sinoidal oszillieren (s. Abb. 3.22, a, b und Abb. 3.21, li), bemerkt man in Nähe der sl-Bifurkation den Einfluß des Sattelpunktes. Bewegt sich die homogene Mode in der passiven Phase auf den Sattelpunkt zu, werden die räumlichen Abweichungen deutlich verstärkt, so daß die Amplitude der ersten Mode bei Beginn der Aktivierung hier maximal wird (s. Abb. 3.21). Dadurch tritt die Aktivierung an einem der beiden Elektrodenränder zuerst auf, während der zweite Rand maximal verspätet aktiviert. Das Muster ist folglich mit dem 'Target Pattern' bei naher RE zu vergleichen, bei dem ebenfalls die räumliche Inhomogenität während der Aktivierung maximal wird; raumzeitlich wirkt es so, als ob Aktiv-Pulse von einem Rand periodisch emittiert werden (Abb. 3.22, c). Wie auch bei den TP durchfließt die zuerst aktivierende Elektrodenhälfte im Zeitmittel eine höhere Stromdichte (das wurde auch im Experiment beobachtet); diese Symmetriebrechung verschwindet in Nähe der HB.

Wird bei fixierter Kopplung die Stromdichte  $i_m$  weiter erhöht und somit der GZ noch näher an die sl-Bifurkation gebracht, vergrößert sich aus linearer Sicht sowohl die generelle Höhe der Floquet-Kurve  $\lambda_F(d)$  wie auch die Lage ihrer Nullstelle  $d_{crit}$ . Die Amplitude der ersten Mode nimmt zu (diese korreliert grob mit der linearen Verstärkungsrate  $\lambda_F(d)$ ); gleichzeitig können auch höhere Moden instabil werden.

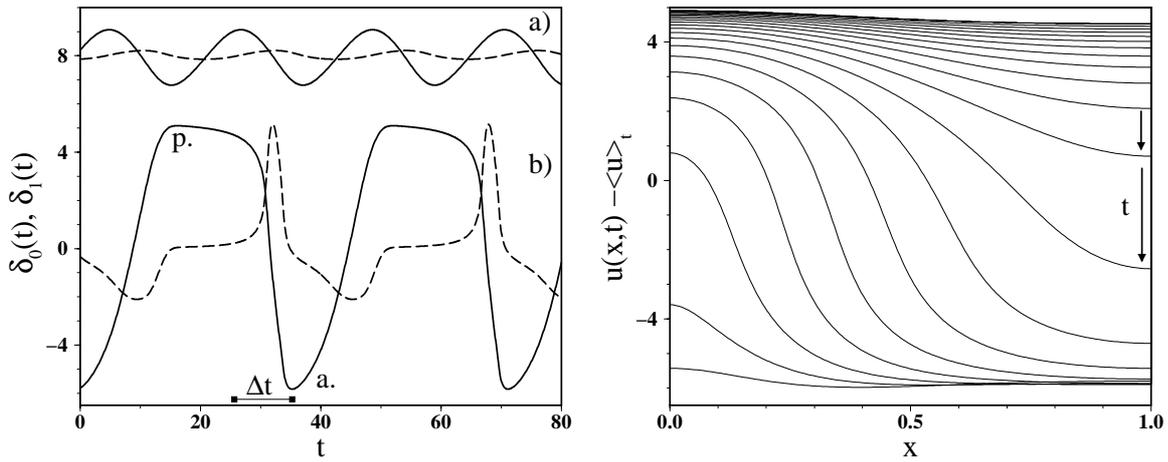
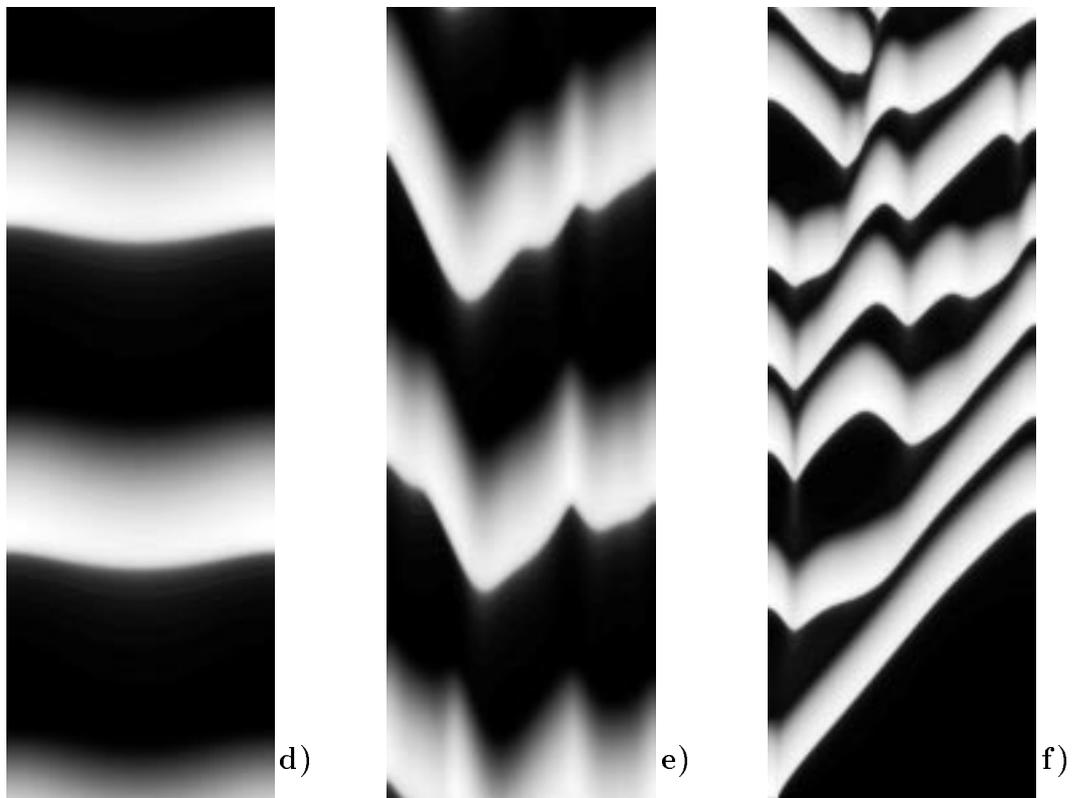
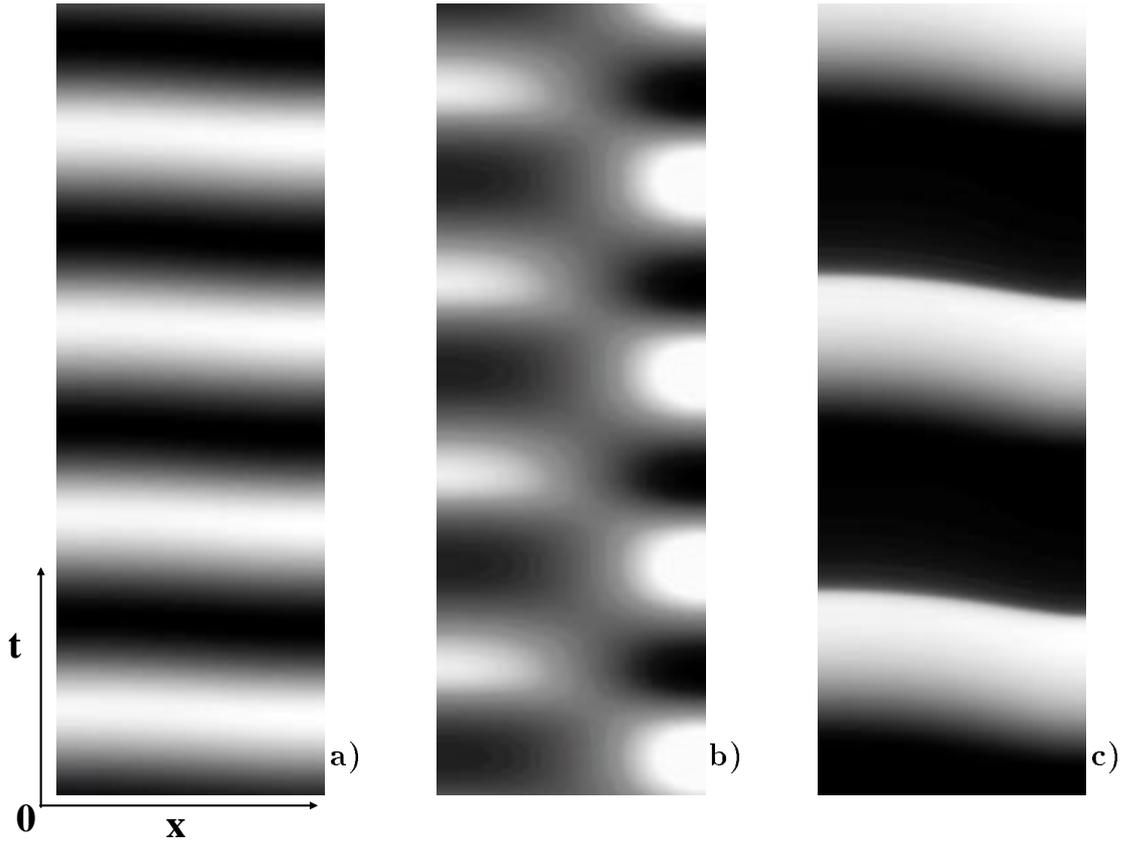


Abb. 3.21: Zeitliche Entwicklung der homogenen (dick) und ersten Mode (gestrichelt) bei einer  $n = 1$ -Modulation (links). Im oberen Fall a) ist die harmonische Dynamik in Nähe der HB dargestellt ( $i_m = 0.38$ ,  $\kappa = 0.002$ , x-t-Darstellung s. Abb. 3.22, a); im Fall b) in Nähe der sl-Bifurkation ( $i_m = 1.25$ ,  $\kappa = 0.01$ ,  $i_m^{sl} = 1.257$ ) erkennt man während der Aktivierungsphase eine drastische Erhöhung der Inhomogenität (x-t-Darstellung s. Abb. 3.22, c). In beiden Fällen wurde aus optischen Gründen der Langzeitmittel  $\langle\langle u(x,t) \rangle_x \rangle_t$  von der homogenen Mode abgezogen und im Fall a) ein y-offset von +8 verwendet. In der rechten Abb. ist die zeitliche Entwicklung der DL-Aufladung im Fall b) während der Aktivierung dargestellt, das entsprechende Zeitintervall  $\Delta t$  ist in der linken Abb. markiert. Sonstige Parameter:  $\epsilon = 50$ ,  $\gamma = 1$ .

Eine ähnliche Abfolge erhält man bei fixierter lokaler Dynamik und Verkleinerung von  $\kappa$  und damit  $d$ ; Abb. 3.22, d stellt eine modulierte Oszillation mit  $n = 2$  dar. Hier aktiviert zuerst das Zentrum, während beide Ränder erst phasenversetzt aktivieren; eine derartige  $n = 2$ -Struktur konnte ebenfalls im Experiment beobachtet werden. Bei einer weiteren Verringerung der Leitfähigkeit befinden sich noch höhere Moden im instabilen Bereich der Floquet-Kurve, und die räumlichen Oszillationen werden komplexer; diese Abfolge hängt deutlicher von der Form der räumlichen Kopplung ab, da sich die Abstände der Dämpfungsdifferenzen der höheren Moden unterscheiden. Letztlich liegen asymptotisch bei sehr kleinen Werten von  $\kappa$  turbulente Oszillationen vor (s. Abb. 3.22, e).

Abb. 3.22: x-t-Darstellung der Musterbildung beim HNDR-Oszillator ( $\gamma = 1$ ,  $\epsilon = 50$ ):

- a): modulierte Oszillation ( $n = 1$ ) in HB-Nähe bei  $i_m = 0.38$ ,  $\kappa = 0.002$
- b):  $i_{mig}(x,t)$ -Darstellung der Musterbildung von a); im hellen Bereichen ist  $i_{mig}$  maximal
- c): modulierte Oszillation ( $n = 1$ ) in sl-Bifurkations-Nähe bei  $i_m = 1.25$ ,  $\kappa = 0.01$
- d): modulierte Oszillation ( $n = 2$ ) bei  $i_m = 1.25$ ,  $\kappa = 0.005$
- e): turbulente Oszillation bei  $i_m = 1.25$ ,  $\kappa = 0.0002$
- f): nichtlokale Puls-Instabilität bei  $\epsilon = 30$ ,  $i_m = 1.32$ ,  $\kappa = 0.0023$ .



Des Weiteren trat bei den Experimenten im Bereich der sl-Bifurkation ein interessanter Übergang vom oszillatorischen zum passiven Zustand auf; hier wurde während einer Messung der Migrationstrom stetig über die sl-Bifurkation verschoben und der Oszillationsbereich somit verlassen. Während des Überganges wurde eine deutliche und ungewöhnliche Verstärkung der ersten Mode beobachtet ([153], s. auch [163]); der Effekt dürfte auf die starke Erhöhung des Floquet-Exponenten bei Annäherung an die sl-Bifurkation zurückzuführen sein: die erste Mode wird entweder bei der letzten Aktivierungsphase *vor* Überschreitung der sl-Bifurkation durch die sehr kleine Entfernung zum Sattelpunkt drastisch verstärkt, oder es kommt (je nach Phasenlage) *während* der Aktivierungsphase zur Überschreitung der sl-Bifurkation; dann hat die zuerst aktivierende Elektrodenhälfte bereits den Sattelpunkt-Bereich verlassen und bewegt sich nochmals durch den aktiven Bereich, während die nachfolgende Elektrodenhälfte schon auf den passiven Fixpunkt relaxiert. Auch dieser Effekt läßt sich also ohne negativ-globale Kopplung erklären und könnte gleichfalls bei RD-Systemen auftreten.

### Potentiostatische Versuchsführung und nichtlokale Puls-Instabilität

Experimente wurden auch bei potentiostatischer Versuchsführung mit großem externen Widerstand durchgeführt; im Gegensatz zur galvanostatischen Musterbildung wurde von Pulsen berichtet, die periodisch von einem Rand der Elektrode mit einer Geschwindigkeit von  $c_p = 4.5$  m/s emittiert wurden [153]. Der Unterschied ist leicht überraschend, da in Kap. 2.3.1 erörtert wurde, daß sowohl die lokale Dynamik bei potentiostatischer VF (mit  $E_0 = i_m \varrho_{tot}$ ) wie auch die KF stetig im Limes  $\varrho_g \rightarrow \infty$  und damit  $\varrho_{tot} \rightarrow \infty$  in den galvanostatischen Fall übergehen; folglich verhält sich auch die Musterbildung stetig.

Der scheinbare Unterschied zwischen galvanostatischer und potentiostatischer Musterbildung entsteht beim Experiment durch die Beobachtung der 'falschen' Größe. Wie bereits bei der Frage des Vorzeichens der globalen Rückkopplung wurde offensichtlich die Migrationsstromdichte  $i_{mig}(x, t)$  als Variable (und nicht als nachfolgende Größe) angesehen und deren raumzeitliche Dynamik dargestellt. Da die modulierten Oszillationen primär aus homogener und erster Mode zusammengesetzt sind, beobachtet man im galvanostatischen Kontrollmodus bei Betrachtung von  $i_{mig}(x, t)$  naturgemäß nur die Dynamik der ersten Mode (d. h. die reine räumliche Modulation), da der Mittelwert von  $i_{mig}(x, t)$  und somit die homogene Mode fixiert ist ( $\langle i_{mig}(x, t) \rangle = i_m$ ). Folglich erscheinen die modulierten Oszillationen als stehende Wellen (s. Abb. 3.22, b). Erst bei potentiostatischer Versuchsführung erkennt man die Überlagerung mit der homogenen Mode, da nun ebenfalls  $i_m$  oszilliert. Anders ausgedrückt, liegt in beiden Fällen in der Doppelschichtaufladung  $u(x, t)$  (welche die ursächliche Variable darstellt) das gleiche

raumzeitliche Muster in Form einer modulierten Oszillation vor. Die beobachteten Puls-Strukturen können auch als Phasen-Pulse bezeichnet werden und entstehen durch die räumlich verteilte Phasendifferenz der lokalen Oszillatoren. Auch die hohe 'Puls'-Geschwindigkeit kann dadurch verstanden werden. Bei einer Erhöhung der Dämpfungsdifferenz oder einer Verkleinerung von  $d_{crit}$  nimmt die Phasendifferenz ab (der 'Puls' wird schneller), und bei homogenen Oszillationen verschwindet die Phasendifferenz ('unendliche' Pulsgeschwindigkeit). Das raumzeitliche Verhalten ist somit mit den Phasen-Pulsen auf dem Ring bei naher RE zu vergleichen; auch bei diesen Strukturen divergiert die Geschwindigkeit, wenn der für die Phasendifferenz verantwortliche Instabilitätsmechanismus (hier  $B < B_c$ ) verschwindet.

Abb. 3.23, li dokumentiert die Stetigkeit der lokalen Dynamik im Übergang zur potentiostatischen VF. Das externe Potential der lokalen Dynamik wurde mit

$$i_{mig} = \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{tot}}, \quad E_0 := i_m \varrho_{tot}, \quad \varrho_{tot} = \varrho_g + \varrho_{ele}$$

fixiert und die lineare Stabilität des Grenzzyklus als Funktion des Widerstandes  $\varrho_{tot}$  untersucht; bei  $1/\varrho_{tot} = 0$  liegt der galvanostatische Grenzfall vor. Der Oszillator bleibt auch bei großem Widerstand instabil, die positive Nullstelle der Floquet-Kurve  $d_{crit}$  verringert sich aber bei kleineren Werten von  $\varrho_{tot}$ . Unterhalb eines kritischen Widerstandes ist der GZ bis zur Begrenzung des Oszillationsbereichs durch die Hopf-Bifurkation bei kleinem Widerstand (s. auch Abb. 1.6, re) wie fast überall im NDR-Fall BF-stabil.

Während  $d_{crit}$  ausschließlich vom Gesamt-Widerstand  $\varrho_{tot}$  bestimmt wird, hängt die Dämpfungsdifferenz von der räumlichen Kopplung und somit auch von der Zusammensetzung des Gesamt-Widerstandes  $\varrho_{tot}$  ab. Wird ein hoher Gesamt-Widerstand durch die Verwendung eines externen Widerstandes  $\varrho_g$  erreicht, führt die Verringerung von  $\varrho_g$  bei konstantem Elektrolyt-Widerstand  $\varrho_{ele}$  zu einer Verkleinerung der Dämpfungsdifferenz  $d$  (s. Kap. 2.3.1 bzw. Glg. 3.11). In Abb. 3.23, li sind für die 2D-No-Flux-Geometrie zwei derartige Fälle eingezeichnet; bei einem größerem Elektrolyt-Widerstand ( $1/\varrho_{ele} = 0.04$ ) liegt sowohl im galvanostatischen Fall wie auch im potentiostatischen Fall die Dämpfungsdifferenz unterhalb von  $d_{crit}(\varrho_{tot})$ . Durch die gleichzeitige Abnahme von  $d_{crit}$  und  $d$  treten somit in beiden Fällen raumzeitlich modulierte Oszillationen auf. Im zweiten Fall liegen bei kleinerem Elektrolyt-Widerstand aufgrund der höheren Kopplungsstärke  $\kappa \sim 1/\varrho_{ele} = 0.07$  bei galvanostatischer Versuchsführung homogene Oszillationen vor, und erst bei kleinerem  $\varrho_g$  tritt bei  $d < d_{crit}$  inhomogene Musterbildung auf.

Für den quantitativen Verlauf von  $d = d(\varrho_{ele}, \varrho_g)$  spielt naturgemäß auch die Geometrie des Elektrolyten ( $\gamma$  bzw. beim 3D-Ring  $\beta, L$  und  $A$ ) eine wesentliche Rolle, so daß das Auftreten von inhomogener oszillatorischer Musterbildung

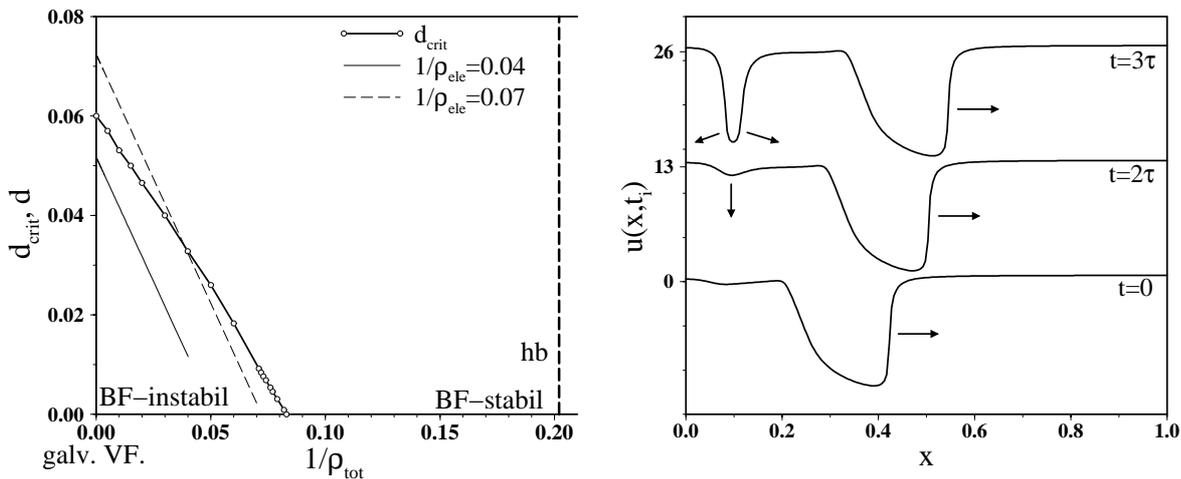


Abb. 3.23: BF-Instabilität bei potentiostatischer VF (links); bei  $i_m = 1.24$ ,  $\epsilon = 50$  und  $E_0 = i_m \varrho_{tot}$  wurde die Nullstelle der Floquet-Kurve  $d_{crit}$  numerisch berechnet, der GZ ist im Bereich  $1/\varrho_{tot} \in [0, 0.082]$  BF-instabil und bei kleinerem Widerstand bis zur HB BF-stabil. Ebenfalls eingezeichnet ist die Dämpfungsdifferenz  $d$  bei Variation des externen Widerstandes im Intervall  $\varrho_g \in [0, \infty]$  für zwei konstante Werte des Elektrolyt-Widerstandes (2D-No-Flux-Geometrie mit  $\gamma = 0.1$  und  $\kappa = 0.004/0.007$ ). Die rechte Abb. stellt zu drei Zeitpunkten die räumliche DL-Aufladung bei einem Aktiv-Puls während einer Neuanregung am Ende der Refraktärphase dar (offset +13 bzw. +26;  $i_m = 1.32$ ,  $\kappa = 0.0023$ ,  $\epsilon = 30$ ,  $\gamma = 1$ , s. auch Abb. 3.22, f).

bei  $d(\kappa, \beta, A) < d_{crit}(E_0, \varrho_{tot})$  von verschiedenen Faktoren in auch komplexer Weise abhängt. Wird beispielsweise beim 3D-Ring ausschließlich die Position der RE  $\beta$  verändert, könnten beim HNDR-Oszillator zwei unterschiedliche Musterbildungsgebiete auftreten. Bei kleinem Abstand ist der Gesamt-Widerstand klein (d. h. in Nähe der HB von Abb. 3.23, li); gleichzeitig entstehen durch die negativ-globale Kopplung bei BF-stabiler Dynamik zwingenderweise inhomogene Strukturen (s. Kap. 3.1.4). Bei großem Abstand und somit großem Widerstand treten bei BF-instabiler lokaler Dynamik und positiv-globaler Kopplung ebenfalls modulierte Oszillationen auf, die bei intermediärem Abstand  $\beta$  verschwinden.

Auch bei asymptotisch-potentiostatischer Versuchsführung ( $\beta = \infty$ ,  $\varrho_g = 0$ ) kann es zu inhomogenen Oszillationen kommen, wenn die Leitfähigkeit hinreichend klein oder die Elektrode hinreichend groß gewählt wird. In beiden Fällen liegt die Kopplungsstärke  $\kappa = \sigma/L$  und damit die Dämpfungsdifferenz  $d$  bei kleinen Werten; aufgrund der potentiostatischen Verknüpfung bedingt dies gleichzeitig einen großen (Elektrolyt)-Widerstand, bei dem die lokale Dynamik BF-instabil sein könnte. Auch bei anderen Parametern ( $E_0 = i_m \varrho$ ,  $\epsilon$ ) zeigte sich in Untersuchungen eine Verkleinerung der BF-instabilen Parametergebiete bei Verringerung des Widerstandes; da aber auch beim NDR-Oszillator ein (wenn auch sehr kleiner) BF-instabiler Bereich bei kleinem Widerstand gefunden wurde, kann keine grundsätzlich geltende Beziehung zwischen Instabilität und Widerstand abgeleitet werden.

Interessanterweise wurden kürzlich auch von J. L. Hudson et al. [171] inhomogene Oszillationen bei der Eisenauffösung auf einer ringartigen AE bei weit entfernter RE beobachtet. Im Bereich der schnellen Oszillationen bei kleinem externen Potential (d. h. eher in Nähe der unteren HB der Abb. 3.18, li) wurde eine Überlagerung der Dynamik der homogenen Mode durch die erste Mode festgestellt; bei einer räumlichen Fourier-Zerlegung erhielt man für beide Moden ein zu Abb. 3.21, li sehr ähnliches Zeitverhalten. Bei leichter Variation der Parameter konnten auch höhermodige Modulationen und turbulente Oszillationen beobachtet werden. Als mögliche Erklärung wurde in [171] die nichtlokale Kopplung erwähnt; mir scheint auch hier ein BF-instabiler Grenzyklus vorzuliegen, bei dem es bei hinreichend schwacher positiver Kopplung unabhängig von der Nichtlokalität der KF zur Ausbildung von modulierten Oszillationen kommt.

Da dem Autor dieser Zeilen keine weiteren Experimente auch im Bereich der Oberflächenreaktionen bei diffusiver Kopplung bekannt sind, bei denen eindeutig ein räumlich instabiler Grenzyklus vorliegt, sind sowohl die Experimente zur Nickelauffösung wie auch wahrscheinlich die zur Eisenauffösung meiner Ansicht nach die bisher einzigen experimentellen Beispiele zur klassischen BF-Instabilität in der Chemie; dies mag fast kurios erscheinen, da diese Instabilität eben nicht durch die Besonderheiten von elektrochemischen Systemen (3-Elektroden-Geometrie bzw. Kontrollmodus und nichtlokale KF) entsteht, sondern nur durch die (natürlich auch elektrochemisch bedingte) lokale Dynamik.

Während die Nichtlokalität der KF bei obig diskutierter Musterbildung im Oszillationsgebiet keine wesentliche Rolle spielt, führt die langreichweitige Potentialkopplung zusammen mit der sl-Bifurkation bei anregbarer Dynamik zu einem echt nichtlokalen Effekt. Wie in Abb. 3.18, li dargestellt, ist bei galvanostatischer VF bei kleinem  $\epsilon$  und hohen Stromwerten jenseits der sl-Bifurkation der passive Fixpunkt anregbar. Bei kleiner Diffusions-Kopplung existieren folglich Aktiv-Pulse, bei denen die Breite der Refraktärphase bei größerem  $\epsilon$  abnimmt (s. Kap. 3.1.2).

Nun wird bei positiv-nichtlokaler Kopplung der aktiv-angeregte Bereich des Pulses leicht ins Passive verschoben, während der passive Zustand bei etwas aktiven Werten liegt; dies betrifft insbesondere auch die Refraktärphase, bei der die DL-Aufladung sich unterhalb der oberen u-Isokline auf den passiven Fixpunkt zu bewegt. Kommt die lokale Trajektorie zum Ende des Anregungszyklus bei zu aktiver DL-Aufladung in den Einflußbereich des Sattelpunktes (und liegt unterhalb der stabilen Mannigfaltigkeit), erfolgt eine erneute Anregung im Raumbereich hinter dem ersten Puls (s. Abb. 3.23, re), bei der sich zwei weitere Pulse in beide Raumrichtungen ausbilden. Asymptotisch kann es so durch fortgesetzte nichtlokale Puls-Anregung zu anhaltender Puls-Turbulenz kommen (s. Abb. 3.22, f). Diese Puls-Instabilität wird durch den Abfall in der Potential-KF deutlich verstärkt,

da eine global/lokale Kopplung den aktiveren Mittelwert auf das gesamte System verteilt und somit der sensible Bereich am Ende der Refraktärphase nur bei sehr kleiner Systemlänge genügend aktiviert wird. Im Gegensatz dazu wird bei einer abfallenden KF insbesondere der passive Raumbereich um den Puls leicht aktiviert; deshalb tritt die erneute Anregung bei der Potential-KF einfacher auf (ähnlich wie beim negativen Fernzündungen in Kap. 2.4.2).

Die einzigen Experimenten zu elektrochemischen Pulsen in den letzten Jahrzehnten wurden von R. Otterstedt bei der Kobaltauflösung ([175], [176]) durchgeführt. Hier wurde eine Puls-Instabilität beobachtet, die möglicherweise durch die nichtlokale Potential-Kopplung zu verstehen ist. Angesichts der eher unklaren lokalen Dynamik ist diese Vermutung aber recht spekulativ, und die experimentell auftretende Instabilität könnte auch durch andere Mechanismen entstehen; auch in den älteren Untersuchungen ([142]-[145]) wurde von einem derartigen Fernzündungen von Pulsen nicht berichtet. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits von M. Bär bei theoretischen Untersuchungen zur CO-Oxidation in einem RD-Modell bei anregbarer Dynamik ([63]-[65]) gefunden; hier verschwindet bei sehr großem  $\epsilon$  der Refraktärbereich des Pulses, so daß die Ausbildung eines zweiten Pulses in die andere Raumrichtung nicht verhindert wird ('Backfiring'). Dieser  $\epsilon$ -abhängige Effekt tritt aber nur in einem kleinem Parametergebiet vor der sl-Bifurkation auf (auch bei durchgeführten Untersuchungen beim HNDR-Oszillator mit Diffusions-Kopplung), während die nichtlokale Puls-Instabilität durch die räumliche Kopplung entsteht und auch bei langsamerer zweiter Variable insbesondere in Nähe der sl-Bifurkation zu beobachten ist. Somit liegt hier eine zweite Form der Modifikation von Pulsen bei nichtlokaler Kopplung vor; während primär der anregbare Fixpunkt *vor* der Vorderfront des Pulses vom angeregtem Bereich verändert wird (s. Kap. 3.1.2), entsteht diese Instabilität durch ein nichtlokales Einwirken auf den Raumbereich *hinter* dem Puls.

In diesem Zusammenhang läßt sich noch eine dritte nichtlokale Wechselwirkung bei anregbarer Dynamik erwähnen; liegt wie beim FHN-Modell (s. Abb. 3.4) die Refraktärphase bei deutlich niedrigerem Wert als der Ruhezustand (oder ist beim elektrochemischen Aktiv-Puls die Refraktärphase deutlich passiver als der passive Ruhezustand), so beobachtet man bei kleiner Systemlänge oder langsamer Zeitkonstante einen invertierten Fernzündungs-Effekt: nach einer Front-Induzierung kompensiert die Refraktärphase nach deren Entstehung die aktive Verschiebung des Mittelwertes. Folglich sinkt die Geschwindigkeit der Vorderfront, während die der Rückfront zunimmt; letztlich bleibt die Vorderfront stehen und der Puls verschwindet. Diese transient-gedämpften Pulse entstehen somit durch die nichtlokale Einwirkung der Refraktärphase auf die Raumbereiche vor der Vorderfront des Pulses und ähneln den 'Regentropfen'-Mustern bei der CO-Oxidation auf Pt(110) bei höheren Drücken [67].