

Kapitel 6

Potentialtheoretischer Anhang

In diesem Kapitel wird auf die mathematisch-potentialtheoretischen Aspekte dieser Arbeit eingegangen, und die verwendeten Methoden zur Berechnung des integralen Zusammenhangs zwischen Normalableitung $\Phi_z(x)$ und Grenzpotential $\Phi_0(x)$

$$\Phi_z(x) = \Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x) + \int_{AE} H_0(x, x') (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx'$$

werden kurz skizziert. Dabei beschränkt sich die Darstellung auf die im Hauptteil verwendeten Kopplungsfunktionen; so wird aus Platzgründen auf die Erörterung von vorliegenden Ergebnissen zur Kopplungsfunktion in zwei Raumdimensionen $H_{2D}(x, x', y, y')$ (d. h. beispielsweise der radialen *und* azimutalen Koordinate auf der Scheibenelektrode) verzichtet. Da in dieser Abhandlung fast durchgehend 3D-Modelle diskutiert werden, liegt hier auch der Schwerpunkt dieser Darstellung; zu den Kopplungsfunktionen in zweidimensionalen Elektrolyt-Geometrien erfolgte bereits eine längere Darstellung des Autors (1996, [178]); insofern sollen an dieser Stelle nur die primären Ergebnisse erwähnt werden.

6.1 Potentialtheoretisches in 2D

6.1.1 Unendlich ausgedehnte Elektroden

Bei dieser in Kap. 1.3 betrachteten Geometrie erhält man für die zweidimensionale Potentialverteilung $\Phi(x, z)$ nach einer Fourier-Transformation (methodisch gleiches findet sich in [229])

$$\tilde{\Phi}(u, z) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x, z) e^{-i u x} dx \quad \text{als Laplace-Glg.} \quad \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial z^2} \Leftrightarrow u^2 \tilde{\Phi} = 0$$

mit der allgemeinen Lösung $\tilde{\Phi}(u, z) = g_1(u) e^{u z} + g_2(u) e^{-u z}$. Durch die Gegenelektrode bei $z = w$ liegt die Randbedingung $\Phi(x, w) = 0$ und somit auch $\tilde{\Phi}(u, w) = 0$

vor, also folgt

$$\begin{aligned} g_1(u) e^{uw} + g_2(u) e^{-uw} = 0 &\Rightarrow g_2(u) = \Leftrightarrow g_1(u) e^{2uw} \\ \Rightarrow \tilde{\Phi}(u, z) = g_1(u) e^{uw} \left(e^{u(z-w)} \Leftrightarrow e^{-u(z-w)} \right) . \end{aligned}$$

Wird nun $\Phi_0(x) =: f(x)$ bei $z = 0$ vorgegeben, so gilt mit

$$\begin{aligned} \tilde{f}(u) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-iux} dx \quad \text{und} \quad \tilde{f}(u) = \tilde{\Phi}(u, 0) = g_1(u) + g_2(u) \\ \Rightarrow g_1(u) &= \frac{\tilde{f}(u)}{1 \Leftrightarrow e^{2uw}} \quad , \quad g_2(u) = \Leftrightarrow g_1(u) e^{2uw} = \Leftrightarrow \frac{\tilde{f}(u) e^{2uw}}{1 \Leftrightarrow e^{2uw}} \\ \Rightarrow \tilde{\Phi}(u, z) &= \tilde{f}(u) \frac{e^{u(z-w)} \Leftrightarrow e^{-u(z-w)}}{e^{-uw} \Leftrightarrow e^{uw}} = \Leftrightarrow \tilde{f}(u) \frac{\sinh[u(z \Leftrightarrow w)]}{\sinh[uw]} , \end{aligned}$$

und durch Rücktransformation erhält man

$$\Phi(x, z) = \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(u) \frac{\sinh[u(z \Leftrightarrow w)]}{\sinh[uw]} e^{iux} du .$$

Das Einsetzen der Randtransformierten liefert dann

$$\begin{aligned} \Phi(x, z) &= \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') e^{-iux'} dx' \right] \frac{\sinh[u(z \Leftrightarrow w)]}{\sinh[uw]} e^{iux} du \\ &= \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{iu(x-x')} \frac{\sinh[u(z \Leftrightarrow w)]}{\sinh[uw]} du \right] dx' \\ &=: \int_{-\infty}^{\infty} f(x') G(x \Leftrightarrow x', z) dx' = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_0(x') G(x \Leftrightarrow x', z) dx' , \end{aligned}$$

folglich ist die Greensche Funktion dieser Geometrie gegeben durch

$$G(\delta_x, z) = \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iu\delta_x} \frac{\sinh[u(z \Leftrightarrow w)]}{\sinh[uw]} du = \Leftrightarrow \frac{1}{2w} \frac{\sin\left[\frac{\pi(z-w)}{w}\right]}{\cos\left[\frac{\pi(z-w)}{w}\right] + \cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right]} \quad (6.1)$$

(tabelliertes Integral aus [242]); durch Ableiten ergibt sich

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \Leftrightarrow \frac{\pi}{2w^2} \frac{1 + \cos\left[\frac{\pi(z-w)}{w}\right] \cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right]}{\left[\cos\left[\frac{\pi(z-w)}{w}\right] + \cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right]\right]^2} ,$$

und im Limes $z \rightarrow 0$ folgt somit

$$\begin{aligned} H_0 &= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial G}{\partial z} = \Leftrightarrow \frac{\pi}{2w^2} \frac{1 + \cos[\Leftrightarrow\pi] \cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right]}{\left[\cos[\Leftrightarrow\pi] + \cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right]\right]^2} = \Leftrightarrow \frac{\pi}{2w^2} \frac{1 \Leftrightarrow \cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right]}{\left[\Leftrightarrow 1 + \cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right]\right]^2} \\ &= \frac{\pi}{2w^2} \frac{\cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right] \Leftrightarrow 1}{\left[\cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right] \Leftrightarrow 1\right]^2} = \frac{\pi}{2w^2} \frac{1}{\cosh\left[\frac{\pi\delta_x}{w}\right] \Leftrightarrow 1} \\ \Rightarrow H_0 &= \frac{1}{4w^2} \frac{\pi}{\sinh^2\left[\frac{\pi\delta_x}{2w}\right]} , \quad h = \Leftrightarrow \lim_{z \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial G}{\partial z} dx = \frac{1}{w} . \end{aligned}$$

Folglich wird die Normalableitung $\Phi_z(x)$ bestimmt durch

$$\begin{aligned}\Phi_z(x) &= \lim_{z \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial G}{\partial z} \Phi_0(x') dx' = \lim_{z \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial G}{\partial z} (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x) + \Phi_0(x)) dx' \\ &= \Leftrightarrow h \Phi_0(x) + \int_{-\infty}^{\infty} H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx'.\end{aligned}\quad (6.2)$$

Die Differentialdarstellung der Kopplungsfunktion entsteht durch Einsetzen einer Taylor-Entwicklung des Grenzpotentials in Glg. 6.2

$$\begin{aligned}\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x) &= (x' \Leftrightarrow x) \left. \frac{\partial \Phi_0}{\partial x} \right|_x + \dots = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(x' \Leftrightarrow x)^p}{p!} \left. \frac{\partial^p \Phi_0}{\partial x^p} \right|_x \\ \Phi_z(x) &= \Leftrightarrow h \Phi_0(x) + \int_{-\infty}^{\infty} H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx' \\ \Rightarrow \Phi_z(x) &= \Leftrightarrow h \Phi_0(x) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p!} \left. \frac{\partial^p \Phi_0}{\partial x^p} \right|_x \int_{-\infty}^{\infty} H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (x' \Leftrightarrow x)^p dx' \\ &= \Leftrightarrow h \Phi_0(x) + \sum_{p=2}^{\infty} \frac{\partial^p \Phi_0}{\partial x^p} C_p(w), \quad p \text{ gerade},\end{aligned}$$

zusammen mit

$$\begin{aligned}\Phi_0(x) &= E_0 \Leftrightarrow u(x), \quad \frac{\partial^p \Phi_0}{\partial x^p} = \Leftrightarrow \frac{\partial^p u}{\partial x^p} \quad \text{und} \quad i_{mig} = \Leftrightarrow \sigma \Phi_z \\ \Rightarrow i_{mig}(x) &= \sigma h(E_0 \Leftrightarrow u) + \sum_{p=2}^{\infty} D_p \frac{\partial^p u}{\partial x^p}, \quad D_p = \sigma C_p(w).\end{aligned}$$

Die Ableitungskoeffizienten ergeben sich zu

$$\begin{aligned}C_p(w) &= \frac{2}{p!} \int_0^{\infty} H_0(y) y^p dx' = \frac{2}{p!} \frac{\pi}{4w^2} \int_0^{\infty} \frac{y^p}{\sinh^2[\frac{\pi y}{2w}]} dy \\ &= \frac{2}{p!} \frac{\pi}{4w^2} \left(\frac{2w}{\pi}\right)^{p+1} \int_0^{\infty} \frac{s^p}{\sinh^2[s]} ds, \quad s := y \frac{\pi}{2w} \\ &= \frac{2}{p!} \frac{\pi}{4w^2} \left(\frac{2w}{\pi}\right)^{p+1} \pi^p |B_p| = \frac{2^p |B_p|}{p!} w^{p-1},\end{aligned}$$

wobei B_p die Bernoulli-Zahlen darstellen ($B_0 = 1$, $B_2 = 1/6$, $B_4 = 1/30$, $B_6 = 1/42$, wie auch obiges s-Integral in [240] zu finden); also sind die ersten Koeffizienten durch

$$\begin{aligned}i_{mig}(x, t) &= \sigma h(E_0 \Leftrightarrow u) + D_2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_4 \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + D_6 \frac{\partial^6 u}{\partial x^6} + \dots \\ D_2 &= \frac{\sigma w}{3}, \quad D_4 = \frac{\sigma w^3}{45}, \quad D_6 = \frac{2 \sigma w^5}{945}\end{aligned}$$

gegeben, und im Limes $w \rightarrow 0$ dominiert die (aber ebenfalls verschwindende) Diffusionskopplung.

Die Potentialverteilung im Elektrolyten bei der Randverteilung von Glg. 1.39 ergibt sich aus Glg. 6.1 zusammen mit der Substitution $y := \exp[ax]$ und [238] zu

$$\begin{aligned}
\Phi(x, z) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(x \leftrightarrow x') \Phi_0(x') dx' = \bar{\Phi}_0 \frac{w \leftrightarrow z}{w} \leftrightarrow d\Phi \int_{-l/2}^{+l/2} G(x \leftrightarrow x') dx' \\
\int \frac{dx}{a + \cosh[bx]} &= \frac{\leftrightarrow 2}{b \sqrt{1 \leftrightarrow a^2}} \operatorname{atan} \left[\frac{a \leftrightarrow 1}{\sqrt{1 \leftrightarrow a^2}} \tanh \left[\frac{bx}{2} \right] \right] + C. \\
\Rightarrow \int G(u) du &= \left(\frac{\sin[\pi(z \leftrightarrow w)/w]}{2w} \right) \frac{\leftrightarrow 2 w}{\pi |\sin[\pi(z \leftrightarrow w)/w]|} * \\
&\quad \operatorname{atan} \left[\frac{\cos[\pi(z \leftrightarrow w)/w] \leftrightarrow 1}{|\sin[\pi(z \leftrightarrow w)/w]|} \tanh \left[\frac{\pi u}{2w} \right] \right] + C \\
&= \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \left[\frac{\cos[\pi(w \leftrightarrow z)/w] \leftrightarrow 1}{\sin[\pi(w \leftrightarrow z)/w]} \tanh \left[\frac{\pi u}{2w} \right] \right] + C \\
\Rightarrow \int_{-l/2}^{+l/2} G(x \leftrightarrow x') dx' &= \int_{x-l/2}^{x+l/2} G(u) du = \\
&= \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \left[\frac{\cos[\pi(w \leftrightarrow z)/w] \leftrightarrow 1}{\sin[\pi(w \leftrightarrow z)/w]} \tanh \left[\frac{\pi u}{2w} \right] \right] \Big|_{x-l/2}^{x+l/2} \\
\frac{\cos[\pi(w \leftrightarrow z)/w] \leftrightarrow 1}{\sin[\pi(w \leftrightarrow z)/w]} &\approx \frac{\pi(w \leftrightarrow z)}{2w} \quad \text{für } z \rightarrow w \\
\Rightarrow \int_{-l/2}^{+l/2} G(x \leftrightarrow x') dx' &\approx \frac{1}{2} \frac{w \leftrightarrow z}{w} \left(\tanh \left[\frac{\pi(x+l/2)}{2w} \right] \leftrightarrow \tanh \left[\frac{\pi(x \leftrightarrow l/2)}{2w} \right] \right) \\
&= \frac{w \leftrightarrow z}{w} \varphi(x, w, l) .
\end{aligned}$$

Für große Abstände x oder kleine Distanz der GE w und damit generell großes Argument des $\tanh[x]$ folgt durch Entwicklung

$$\begin{aligned}
\tanh[x] &= \frac{\sinh[x]}{\cosh[x]} = \frac{e^x \leftrightarrow e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{1 \leftrightarrow e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \\
&= (1 \leftrightarrow e^{-2x}) (1 \leftrightarrow e^{-2x} + e^{-4x} \leftrightarrow \dots) \approx 1 \leftrightarrow 2e^{-2x} \\
\Rightarrow 2 \varphi(x, w, l) &= \left(1 \leftrightarrow 2 \exp \left[\frac{\pi(x+l/2)}{w} \right] \leftrightarrow 1 + 2 \exp \left[\frac{\pi(x+l/2)}{w} \right] \right) \\
\Rightarrow \leftrightarrow \varphi(x, w, l) &= \exp \left[\frac{\pi(x+l/2)}{w} \right] \leftrightarrow \exp \left[\frac{\pi(x \leftrightarrow l/2)}{w} \right] \\
&= \exp \left[\frac{\pi x}{w} \right] \left(\exp \left[\frac{\pi l}{2w} \right] \leftrightarrow \exp \left[\frac{\pi l}{2w} \right] \right) \\
\Rightarrow \varphi(x, w, l) &= 2 \exp \left[\frac{\pi x}{w} \right] \sinh \left[\frac{\pi l}{2w} \right] .
\end{aligned}$$

No-Flux-Bedingung bei $z = w$

Liegt bei $z = w$ keine Gegenelektrode mit $\Phi(x, w) = 0$, sondern eine Isolatorbedingung $\partial\Phi/\partial z|_{z=w} = 0$ vor, so gilt

$$\begin{aligned} \text{mit } \tilde{\Phi} &= g_1(u) e^{uz} + g_2(u) e^{-uz} \\ \left. \frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial z} \right|_{z=w} &= 0 = u (g_1(u) e^{wu} \leftrightarrow g_2(u) e^{-wu}) \\ \Rightarrow g_1(u) &= g_2(u) e^{-2uw} \Rightarrow \tilde{\Phi} = 2g_2(u) e^{-uw} \cosh[u(z \leftrightarrow w)]; \end{aligned}$$

und zusammen mit der unteren Randbedingung

$$\tilde{\Phi}|_{z=0} = \tilde{f}(u) \Rightarrow \tilde{\Phi} = \tilde{f}(u) \frac{\cosh[u(z \leftrightarrow w)]}{\cosh[wu]}$$

folgt nach der Rücktransformation (dem Faltungsintegral)

$$\begin{aligned} \Phi(x, z) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(x \leftrightarrow x', z) (\Phi_0(x') \leftrightarrow \Phi_0(x)) dx' \\ G(\delta x, z) &= \frac{1}{w} \frac{\cos[\frac{\pi}{2w}(w \leftrightarrow z)] \cosh[\frac{\pi \delta x}{2w}]}{\cos[\frac{\pi}{w}(w \leftrightarrow z)] + \cosh[\frac{\pi \delta x}{w}]}, \end{aligned}$$

und durch Ableiten im Limes $z \rightarrow 0$ erhält man

$$\lim_{z \rightarrow 0} \left. \frac{\partial G}{\partial z} \right|_z = \frac{\pi}{2w^2} \frac{\cosh[\frac{\pi \delta x}{2w}]}{\cosh[\frac{\pi \delta x}{w}] \leftrightarrow 1} = \frac{\pi}{4w^2} \frac{\cosh[\frac{\pi \delta x}{2w}]}{\sinh^2[\frac{\pi \delta x}{2w}]} = H_0(\delta x);$$

somit ist der Integralzusammenhang hier durch

$$\Phi_z(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\pi}{4w^2} \frac{\cosh[\frac{\pi}{2w}(x \leftrightarrow x')]}{\sinh^2[\frac{\pi}{2w}(x \leftrightarrow x')]} \right) (\Phi_0(x') \leftrightarrow \Phi_0(x)) dx'$$

gegeben, bei dem die lokale Funktion verschwindet ($h = 0$) und ebenfalls eine Lokalisierung im Limes $w \rightarrow 0$ auftritt, da die doppelt so große Kopplungslänge

$$H_0(\delta x) \approx \frac{\pi}{4w^2} \left(4 \exp\left[\frac{\pi}{w} \delta x\right] \right) \left(\frac{1}{2} \exp\left[+\frac{\pi}{2w} \delta x\right] \right) = \frac{\pi}{2w^2} \exp\left[\frac{\pi \delta x}{2w}\right]$$

ebenfalls linear von w abhängt. Mathematisch ist diese Geometrie equivalent zu einer Elektrodenanordnung mit einer Gegenelektrode bei $z = 2w$ und exakt gleichem Randverlauf $\Phi_{GE}(x, 2w) = \Phi_0(x)$ und ähnelt der elektrophysiologischen Axon-Geometrie (man rotiere den Elektrolyten um die Gerade $z = w$), bei der allerdings die 3D-Laplace-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = 0$$

gelöst werden müßte (z spielt hier die Rolle der radialen Koordinate); aufgrund des zweiten Terms ist obige Kopplungsfunktion qualitativ, aber nicht quantitativ auf den Axon-Fall zu übertragen. Eine elektrochemische Realisation besteht in deutlicher

Näherung bei Experimenten, bei denen sich nur eine geringe Elektrolyt-Höhe oberhalb der Arbeitselektrode befindet (z. B. um die AE optisch besser beobachten zu können); da durch die Phasengrenze Elektrolyt/Luft kein Strom durchtritt, besteht hier bei $z = w$ eine nahe No-Flux-Randbedingung in z . Nach obigen Ausführungen sollte ein geringerer Wasserstand (' w ') zu einer kleineren Stärke und Reichweite der räumlichen Kopplung führen; entsprechende experimentelle Untersuchungen stehen noch aus.

6.1.2 2D-Elektrolyt mit Rand

Bei Systemen mit Rand bietet sich eine Raumskalierung auf die Länge der AE (L) an; d. h. beschränkt man sich auf den Fall einer Gegenelektrode bei $z = w$ und No-Flux-Bedingungen am Rand, so wird das mathematische Problem durch

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi(x, z, t) \quad , \quad \Delta\Phi = 0 \quad , \quad x \in [0, 1], z \in [0, \gamma] \quad , \quad \gamma := \frac{w}{L} \\ \Phi|_{z=0} &= \Phi_0(x) \quad , \quad \Phi|_{z=\gamma} = 0 \quad , \quad \frac{\partial\Phi}{\partial x}\Big|_{x=0} = \frac{\partial\Phi}{\partial x}\Big|_{x=1} = 0 \end{aligned}$$

beschrieben. Die Kopplungsfunktion ergibt sich in diesem Fall als diskrete unendliche Summe, die aus dem Modenansatz abzuleiten ist

$$\begin{aligned} \Phi(x, z, t) &= a_0(t) \frac{\gamma \Leftrightarrow z}{\gamma} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \sinh[k_n (\gamma \Leftrightarrow z)] \cos[k_n x] \quad (6.3) \\ \Rightarrow \Phi_0(x, t) &= a_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \sinh[k_n \gamma] \cos[k_n x] \quad , \quad k_n = n\pi \\ \Rightarrow a_0(t) &= \int_0^1 \Phi_0(x', t) dx' \quad , \quad a_n(t) = \frac{2}{\sinh[k_n \gamma]} \int_0^1 \Phi_0(x', t) \cos[k_n x'] dx'. \quad (6.4) \end{aligned}$$

Für die Normalableitung ergibt sich aus Glg. 6.3

$$\Phi_z(x, t) = \Leftrightarrow \frac{a_0(t)}{\gamma} \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) k_n \cosh[k_n \gamma] \cos[k_n x], \quad (6.5)$$

und durch Einsetzen in die Dynamik-Gleichung

$$\partial_t u(x, t) = \partial_t (E_0 \Leftrightarrow \Phi_0) = \Leftrightarrow \partial_t \Phi_0(x, t) = \Leftrightarrow i_r(u) \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x, t)$$

erhält man in der Modendarstellung (sinngemäß s. [156]) die Amplituden-Glgn.

$$\begin{aligned} \dot{a}_0 &= \int_0^1 i_r[u(x, t)] dx \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\gamma} a_0 \\ \dot{a}_n &= 2 \int_0^1 i_r[u(x, t)] \cos[k_n x] dx \Leftrightarrow \kappa \frac{k_n \cosh[k_n \gamma]}{\sinh[k_n \gamma]} a_n, \end{aligned}$$

an denen abgelesen werden kann, daß die Dämpfungsdifferenz zwischen der ersten inhomogenen Mode und der homogenen Mode mit $k_1 = \pi$

$$d = \kappa \frac{\pi \cosh[\pi \gamma]}{\sinh[\pi \gamma]} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\gamma} = \kappa \left(\pi \coth[\pi \gamma] \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} \right) \quad (6.6)$$

beträgt. Die Kopplungsfunktion ergibt sich durch Einsetzen von Glg. 6.4 in Glg. 6.5 und Vertauschen der Reihenfolge von Integration und unendlicher Summation

$$\begin{aligned} \Phi_z(x) &= \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} \int_0^1 \Phi_0(x', t) dx' + \\ &\Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{\sinh[k_n \gamma]} \int_0^1 \Phi_0(x', t) \cos[k_n x'] dx' \right) k_n \cosh[k_n \gamma] \cos[k_n x] \\ &= \int_0^1 \Phi_0(x', t) \left(\Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 k_n \cosh[k_n \gamma]}{\sinh[k_n \gamma]} \cos[k_n x] \cos[k_n x'] \right) dx' \\ \Rightarrow \Phi_z(x) &= \Leftrightarrow h \Phi_0(x) + \int_0^1 H_0(x, x') (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx', \quad h = \frac{1}{\gamma} \\ H_0(x, x') &= \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_n \cosh[k_n \gamma]}{\sinh[k_n \gamma]} \left(\cos[k_n (x \Leftrightarrow x')] + \cos[k_n (x + x')] \right), \end{aligned}$$

wobei die diskrete Variable k_n der kontinuierlichen Integrationsvariablen u in Glg. 6.1 entspricht und die KF ausschließlich vom Verhältnis $w/L = \gamma$ abhängt. Im Limes sehr kleiner Elektroden oder großer Abstände der GE (d. h. $\gamma \gg 1$) läßt sich die unendliche Summe durch Verwendung komplexer geometrischer Reihen geschlossen angeben

$$\gamma \geq 1 : \quad H_0(x, x') \approx \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} + \frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{\sin^2 \left[\frac{\pi}{2} (x \Leftrightarrow x') \right]} + \frac{1}{\sin^2 \left[\frac{\pi}{2} (x + x') \right]} \right), \quad (6.7)$$

welche im Limes $\gamma \rightarrow \infty$ γ -unabhängig wird. Für den Fall von periodischen Randbedingungen reduziert sich die KF auf

$$\gamma \geq 1 : \quad H_0(|x \Leftrightarrow x'|) \approx \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} + \frac{\pi}{\sin^2[\pi (x \Leftrightarrow x')]} . \quad (6.8)$$

Der umgekehrte Limes sehr großer Elektroden oder sehr kleiner Abstände der GE (d. h. $\gamma = w/L \rightarrow 0$) führt mit der Verwendung der Mac-Laurinschen Formel [236] wiederum zum Kontinuums-Limes (Glg. 6.2)

$$\gamma \rightarrow 0 : \quad H_0(|x \Leftrightarrow x'|) \approx \frac{1}{4 \gamma^2} \frac{\pi}{\sinh^2 \left[\frac{\pi (x-x')}{2 \gamma} \right]},$$

welches den diffusiven Limes beschreibt; die Art der Randbedingung spielt hier keine Rolle. Alle KF besitzen die gleiche γ -unabhängige Singularität

$$\lim_{x' \rightarrow x} H_0 = \frac{1}{\pi (x \Leftrightarrow x')^2} .$$

Um einen analytischen Ausdruck für die zwischen $[0, 1]$ in einem Isolator eingebettete Arbeitselektrode zu erhalten (s. Kap. 4.2.1), läßt sich die Geometrie bei No-Flux-Randbedingungen durch die konforme Abbildung [193]

$$F : C \rightarrow C \quad w := x + iz \quad \tilde{w} \rightarrow F(w) = \frac{1}{2} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \cos[\pi w]$$

in eine Isolatorgeometrie abbilden, wobei die bei $x = 0$ und $x = 1$ liegenden No-Flux-Ränder nun bei $z = 0$ und $x \in [\Leftrightarrow\infty, 0]$ bzw. $x \in [1, \infty]$ liegen. Transformiert man ebenfalls die Kopplungsfunktion 6.7, so erhält man

$$H_0(x, x') = \frac{1}{\pi^2 \sqrt{x \Leftrightarrow x^2} \sqrt{x' \Leftrightarrow x'^2}} \left(\Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} + \frac{\pi}{2} \frac{x + x' \Leftrightarrow 2xx'}{(x \Leftrightarrow x')^2} \right) \quad (6.9)$$

$$h(x) = \frac{1}{\gamma \pi \sqrt{x \Leftrightarrow x^2}} \quad (6.10)$$

bei weit entfernter Gegenelektrode $\gamma \geq 1$.

6.2 Potentialtheoretisches in 3D

Die Potentialverteilungen im 3D-Elektrolyten werden durch die Laplace-Glg.

$$\Delta \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (6.11)$$

zusammen mit den Randbedingungen bestimmt. Im Vergleich zu den zweidimensionalen Potentialproblemen verkomplizieren zwei Sachverhalte die theoretische Behandlung deutlich. Zum einen liegt schon bei axialsymmetrischen Problemen in der entsprechenden Laplace-Glg.

$$\Delta \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0$$

durch den $1/r$ -Term ein anderer Gleichungstyp vor, der durch Partikularlösungen von Bessel-Funktionen $J_0(kr)$ gelöst wird [235]. Im Gegensatz zu den einfachen Sinus- bzw. Kosinus-Funktionen im 2D-Fall können insbesondere unendliche Summen von Bessel-Funktionen selten analytisch berechnet werden; des weiteren kann das Potentialproblem nicht durch die Verwendung von konformen Abbildungen behandelt werden, da sich deren Anwendungsgebiet auf die kartesische 2D-Laplace-Glg. beschränkt. Zum anderen liegt durch die Einbettung der Elektrode in eine Isolator-Ebene ein gemischtes Randwertproblem vor; dies gilt auch für das mathematisch äquivalente Problem einer frei im Elektrolyten schwebenden Elektrode, falls man diese als unendlich dünn ansieht und eine identische Potentialverteilung auf beiden Seiten der Elektrode annimmt. Im Fall der Scheibe vereinfacht sich das Problem etwas, da nur zwei Gebiete mit unterschiedlicher Randbedingung bei $z = 0$

$$0 < r < 1 : \Phi_0 = \Phi_0(r, \theta, t), \quad 1 < r < \infty : \Phi_z = 0$$

zusammen mit $\Phi \rightarrow 0$ für $r^2 + z^2 \rightarrow \infty$

vorliegen; zu dieser Geometrie sind in den letzten 150 Jahren viele Untersuchungen erfolgt und einige analytische Ergebnisse erzielt worden ([215]-[220]), die im folgenden angedeutet werden. Bei Elektroden mit innerem Isolatorbereich (z. B. Ring-Elektroden) liegt indes ein dreifaches Randwertproblem vor; dadurch werden die Betrachtungen sehr kompliziert (s. z. B. [227]), und die wenigen analytischen Resultate sind eher als formale Lösungen zu betrachten. Für diese Geometrie wie auch für die Streifen-Geometrie können die Kopplungsfunktionen durch die Verwendung einer zentralen Idee numerisch berechnet werden (s. Kap. 6.2.3); dieses recht einfache Verfahren wurde letztlich auch bei der Scheibe verwendet (s. Kap. 6.2.2).

6.2.1 Analytisches zur Scheibe

Ein Lösungsansatz des gemischten Randwertproblems geht von der Partikularlösung

$$(A \cos[m\theta] + B \sin[m\theta]) e^{\pm zu} J_m(ru) \quad \text{mit } m \in \mathcal{N},$$

der Laplace-Gleichung 6.11 aus, wobei A , B und u beliebige Konstanten sind. Wegen der Gegen-Elektrode-Bedingung $\Phi \rightarrow 0$ für $r^2 + z^2 \rightarrow \infty$ reduziert sich die Lösung auf

$$(A \cos[m\theta] + B \sin[m\theta]) e^{-zu} J_m(ru) \quad \text{mit } m \in \mathcal{N}.$$

Durch Superposition erhält man die Gesamtlösung (s. auch [233])

$$\Phi(r, \theta, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-zu} J_m(ur) (A_m(u) \cos[m\theta] + B_m[u] \sin[m\theta]) du \quad (6.12)$$

und für die beiden Funktionen bei $z = 0$

$$\begin{aligned} \Phi_0(r, \theta) &= \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} J_m(ur) (A_m(u) \cos[m\theta] + B_m[u] \sin[m\theta]) du \\ \Phi_z(r, \theta) &= \Leftrightarrow \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} u J_m(ur) (A_m(u) \cos[m\theta] + B_m[u] \sin[m\theta]) du. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Schreibt man die beiden Grenzfunktionen als Fourier-Reihe

$$\begin{aligned} \Phi_0(r, \theta) &= C_0(r) + \sum_{m=1}^{\infty} (C_m(r) \cos[m\theta] + D_m(r) \sin[m\theta]) \\ \Phi_z(r, \theta) &= E_0(r) + \sum_{m=1}^{\infty} (E_m(r) \cos[m\theta] + F_m(r) \sin[m\theta]) \\ \begin{pmatrix} C_0(r) \\ E_0(r) \end{pmatrix} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \begin{pmatrix} \Phi_0(r, \theta') \\ \Phi_z(r, \theta') \end{pmatrix} d\theta', \quad \begin{pmatrix} C_m(r) \\ E_m(r) \end{pmatrix} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \begin{pmatrix} \Phi_0(r, \theta') \\ \Phi_z(r, \theta') \end{pmatrix} \cos[m\theta'] d\theta', \end{aligned}$$

so gelten dann für jedes m die Gleichungs-Paare

$$C_m(r) = \int_0^\infty A_m(u) J_m(ur) du, \quad E_m(r) = \Leftrightarrow \int_0^\infty u A_m(u) J_m(ur) du$$

$$\text{und } D_m(r) = \int_0^\infty B_m(u) J_m(ur) du, \quad F_m(r) = \Leftrightarrow \int_0^\infty u B_m(u) J_m(ur) du.$$

Für den hier diskutierten Fall mit Isolatorbedingung $E_m(r) = F_m(r) = 0$ für $r > 1$ resultiert somit m -mal das Gleichungspaar

$$\int_0^\infty A_m(u) J_m(ur) du = C_m(r) \quad \text{für } r < 1 \quad (6.14)$$

$$\int_0^\infty u A_m(u) J_m(ur) du = 0 \quad \text{für } r > 1, \quad (6.15)$$

welches als 'duale Integralgleichung' bezeichnet wird und bei bekanntem $\Phi_0(r, \theta)$ bzw. $C_m(r)$ nach $A_m(u)$ aufgelöst werden muß (analog mit $B_m(u)$ und $D_m(u)$). Ist $A_m(u)$ bzw. $B_m(u)$ ermittelt, folgt das Potential im Raum durch Einsetzen in Glg. 6.12 bzw. die Normalableitung durch Glg. 6.13.

Duale Integralgleichungen

Für das allgemeine Problem der dualen Integralgleichung

$$\int_0^\infty u^\alpha \tilde{A}(u) J_m(ru) du = C(r) \quad 0 < r < 1$$

$$\int_0^\infty \tilde{A}(u) J_m(ru) du = 0 \quad r > 1,$$

bei der $C(r)$ bekannt und $A(r)$ gesucht wird, erhält J. Titmarsh (1937, [231]) durch Mellin-Transformation [243] bzw. I. Busbridge (1938, [219]) für $\alpha < 0$ die Lösung

$$\tilde{A}(u) = \frac{2^{-\alpha/2} u^{-\alpha}}{[1 + \alpha/2]} \left\{ u^{1+\alpha/2} J_{m+\alpha/2}(u) \int_0^1 w^{m+1} (1 \Leftrightarrow w^2)^{\alpha/2} C(w) dw \right.$$

$$\left. + \int_0^1 v^{m+1} (1 \Leftrightarrow v^2)^{\alpha/2} \left[\int_0^1 C(vw) (uw)^{2+\alpha/2} J_{m+1+\alpha/2}(uw) dw \right] dv \right\}.$$

Wählt man nun $\tilde{A}(u) = u A_m(u)$ und $\alpha = \Leftrightarrow 1$, so folgt als Lösung von Glg. 6.14

$$A_m(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left\{ \sqrt{u} J_{m-1/2}(u) \int_0^1 \frac{w^{m+1}}{\sqrt{1 \Leftrightarrow w^2}} C_m(w) dw \right.$$

$$\left. + \int_0^1 \frac{v^{m+1}}{\sqrt{1 \Leftrightarrow v^2}} \left[\int_0^1 C_m(vw) (uw)^{3/2} J_{m+1/2}(uw) dw \right] dv \right\}.$$

Im einfachen Fall eines konstanten Potentials $C_0(r) = \Phi_0$, $C_m(r) = 0$, $m \geq 1$ berechne J. Titmarsh

$$\begin{aligned}
A_0(u) &= \Phi_0 \frac{2}{\pi} \frac{\sin[u]}{u} \\
\Rightarrow \Phi(r, z) &= \int_0^\infty e^{-zu} J_0(ur) A_0(u) du = \frac{2\Phi_0}{\pi} \int_0^\infty e^{-zu} J_0(ur) \frac{\sin[u]}{u} du \\
&= \frac{2\Phi_0}{\pi} \arcsin \left[\frac{2}{\sqrt{(r \Leftrightarrow 1)^2 + z^2} + \sqrt{(r+1)^2 + z^2}} \right] = g_{ES}(r, z) \Phi_0 \\
\Phi_z(r) &= \Leftrightarrow \int_0^\infty u J_0(ur) A_0(u) du = \Leftrightarrow \frac{2\Phi_0}{\pi} \int_0^\infty J_0(ur) \sin[u] A_0(u) du \\
&= \Leftrightarrow \Phi_0 \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 \Leftrightarrow r^2}}. \tag{6.16}
\end{aligned}$$

Ansatz über Kobayashi-Potentiale

Kobayashis equivalente, aber etwas elegantere Lösung ([220], zu finden in [228]) geht ebenfalls von Glg. 6.12 bzw. von Glg. 6.14 aus. Die Idee besteht dann in der Entwicklung der $A_m(u)$, $B_m(u)$ nach bestimmten Bessel-Funktionen

$$A_m(u) = \frac{1}{\sqrt{u}} \sum_{n=0}^\infty a_{mn} J_{m+2n+\frac{1}{2}}(u), \quad B_m(u) = \frac{1}{\sqrt{u}} \sum_{n=0}^\infty b_{mn} J_{m+2n+\frac{1}{2}}(u), \tag{6.17}$$

da durch die Eigenschaft dieses Weber-Schafheitlin-Integrals ([241], [243])

$$\int_0^\infty \sqrt{u} J_m(ur) J_{m+2n+\frac{1}{2}}(u) du = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}(m+n)!}{\Gamma[n+1/2]m!} \frac{r^m}{\sqrt{1-r^2}} \mathcal{F}_n(m+\frac{1}{2}, m+1; r^2) & 0 \leq r < 1 \\ 0 & r > 1 \end{cases}$$

nach Einsetzen von Glg. 6.17 in Glg. 6.15 die Isolatorbedingung automatisch erfüllt ist; die Funktionen $\mathcal{F}_m(a, b; x)$ bezeichnen Jakobi-Polynome, die auch durch die hypergeometrische Reihe (z. B. [244])

$$\mathcal{F}_m(a, b; x) := {}_2F_1(\Leftrightarrow m, a+m; b; x)$$

gegeben sind. Das Potential im Raum folgt dann durch Überlagerung

$$\Phi(r, \theta, z) = \sum_n \sum_m W_{mn}(\theta) \int_0^\infty \frac{e^{-zu}}{\sqrt{u}} J_m(ur) J_{m+2n+\frac{1}{2}}(u) du \tag{6.18}$$

$$\text{mit } W_{mn}(\theta) := a_{mn} \cos[m\theta] + b_{mn} \sin[m\theta], \tag{6.19}$$

wobei die Integralterme auch als Kobayashi-Potentialfunktionen bezeichnet werden. Verwendet man ein weiteres Weber-Schafheitlin-Integral

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{u}} J_m(ur) J_{m+2n+\frac{1}{2}}(u) du = \frac{[m+n+\frac{1}{2}]}{\sqrt{2}m!n!} r^m \mathcal{F}_n(m+\frac{1}{2}, m+1; r^2), \quad r < 1$$

zusammen mit der Notation

$$x = r^2 \quad \text{und} \quad f_{nm}(x) := \mathcal{F}_n\left(m + \frac{1}{2}, m + 1; x\right),$$

so gilt also auf der Elektrode bei $z = 0$, $r < 1$

$$\Phi_0(x, \theta) = \sum_n \sum_m W_{mn}(\theta) \frac{[m + n + \frac{1}{2}]}{\sqrt{2} m! n!} x^{m/2} f_{nm}(x) \quad (6.20)$$

$$\Phi_z(x, \theta) = \Leftrightarrow \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x}} \sum_n \sum_m W_{mn}(\theta) \frac{(m + n)!}{[n + \frac{1}{2}] m!} x^{m/2} f_{nm}(x). \quad (6.21)$$

Durch die Orthogonalitätsbeziehung der Jakobi-Polynome

$$\int_0^1 \frac{x^m}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x}} f_{nm}(x) f_{pm}(x) dx = \frac{[n + \frac{1}{2}] (m!)^2 n!}{(m + n + \frac{1}{2}) (m + n)! [m + n + \frac{1}{2}]} \delta_{pn}$$

folgt bei bekannten $\Phi_0(x, \theta)$ nach entsprechender Multiplikation aus Glg. 6.20

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a_{nm} \\ b_{nm} \end{pmatrix} &= \frac{\sqrt{2} (m + n)! (m + 2n + \frac{1}{2})}{\pi m! (n + \frac{1}{2})} \times \\ &\quad \int_0^{2\pi} \int_0^1 \frac{(x')^{\frac{m}{2}}}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x'}} f_{nm}(x') \begin{pmatrix} \cos[m\theta'] \\ \sin[m\theta'] \end{pmatrix} \Phi_0(x', \theta') dx' d\theta' \\ a_{n0} &= \frac{n! (2n + \frac{1}{2})}{\sqrt{2} \pi m! (n + \frac{1}{2})} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x'}} f_{n0}(x') \Phi_0(x', \theta') dx' d\theta'. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Koeffizienten in Glg. 6.21 und nach Vertauschung von Summation und Integration folgt dann die Kopplungsfunktion zu

$$\begin{aligned} \Phi_z(x, \theta) &= \int_0^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(x', x, \theta \Leftrightarrow \theta') \Phi_0(x', \theta') d\theta' dx \\ \text{mit } H_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta') &= \frac{1}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x} \sqrt{1 \Leftrightarrow x'}} \sum_{m=0}^{\infty} x^{m/2} (x')^{m/2} \cos[m(\theta \Leftrightarrow \theta')] \times \\ &\quad \left(\sum_{n=0}^{\infty} C_{nm} f_{nm}(x) f_{nm}(x') \right) \\ \text{und } C_{nm} &= \begin{cases} \Leftrightarrow \frac{2(m+2n+1/2)}{\pi} \left(\frac{(m+n)!}{m! \Gamma[n+1/2]} \right)^2 & m \neq 0 \\ \Leftrightarrow \frac{(2n+1/2)}{\pi} \frac{n!^2}{\Gamma[n+1/2]^2} & m = 0 \end{cases}, \end{aligned}$$

und durch Addition und Subtraktion von $\Phi_0(x, \theta)$ folgt

$$\Phi_z(x, \theta) = \Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x, \theta) + \int_0^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(x', x, \theta, \theta') (\Phi_0(x', \theta') \Leftrightarrow \Phi_0(x, \theta)) d\theta' dx'.$$

Für ein axialsymmetrisches Potential $\Phi_0 = \Phi_0(x)$ vereinfacht sich die KF zu

$$\begin{aligned} \Phi_z(x) &= \Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x) + \int_0^1 H_0(x', x) (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx' \\ H_0(x', x) &= \int_0^{2\pi} H_{2D}(x', x, \theta \Leftrightarrow \theta') d\theta' = \frac{2\pi}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x'} \sqrt{1 \Leftrightarrow x}} \sum_{n=0}^{\infty} C_{n0} f_{n0}(x) f_{n0}(x'), \end{aligned}$$

und bei einem konstanten Potential Φ_0 ergibt sich zusammen mit

$$f_{00}(x) = 1, \quad C_{00} = \frac{1}{2\pi^2}$$

$$\frac{\Phi_z(x)}{\Phi_0} = \int_0^1 H_0(x', x) dx' = \frac{4\pi C_{00}}{\sqrt{1-x}} = \frac{2}{\pi\sqrt{1-x}} =: h(x).$$

6.2.2 Störungstheoretischer und numerischer Ansatz zur Scheibe

Bei der Verwendung von Glg. 6.22 treten in der Praxis numerische Implementierungsschwierigkeiten auf, da die zur Verfügung stehenden Algorithmen für die Jakobi-Polynome [237] schlecht bei höheren Moden konvergieren; dies macht sich insbesondere in Singularitäts-Nähe $x' \rightarrow x$ bemerkbar. Im Verlauf der Untersuchung ergab sich indes eine zweite und einfachere Methode zur Berechnung der Koppelungsfunktion, welche die Proportionalität zwischen Normalableitung und induzierter Flächenladungsdichte verwendet; dieser Zusammenhang wurde bereits bei mehreren Untersuchungen auch in der Elektrochemie ausgenutzt (s. u.). Wie allgemein aus Potentialproblemen der Elektrostatik oder Gravitation bekannt (s. z.B. [233]), wird das Poissonsche Problem einer durch eine Raumladungsdichte $\rho_q(\vec{x})$ bedingten Potentialverteilung $\Delta\Phi = 4\pi\rho_q(\vec{x})$ durch den integralen Ausdruck

$$\Phi(\vec{x}) = \int_V \frac{\rho_q(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} d^3x'$$

gelöst. Im Falle einer Flächenladungsdichte $\sigma_q(\vec{x}')$ folgt analog

$$\Phi(\vec{x}) = \int_{\text{Fläche}} \frac{\sigma_q(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} d^2x'; \quad (6.22)$$

somit erfüllt obiger Ausdruck mit einer Flächenladungsdichte bei $z = 0$ die dreidimensionale Laplace-Gleichung wie auch die Gegen-Elektroden-Bedingung $\Phi \rightarrow 0$ für $r^2 + z^2 \rightarrow \infty$, da das Potential für große Abstände durch das Monopolmoment einer Multipolentwicklung der Ladungsverteilung approximiert werden kann [235]

$$\Phi(\vec{x}) \approx \frac{Q}{|\vec{x}|} = \frac{Q}{\sqrt{r^2 + z^2}}, \quad Q = \int_{AE} \int \sigma_q(x', y') dx' dy',$$

und folglich mit dem klassischen inversen Abstands-Gesetz abfällt. Das Potential verhält sich stetig beim Durchgang durch die Ladungsschicht, die Normalkomponente des Feldes $\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}\Phi$ indes springt unstetig, d. h. \mathcal{E}_z besitzt zwei unterschiedliche Werte im Limes $z \rightarrow +0$ bzw. $z \rightarrow -0$; quantitativ formuliert, folgt aus dem Gaußschen Satz [233]

$$\mathcal{E}_z(x, y, z \rightarrow +0) - \mathcal{E}_z(x, y, z \rightarrow -0) = 4\pi\sigma_q(x, y).$$

Liegen keine weiteren Ladungen im Elektrolyten bei $z > 0$ vor, so ergibt sich aus der Symmetrie $\Phi(x, y, +z) = \Phi(x, y, \Leftrightarrow z)$

$$\mathcal{E}_z(x, y, z \rightarrow \Leftrightarrow 0) = \Leftrightarrow \mathcal{E}_z(x, y, z \rightarrow +0) \Rightarrow 2 \mathcal{E}_z(x, y, z \rightarrow +0) = 4 \pi \sigma(x, y)$$

oder equivalent (s. auch [228])

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z \rightarrow +0} \Leftrightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z \rightarrow -0} = \Leftrightarrow 4 \pi \sigma_q(x, y) \\ \Rightarrow \Phi_z & := \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z \rightarrow +0} = \Leftrightarrow \mathcal{E}_z \Big|_{z \rightarrow +0} = \Leftrightarrow 2 \pi \sigma_q(x, y). \end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Integralbeziehung Glg. 6.22 ein, ergibt sich der generelle Integralzusammenhang

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{x}) &= \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{AE} \frac{\Phi_z(\vec{x}')}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{x}'|} d^2x' = \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{AE} \int \frac{\Phi_z(x', y')}{\sqrt{(x \Leftrightarrow x')^2 + (y \Leftrightarrow y')^2 + z^2}} dx' dy' \\ &= \int_{AE} \int F_{2D}(x \Leftrightarrow x', y \Leftrightarrow y', z) \Phi_z(x', y') dx' dy' \quad (6.23) \\ F_{2D} &:= \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi \sqrt{(x \Leftrightarrow x')^2 + (y \Leftrightarrow y')^2 + z^2}}, \end{aligned}$$

gleichzeitig wird so auf einfache Weise die Isolatorbedingung erfüllt

$$\Phi_z(x', y') = 0 \quad \text{für } (x', y') \notin AE,$$

und es folgt als Spezialfall der Beziehung Glg. 6.23

$$\Phi_0(x, y) = \int_{AE} \int F_{2D}(\delta x, \delta y, 0) \Phi_z(x', y') dx' dy'.$$

Somit ist eine Beziehung zwischen Φ_0 und Φ_z unter Berücksichtigung aller Bedingungen aufgestellt, allerdings ist hier Φ_0 als integrale Funktion von Φ_z gegeben und nicht umgekehrt. Diese grundsätzliche Integral-Beziehung aus der Potentialtheorie

$$\Phi_0(x) = \int F(x, x') \Phi_z(x') dx' \quad (6.24)$$

läßt sich durch die Relation $i_{mig}(x) = \Leftrightarrow \sigma \Phi_z(x)$ in den EC-Kontext umschreiben

$$\Phi_0(x) = \Leftrightarrow \frac{1}{\sigma} \int_{AE} F(x, x') i_{mig}(x') dx', \quad (6.25)$$

und alle Berechnungen der Potentialtheorie können so auch bei gemischten Randwertproblemen für die Elektrochemie verwendet werden. Obige Relation wurde bereits von C. Wagner (1951, [193]) zu einer störungstheoretischen Berechnung der stationären Lösungen in einem 2D-Elektrolyten mit linearem Reaktionsstrom verwendet (s. u.), auch J. Newman verweist in (1992, [201]) darauf, daß bei bekannter Migrationsstromdichte $i_{mig}(x)$ aus Glg. 6.25 der Potentialverlauf $\Phi_0(x)$ berechnet werden kann.

Die Fredholmsche Näherung

C. Wagner wählte für das Problem der stationären DL-Aufladung beim linearen Reaktionsstrom als Ansatz den Integralausdruck 6.24

$$\begin{aligned} i_r[u] = i_{mig} &\Leftrightarrow \mu u = \Leftrightarrow \sigma \Phi_{\tilde{z}}(\tilde{x}) \Leftrightarrow \mu(E_0 \Leftrightarrow \Phi_0(\tilde{x})) = \Leftrightarrow \sigma \Phi_{\tilde{z}}(\tilde{x}) \\ &\Rightarrow E_0 \Leftrightarrow \int_{AE} F(\tilde{x}, \tilde{x}') \Phi_{\tilde{z}}(\tilde{x}') d\tilde{x}' = \Leftrightarrow \frac{\sigma}{\mu} \Phi_{\tilde{z}}(\tilde{x}) \end{aligned}$$

in der in dieser Abhandlung verwendeten Notation. Nach einer Ortsskalierung $x = \tilde{x}/L$, $z = \tilde{z}/L$ ergibt sich folglich

$$\begin{aligned} E_0 \Leftrightarrow \int_0^1 F(x, x') \Phi_z(x') dx' &= \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\mu} \Phi_z(x), \quad \varphi(x) := \Leftrightarrow \frac{\kappa \Phi_z(x)}{\mu E_0} \\ &\Rightarrow \varphi(x) = 1 + \frac{\mu}{\kappa} \int_0^1 F(x, x') \varphi(x') dx' \end{aligned} \quad (6.26)$$

eine Fredholmsche Integralgleichung der zweiten Art für die Normalableitung $\Phi_z(x)$, die Wagner für den 2D-Fall (dann $F(x, x') = \Leftrightarrow \ln|x \Leftrightarrow x'| / (2\pi)$) numerisch löste [222]. Wie in Glg. 6.26 zu erkennen, bestimmt die inverse Wagnerzahl die Inhomogenität der skalierten Normalableitung $\varphi(x)$; im Limes großer Wagnerzahlen ($\mu/\kappa \rightarrow 0$) verschwindet der Beitrag des Integrals, und man erhält eine homogene Stromverteilung $\varphi(x) = 1$. Für große, aber endliche Wagnerzahlen würde sich der erste störungstheoretische Beitrag nach Einsetzen der nullten Ordnung ergeben

$$\varphi(x) = 1 + \frac{\mu}{\kappa} \int_0^1 F(x, x') dx' = 1 \Leftrightarrow \frac{\mu}{\kappa} f(x), \quad f(x) := \Leftrightarrow \int_0^1 F(x, x') dx'.$$

Eine deutlich bessere Approximation der Lösung von Glg. 6.26 ergibt sich aber durch eine Differenzbildung

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= 1 + \frac{\mu}{\kappa} \int_0^1 F(x, x') (\varphi(x') \Leftrightarrow \varphi(x) + \varphi(x)) dx' \\ &= 1 + \frac{\mu}{\kappa} \varphi(x) \int_0^1 F(x, x') dx' + \frac{\mu}{\kappa} \int_0^1 F(x, x') (\varphi(x') \Leftrightarrow \varphi(x)) dx'. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Diese Differenzbildung ist mathematisch nicht zwingend erforderlich, da $F(x, x')$ auch in drei Raumdimensionen (im Gegensatz zur Kopplungsfunktion $H_0(x, x')$) im Limes $x \rightarrow x'$ eine logarithmische und damit integrable Singularität besitzt. Weil aber durch den singulären Anstieg der primäre Beitrag zum Integral in Glg. 6.26 im Bereich $x' \rightarrow x$ entsteht und somit im Differenz-Integral fehlt (da $|\varphi(x') \Leftrightarrow \varphi(x)|$ bei $x' \rightarrow x$ aufgrund der Stetigkeit naturgemäß verschwindet), ist der primäre Anteil des Gesamt-Integrals durch das erste Integral in Glg. 6.27 gegeben. Da gleichzeitig bei größerer Wagnerzahl eine homogenere Verteilung vorliegt, verschwindet

hier generell die räumliche Variation von $\varphi(x)$, so daß das Differenz-Integral wegen $(\varphi(x') \Leftrightarrow \varphi(x)) \approx 0$ klein wird. Deshalb wird insbesondere bei großer Wagnerzahl das Gesamt-Integral in Glg. 6.26 gut durch

$$\begin{aligned} \int_0^1 F(x, x') \varphi(x') dx' &= \varphi(x) \int_0^1 F(x, x') dx' + \int_0^1 F(x, x') (\varphi(x') \Leftrightarrow \varphi(x)) dx' \\ &\approx \varphi(x) \int_0^1 F(x, x') dx' = \Leftrightarrow f(x) \varphi(x) \end{aligned}$$

approximiert. Dieser Näherungs-Ansatz ist unabhängig von der Form des Reaktionsstroms und läßt sich somit auch für nichtlineare Reaktionsströme verwenden; im linearen Fall erhält man aus Glg. 6.26

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= 1 \Leftrightarrow \frac{\mu}{\kappa} f(x) \varphi(x) \Rightarrow \varphi(x) = \frac{1}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f(x)} \\ \Rightarrow \Phi_z &= \Leftrightarrow \frac{\mu}{\kappa} \frac{E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f(x)} \Rightarrow i_{mig}(x) = \frac{\mu E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f(x)}, \end{aligned}$$

dieses Ergebnis wurde auch bereits von Wagner als möglicher analytischer Näherungsausdruck im 2D-Fall bei großen Wagnerzahlen angegeben.

Die Invertierung

Eine zweite Anwendung der exakten Integralbeziehung Glg. 6.24 besteht in der Möglichkeit, die funktionale Abhängigkeit zu *invertieren*, um somit die Migrationsstromdichte $i_{mig}(x, t)$ als Funktion des Grenzpotentials $\Phi_0(x, t)$ zu beschreiben

$$\begin{aligned} \Phi_0(x) &= \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x) + \int_0^1 F(x, x') (\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x)) dx' \\ \Leftrightarrow \Phi_z(x) &= \Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x) + \int_0^1 H_0(x, x') (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx'. \end{aligned}$$

Technisch gelingt diese nur einmal für jede Elektroden-Geometrie durchzuführende Operation durch eine Diskretisierung der Funktion $F(x', x)$ zu einer symmetrischen Matrix $F_{ij} = F(x_i, x_j)$, die dann numerisch invertiert [237] werden kann; als Resultat ergibt sich die Kopplungsfunktion $H_0(x, x')$ in der gewünschten räumlichen Auflösung $H_{0,ij} = H_0(x_i, x_j)$. Für den Fall der Scheiben-Elektrode führt Glg. 6.23 in Zylinderkoordinaten auf

$$\begin{aligned} \Phi_0(\tilde{r}, \theta) &= \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_0^L \int_0^{2\pi} \frac{\Phi_z(\tilde{r}', \theta')}{\sqrt{\tilde{r}'^2 + \tilde{r}^2 \Leftrightarrow 2\tilde{r}\tilde{r}' \cos[\theta \Leftrightarrow \theta']}} \tilde{r}' d\tilde{r}' d\theta' \\ \text{bzw. mit } r &= \frac{\tilde{r}}{L}, \quad \Phi_z = \frac{1}{L} \Phi_z \end{aligned}$$

$$\Phi_0(r, \theta) = \int_0^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) \Phi_z(r', \theta') r' dr' d\theta'$$

$$F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) = \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{r'^2 + r^2 \Leftrightarrow 2 r r' \cos[\theta \Leftrightarrow \theta']}}.$$

Mit der radialen Transformation $x = r^2$ folgt dann

$$\Phi_0(x, \theta) = \int_0^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) \Phi_z(x', \theta') dx' d\theta' = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x, \theta) +$$

$$+ \int_0^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) (\Phi_z(x', \theta') \Leftrightarrow \Phi_z(x, \theta)) dx' d\theta'$$

$$F_{2D} = \Leftrightarrow \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{x + x' \Leftrightarrow 2 \sqrt{x x'} \cos[\theta \Leftrightarrow \theta']}}$$

und die lokale Funktion $f(x)$ ergibt sich zu

$$f(x) = \Leftrightarrow \int_0^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) dx' d\theta'$$

$$= \frac{2}{\pi} E[x] \quad x < 1 \quad (6.28)$$

$$= \frac{2}{\pi} \sqrt{x} \left\{ E\left[\frac{1}{x}\right] \Leftrightarrow \left(1 \Leftrightarrow \frac{1}{x}\right) K\left[\frac{1}{x}\right] \right\} \quad x > 1 \quad (6.29)$$

und hängt somit von der radialen Koordinate x ab, die benötigten Integrale sind in [240] zu finden, und die vollständigen, elliptischen Funktionen $K[x]$, $E[x]$ werden hier in der Definition von Abramowitz/Stegun [239] verwendet, d. h.

$$K[x] = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x \sin^2[t]}} dt, \quad E[x] = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 \Leftrightarrow x \sin^2[t]} dt.$$

Die oben definierte Funktion $f(x)$ beschreibt gleichzeitig den Verlauf des Grenz-Potentials $\Phi_0(x)$ bei konstanter Migrationsstromdichte

$$\Phi_z(x) = \Phi_z = const. \Rightarrow \Phi_0(x) = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z,$$

wie auch in [208] bereits dargestellt wurde. Für eine nur von der radialen Koordinate abhängige Normalableitung folgt der Integralzusammenhang

$$\Phi_0(x) = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x) + \int_0^1 F(x, x') (\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x)) dx' \quad (6.30)$$

$$F(x, x) = \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) d\theta' = \Leftrightarrow \frac{1}{\pi} \frac{K\left[\frac{4\sqrt{x x'}}{(\sqrt{x} + \sqrt{x'})^2}\right]}{\sqrt{x} + \sqrt{x'}}, \quad (6.31)$$

der nach Inversion auf die radiale Kopplungsfunktion der Scheibe führt

$$\Phi_z(x) = \Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x) + \int_0^1 H_0(x, x') (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx', \quad h(x) = \frac{2}{\pi \sqrt{1 \Leftrightarrow x}}.$$

Da die lokale Funktion $h(x)$ bereits analytisch bekannt ist, läßt sich die Qualität des numerischen Invertierungsverfahrens durch den Vergleich mit dieser Größe kontrollieren. Die Funktion $F(x, x')$ (Glg. 6.31) besitzt im Limes $x' \rightarrow x$ wiederum eine logarithmische Singularität, welche aber bei der Invertierung durch die Differenzformulierung in Glg. 6.30 keine numerischen Probleme verursacht.

6.2.3 Der dicke Ring

Bei ringartigen Elektrodengeometrien liegt im Zentrum ein weiterer Isolatorbereich, so daß nun ein dreifach-gemischtes Randwert-Problem vorliegt (s. Abb. 1.10)

$$0 < r < A : \Phi_z = 0, \quad A < r < 1 : \Phi_0 = \Phi_0(r, \theta, t), \quad r > 1 : \Phi_z = 0$$

bzw. mit $x = r^2$ und $a = A^2$

$$0 < x < a : \Phi_z = 0, \quad a < x < 1 : \Phi_0 = \Phi_0(x, \theta, t), \quad x > 1 : \Phi_z = 0.$$

Der Bessel-Funktions-Ansatz führt analog zum Gleichungs-Paar 6.14 und 6.15 auf nun drei gekoppelte Integralgleichungen [227], die simultan zu lösen sind. Indes kann schon im einfachsten Fall eines konstanten Grenzpotentials keine analytisch-geschlossene Lösung angegeben werden; somit ist auch die lokale Funktion $h(x)$ im Bereich $a < x < 1$ unbekannt. Der invertierte Integralzusammenhang bleibt allerdings bis auf die Veränderung der Elektroden-Grenze erhalten

$$\Phi_0(x) = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x) + \int_a^1 F(x, x') (\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x)) dx'.$$

Die lokale Funktion $f(x)$ kann für störungstheoretische und numerische Zwecke analytisch berechnet werden

$$\begin{aligned} f(x) &= \Leftrightarrow \int_a^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) dx' d\theta' \\ &= \frac{2}{\pi} \left\{ \text{E}[x] \Leftrightarrow \sqrt{\frac{x}{a}} \left(\text{E}\left[\frac{a}{x}\right] \Leftrightarrow \left(1 \Leftrightarrow \frac{a}{x}\right) \text{K}\left[\frac{a}{x}\right] \right) \right\}, \quad a < x < 1; \end{aligned}$$

diese ergibt sich durch Kombination von Glg. 6.28 und Glg. 6.29 als Differenz zwischen einer homogen geladenen Scheibe mit Radius $x = 1$ und einer Scheibe mit Radius $x = a$. Durch den inneren Isolatorbereich entsteht ein zweiter Rand, der zu einer erhöhten Normalableitung bei $x \approx a$ führt; die numerisch bestimmte lokale Funktion $h(x)$ besitzt folglich neben der Singularität am Rand bei $x = 1$ nun eine weitere Singularität am inneren Rand (s. Abb. 6.1, li). Auch in der radialen KF tritt nun auch bei $x' = a$ eine Singularität auf (s. Abb. 6.1, re).

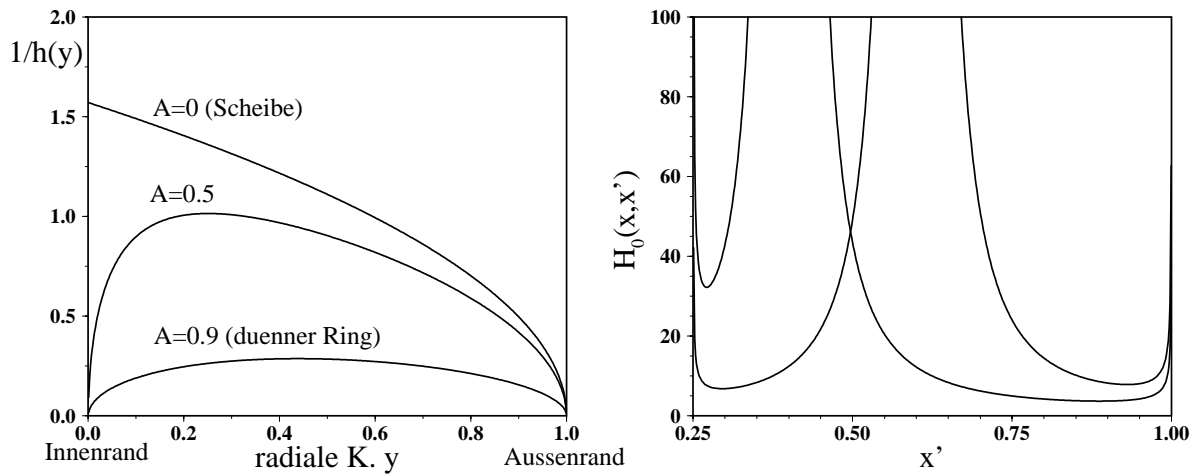


Abb. 6.1: Inverses der lokalen Funktion $h(x)$ (links); als x -Achse wurde für die verschiedenen Ringbreiten eine linear gestauchte Koordinate verwendet $y = (x - a)/(1 - a)$, so daß der innere Rand ($x = a = A^2$) bei $y = 0$ und der äußere Rand bei $x = y = 1$ liegt. Die rechte Abb. stellt die radiale KF bei $A = 0.5$ ($a = 0.25$) für die Punkte $x = 0.4/0.6$ dar.

Allerdings ist der Stromzufluß bei kleinerem inneren Isolatorbereich am äußeren Rand deutlich besser (das System verhält sich naturgemäß stetig im Scheibenlimes $a \rightarrow 0$), so daß die Doppelschicht hier stärker aufgeladen ist als an dem innerem Rand (s. Abb. 6.2, li). Wird das innere Isolatorgebiet vergrößert, überlagern sich drei Effekte. Zum einen nimmt die Asymmetrie im Limes $a \rightarrow 1$ ab; zum zweiten steigt bei sonst konstanten Parametern die generelle DL-Aufladung, da durch die Verkleinerung der Elektrodenfläche die Stromdichte steigt. Aufgrund der potentiostatischen Verquickung wird die Verteilung damit gleichzeitig homogener.

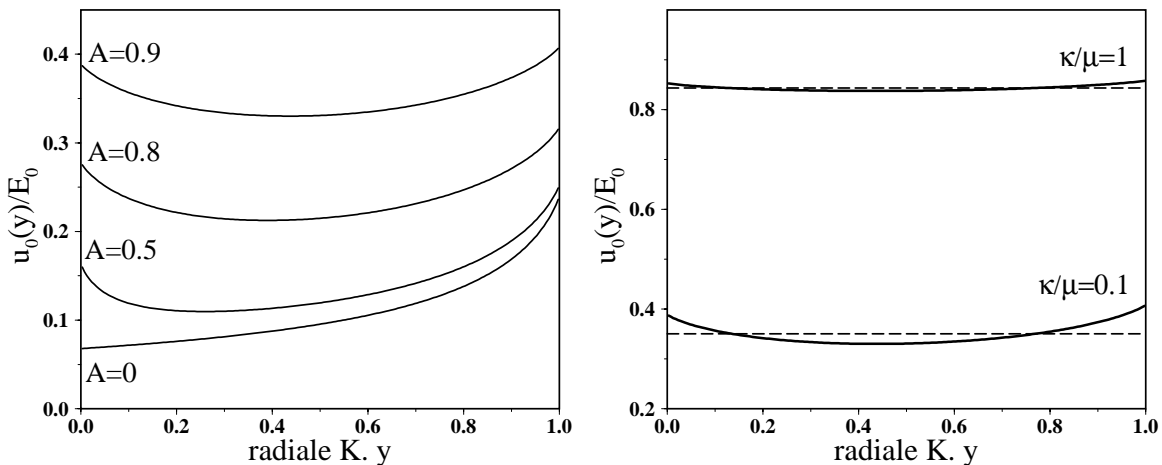


Abb. 6.2: Stationäre DL-Aufladung bei linearem Reaktionsstrom und mittlerer Wagnerzahl ($\kappa/\mu = 0.1$, links). Die rechte Abb. vergleicht die radiale Aufladung beim dünnen Ring ($A=0.9$) mit dem Ergebnis des rein azimutalen Näherungsansatzes (gestrichelt), der über radiale Abhängigkeit mittelt. Bei $\kappa/\mu = 0.1$ weichen die Mittelwerte $\langle u \rangle_r$ bzw. $\langle i_{mig} \rangle_r$ um 0.4 Prozent ab, bei $\kappa/\mu = 1$ beträgt die relative Abweichung 0.1 Prozent.

6.2.4 Der dünne Ring

Bei einem sehr dünnen Ring ($A \rightarrow 1$) ist die radiale Systemlänge ($1 \Leftrightarrow A$) deutlich kürzer als der Umfang des Ringes (2π). Deshalb liegen in radialer Richtung die stationären Zustände schneller vor als in azimuthaler Richtung. Ignoriert man einen radialen Transienten und vernachlässigt die radiale Variation, gelangt man zu einer eindimensionalen Beschreibung der azimuthalen Musterbildung. Werden die Potentialgrößen als Superposition aus Mittelwert und radialer Variation beschrieben

$$\begin{aligned}\Phi_0(r, \theta) &= \langle \Phi_0 \rangle_r(\theta) + \delta \Phi_0(r, \theta), \quad \Phi_z(r, \theta) = \langle \Phi_z \rangle_r(\theta) + \delta \Phi_z(r, \theta) \\ \langle \Phi_0 \rangle_r(\theta) &:= \frac{\int_A^1 \Phi_0(r, \theta) r \, dr}{\int_A^1 r \, dr} = \frac{2}{1 \Leftrightarrow A^2} \int_A^1 \Phi_0(r, \theta) r \, dr, \quad \langle \delta \Phi \rangle_r = 0,\end{aligned}$$

so folgt für den radialen Mittelwert $\langle \Phi_0 \rangle_r(\theta)$

$$\begin{aligned}\Phi_0(r, \theta) &= \int_A^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) \left(\langle \Phi_z \rangle_{r'}(\theta') + \delta \Phi_z(r', \theta') \right) r' \, dr' \, d\theta' \\ \langle \Phi_0 \rangle_r(\theta) &= \int_A^1 \int_0^{2\pi} \langle F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) \rangle_r \left(\langle \Phi_z \rangle_{r'}(\theta') + \delta \Phi_z(r', \theta') \right) r' \, dr' \, d\theta' \\ &= \int_0^{2\pi} \left[\int_A^1 \langle F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) \rangle_r r' \, dr' \right] \langle \Phi_z \rangle_{r'}(\theta') \, d\theta' \\ &\quad + \int_A^1 \int_0^{2\pi} \langle F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', 0) \rangle_r \delta \Phi_z(r', \theta') r' \, dr' \, d\theta' .\end{aligned}$$

Wird nun die radiale Variation von Φ_z vernachlässigt (d. h. $\delta \Phi_z(r, \theta) \approx 0$), folgt ein eindimensionaler Integralzusammenhang zwischen den Mittelwerten

$$\langle \Phi_0 \rangle_r(\theta) \approx \int_0^{2\pi} \left[\int_A^1 \langle F(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') \rangle_r r' \, dr' \right] \langle \Phi_z \rangle_r(\theta') \, d\theta' .$$

Wechselt man die Notation und führt $x = \theta/(2\pi)$ als *azimutale* Koordinate ein, gilt

$$\begin{aligned}\Phi_0(x) &:= \langle \Phi_0 \rangle_r(\theta = 2\pi x), \quad \Phi_z(x) := \langle \Phi_z \rangle_r(\theta = 2\pi x), \quad x \in [0, 1] \\ \Rightarrow \Phi_0(x) &= \int_0^1 F(|x \Leftrightarrow x'|) \Phi_z(x') \, dx' \\ &= \Leftrightarrow f_A \Phi_z(x) + \int_0^1 F(|x \Leftrightarrow x'|) \left(\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x) \right) \, dx' \\ F(x \Leftrightarrow x') &:= 2\pi \int_A^1 \langle F_{2D}(r, r', 2\pi(x \Leftrightarrow x'), 0) \rangle_r r' \, dr'\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \Leftrightarrow \frac{2}{(1 \Leftrightarrow A^2)} \int_A^1 \int_A^1 \frac{r' r}{\sqrt{r'^2 + r^2 \Leftrightarrow 2 r r' \cos[2 \pi (x \Leftrightarrow x')]}} dr' dr \\
f_A &= \Leftrightarrow \int_0^1 F(x \Leftrightarrow x') dx' .
\end{aligned}$$

Das obige Doppelintegral kann analytisch berechnet werden (mit $\delta x := 2\pi(x \Leftrightarrow x')$)

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow F(\delta x) \frac{3}{4} (1 \Leftrightarrow A^2) &= \Leftrightarrow \cos[\delta x] \ln \left[\frac{A \Leftrightarrow \cos[\delta x] + \sqrt{1 \Leftrightarrow 2 A \cos[\delta x] + A^2}}{1 \Leftrightarrow \cos[\delta x] + \sqrt{2 (1 \Leftrightarrow \cos[\delta x])}} \right] \\
&\Leftrightarrow A^3 \cos[\delta x] \ln \left[\frac{1 \Leftrightarrow A \cos[\delta x] + \sqrt{1 \Leftrightarrow 2 A \cos[\delta x] + A^2}}{A (1 \Leftrightarrow \cos[\delta x] + \sqrt{2 (1 \Leftrightarrow \cos[\delta x])})} \right] \\
&+ (1 + A^3) \sqrt{2 (1 \Leftrightarrow \cos[\delta x])} \Leftrightarrow (1 + A^2) \sqrt{1 \Leftrightarrow 2 A \cos[\delta x] + A^2}
\end{aligned}$$

wie auch die lokale, nur von A abhängige Konstante

$$f_A = \Leftrightarrow \int_0^1 F(x \Leftrightarrow x') dx' = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{1 + A^3 \Leftrightarrow (1 + A^2) E[A^2]}{1 \Leftrightarrow A^2} + K[A^2] \right), \quad (6.32)$$

die zusammen mit der skalierten Leitfähigkeit den Elektrolyt-Widerstand des Rings bestimmt ($\varrho_{ele} = f_A/\kappa = f_A L/\sigma$, s. Abb. 2.13). Im Limes sehr kleiner Ringbreiten erhält man ein logarithmisches Verschwinden

$$\begin{aligned}
\lim_{A \rightarrow 1^-} f_A &= \frac{4}{3\pi (1 \Leftrightarrow A^2)} \left\{ \frac{1}{2} (1 \Leftrightarrow A^2 + (1 \Leftrightarrow A) (A \Leftrightarrow 3) A^2) + (1 \Leftrightarrow A^2)^2 \ln \left[\frac{4}{\sqrt{1 \Leftrightarrow A^2}} \right] \right\} \\
&= \Leftrightarrow \frac{4}{3\pi} (1 \Leftrightarrow A) \ln [1 \Leftrightarrow A] \rightarrow +0 \\
\text{mit} \quad K[A^2] &\approx \ln \left[\frac{4}{\sqrt{1 \Leftrightarrow A^2}} \right], \quad E[A^2] \approx 1 + \ln \left[\frac{4}{\sqrt{1 \Leftrightarrow A^2}} \right] \frac{1 \Leftrightarrow A^2}{2} \Leftrightarrow \frac{1 \Leftrightarrow A^2}{4}.
\end{aligned}$$

Um die Kopplungsfunktion zu erhalten, kann wiederum numerisch invertiert werden

$$\begin{aligned}
\Phi_0(x) &= \Leftrightarrow f_A \Phi_z(x) + \int_0^1 F(x \Leftrightarrow x') [\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x)] dx' \\
\Rightarrow \Phi_z(x) &= \Leftrightarrow h \Phi_0(x) + \int_0^1 H_0(x \Leftrightarrow x') [\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)] dx';
\end{aligned}$$

(s. Abb. 2.14), wobei die lokale, ortsunabhängige Konstante h mit $h = 1/f_A$ analytisch bekannt ist und *nicht* numerisch berechnet werden muß, wie man bei homogener Strom- und damit auch Grenzpotential-Verteilung

$$\Phi_0 = \Leftrightarrow f_A \Phi_z, \quad \Phi_z = \Leftrightarrow h \Phi_0$$

sofort erkennt. Des weiteren sind aus Symmetriegründen auch die Mittelwerte (in azimutaler Richtung) über f_A bzw. h miteinander verknüpft, da

$$\begin{aligned}\Phi_0(x) &= \int_0^1 F(x \Leftrightarrow x') \Phi_z(x') dx' \\ \Rightarrow \langle \Phi_0 \rangle &:= \int_0^1 \Phi_0(x) dx = \int_0^1 \left[\int_0^1 F(x \Leftrightarrow x') dx \right] \Phi_z(x') dx' \\ &= \int_0^1 [\Leftrightarrow f_A] \Phi_z(x') dx' = \Leftrightarrow f_A \langle \Phi_z \rangle \text{ bzw. } \langle \Phi_z \rangle = \Leftrightarrow h \langle \Phi_0 \rangle .\end{aligned}$$

Für den Gesamtstrom erhält man dadurch

$$\begin{aligned}I_g &= \Leftrightarrow \sigma \int_{L_{in}}^L \int_0^{2\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{z}} \tilde{r}' d\tilde{r}' d\theta = \Leftrightarrow \sigma L \int_A^1 \int_0^{2\pi} \Phi_z(\theta) r' dr' d\theta \\ &= \Leftrightarrow \frac{\sigma L}{2} (1 \Leftrightarrow A^2) \int_0^{2\pi} \Phi_z(\theta) d\theta = \Leftrightarrow \frac{\sigma L}{2} (1 \Leftrightarrow A^2) 2\pi \langle \Phi_z(x) \rangle \\ &= \Leftrightarrow \frac{\sigma}{L} L^2 (1 \Leftrightarrow A^2) \pi \langle \Phi_z(x) \rangle = \Leftrightarrow \kappa F_{AE} \langle \Phi_z(x) \rangle \\ &= \kappa h F_{AE} \langle \Phi_0(x) \rangle = F_{AE} \frac{\langle \Phi_0(x) \rangle}{\varrho_{ele}}, \quad F_{AE} = \pi L^2 (1 \Leftrightarrow A^2),\end{aligned}$$

und für das Potential einer symmetrisch im Elektrolyten positionierten RE folgt

$$\begin{aligned}\vec{x}_{RE} &= (0, 0, \beta) \Rightarrow F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', z) = \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{r'^2 + \beta^2}} \\ \Rightarrow \Phi_{RE} &= \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_A^1 \int_0^{2\pi} \frac{\Phi_z(\theta') r'}{\sqrt{r'^2 + \beta^2}} dr' d\theta' = \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_z(\theta) d\theta \int_A^1 \frac{r}{\sqrt{r^2 + \beta^2}} dr \\ &= \Leftrightarrow \left[\sqrt{1 + \beta^2} \Leftrightarrow \sqrt{A^2 + \beta^2} \right] \langle \Phi_z(x) \rangle = g_{RE}(\beta) \langle \Phi_0(x) \rangle \\ g_{RE}(\beta) &= h \left[\sqrt{1 + \beta^2} \Leftrightarrow \sqrt{A^2 + \beta^2} \right].\end{aligned}\tag{6.33}$$

6.2.5 Die Streifenelektrode

Bei einer Streifenelektrode im 3D-Elektrolyten (s. Kap. 4.2), die bei

$$\tilde{z} = 0 \text{ liegt und zwischen } \tilde{x} \in [0, L] \text{ und } \tilde{y} \in [\Leftrightarrow B/2, B/2]$$

im Isolator eingebettet ist (s. Abb. 4.25), kann sinngemäß ähnlich vorgegangen werden. Wird die x -Länge der Elektrode L als charakteristische Längengröße verwendet, so erhält man nach einer Raumskalierung aus Glg. 6.23

$$x = \tilde{x}/L, \quad y = \tilde{y}/L, \quad z = \tilde{z}/L, \quad b := B/L$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \Phi(x, y, z) &= \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} \frac{\Phi_z(x', y')}{\sqrt{(x \Leftrightarrow x')^2 + (y \Leftrightarrow y')^2 + z^2}} dx' dy' \\
&= \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y, z) \Phi_z(x', y') dx' dy'.
\end{aligned}$$

mit $\delta x = x \Leftrightarrow x'$, $\delta y = y \Leftrightarrow y'$. Für das Potential bei $z = 0$ folgt dann

$$\begin{aligned}
\Phi_0(x, y) &= \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y, 0) \Phi_z(x', y') dx' dy' = \Leftrightarrow f_{2D}(x, y) \Phi_z(x, y) \\
&\quad + \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y, 0) (\Phi_z(x', y') \Leftrightarrow \Phi_z(x, y)) dx' dy' \\
f_{2D}(x, y) &:= \Leftrightarrow \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y, 0) dx' dy', \quad f_{2D}(x, y) = f_{2D}(x, y, b). \quad (6.34)
\end{aligned}$$

Im linearen Bereich des Reaktionsstroms ($i_r[u] = \mu u$) folgt als Fredholm-Gleichung für die stationären Lösungen analog

$$\begin{aligned}
0 &= \Leftrightarrow \mu (E_0 \Leftrightarrow \Phi_0(x, y)) \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x, y) \\
\Rightarrow E_0 &= \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\mu} \Phi_z(x, y) + \Phi_0(x, y) = \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\mu} \Phi_z(x, y) \Leftrightarrow f_{2D}(x, y) \Phi_z(x, y) \\
&\quad + \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y, 0) (\Phi_z(x', y') \Leftrightarrow \Phi_z(x, y)) dx' dy' \\
&\approx \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\mu} \Phi_z(x, y) \Leftrightarrow f_{2D}(x, y) \Phi_z(x, y),
\end{aligned}$$

wobei die Näherung wiederum nur bei $\kappa/\mu > 1$ quantitativ sinnvoll ist. Die zweidimensionale Aufladung der DL folgt dann elementar zu

$$\begin{aligned}
\Phi_z(x, y) &= \Leftrightarrow \frac{E_0}{\frac{\kappa}{\mu} + f_{2D}(x, y)} \Rightarrow i_{mig}(x, y) = \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x, y) = \frac{\kappa E_0}{\frac{\kappa}{\mu} + f_{2D}(x, y)} \\
\Phi_0(x, y) &= \frac{E_0 f_{2D}(x, y)}{\frac{\kappa}{\mu} + f_{2D}(x, y)}, \quad u(x, y) = \frac{E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f_{2D}(x, y)}. \quad (6.35)
\end{aligned}$$

Diese Rechnungen wurden sinngemäß bereits im Spezialfall einer quadratischen Elektrode ($b = 1/2$) durchgeführt [195], wobei die Funktion $f_{2D}(x, y)$ schließlich durch eine numerische Behandlung des zweidimensionalen Integrals Glg. 6.34 berechnet wurde. Dies überrascht etwas, da $f_{2D}(x, y)$ im allgemeinen Fall (und somit auch für quadratische AE) durch Kombination von tabellierten Integralen aus [240] und [238] analytisch zu berechnen ist

$$\begin{aligned}
2\pi f_{2D}(x, y) &= J(X_2, Y_2) \Leftrightarrow J(X_1, Y_2) + J(X_1, Y_1) \Leftrightarrow J(X_2, Y_1) \\
J(X_i, Y_j) &= j(X_i, Y_j) + j(Y_j, X_i), \quad j(u, v) := u \ln[v + \sqrt{u^2 + v^2}] \\
X_1 &= \Leftrightarrow x, \quad X_2 = 1 \Leftrightarrow x, \quad Y_1 = \Leftrightarrow \frac{b}{2} \Leftrightarrow y, \quad Y_2 = \frac{b}{2} \Leftrightarrow y,
\end{aligned}$$

insofern kann durch Einsetzen in Glg. 6.35 die stationäre Aufladung der DL in Fredholm-Näherung analytisch angegeben werden. Betrachtet man einen Streifen mit kleiner Breite ($b < 1/2 \Leftrightarrow B < L$) und vergleicht die Migrationsstromdichte im Zentrum $(x, y) = (1/2, 0)$ und die der beiden Kanten $(x, y) = (1/2, b/2)$ und $(x, y) = (1, 0)$, so zeigt sich, daß die Variation entlang der y-Koordinate im Limes $b \rightarrow 0$ stärker abnimmt (s. auch Abb. 4.26)

$$\begin{aligned} 2\pi f_{2D}(1/2, 0) &= b \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 + b^2}}{\Leftrightarrow 1 + \sqrt{1 + b^2}} \right] + \ln \left[\frac{b + \sqrt{1 + b^2}}{\Leftrightarrow b + \sqrt{1 + b^2}} \right] \\ 2\pi f_{2D}(1, 0) &= b \ln \left[\frac{b}{\Leftrightarrow 2 + \sqrt{4 + b^2}} \right] + \ln \left[\frac{b + \sqrt{4 + b^2}}{\Leftrightarrow b + \sqrt{4 + b^2}} \right] \\ 2\pi f_{2D}(1/2, b/2) &= b \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 + 4b^2}}{\Leftrightarrow 1 + \sqrt{1 + 4b^2}} \right] \Leftrightarrow \ln \left[\Leftrightarrow 2b + \sqrt{1 + 4b^2} \right], \end{aligned}$$

so daß bei sehr dünnen Streifen ($b \ll 1$) die räumliche Variation und somit die räumliche Musterbildung in y-Richtung eher zu vernachlässigen ist. Analog zur Argumentation bei der azimuthalen Musterbildung beim dünnen Ring kann dann in diesem Grenzfall durch die Näherung $\Phi_z(x, y) = \Phi_z(x)$ der dünne Streifen als quasi eindimensionale Geometrie behandelt werden.

Der dünne Streifen

Für das Potential im Elektrolyten folgt mit obiger Annahme

$$\Phi(x, y, z) = \int_0^1 F(\delta x, y, z) \Phi_z(x') dx' \quad (6.36)$$

$$F(\delta x, y, z) = \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y, z) dy' = \frac{1}{2\pi} \ln \left[\frac{\Leftrightarrow \frac{b}{2} \Leftrightarrow y + \sqrt{(\frac{b}{2} \Leftrightarrow y)^2 + \delta x^2 + z^2}}{\frac{b}{2} \Leftrightarrow y + \sqrt{(\frac{b}{2} \Leftrightarrow y)^2 + \delta x^2 + z^2}} \right],$$

wobei die Integralbeziehung Glg. 6.36 auch zur Untersuchung der Rückkopplung einer beliebig positionierten RE verwendet werden kann. Bei großem Abstand von der AE ergibt sich wieder der bei dreidimensionalen Potentialproblemen

$$\begin{aligned} \lim_{|\vec{x}| \rightarrow \infty} \Phi(\vec{x}) &= \int_0^1 F(\delta x, y, z) \Phi_z(x') dx' \approx \frac{b}{2\pi |\vec{x}|} \langle \Phi_z(x') \rangle \\ &= \frac{bL}{|\vec{x}|} \langle \hat{\sigma}(x') \rangle = \frac{F_{AE}}{|\vec{x}|} \langle \hat{\sigma}(x') \rangle = \frac{Q}{|\vec{x}|}, \quad F_{AE} = LB \end{aligned}$$

charakteristische $1/r$ -Abfall im Elektrolyten. Das Grenzpotential $\Phi_0(x, y)$ folgt ebenfalls aus der Integralbeziehung Glg. 6.36

$$\begin{aligned} \Phi_0(x, y) &= \Phi(x, y, 0) = \int_0^1 F(\delta x, y, 0) \Phi_z(x') dx' \\ &= \Leftrightarrow f_{2D}(x, y) \Phi_z(x') + \int_0^1 F(\delta x, y, 0) (\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x)) dx'; \end{aligned}$$

$\Phi_0(x, y)$ hängt trotz Vorgabe einer nur x-abhängigen Normalableitung weiterhin von y ab. Da die y -Variation vernachlässigt werden soll, kann nun entweder $\Phi_0(x, y)$ durch $\Phi_0(x) := \Phi_0(x, y = 0)$ ersetzt werden, was auf die eindimensionale Integralbeziehung

$$\Phi_0(x) = \Leftrightarrow f_{2D}(x, 0) \Phi_z(x') + \int_0^1 F(\delta x, 0, 0) \left(\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x) \right) dx'$$

führt, oder man verwendet wie beim Ring eine Mittelung

$$\begin{aligned} \Phi_0(x) &:= \langle \Phi_0(x, y) \rangle_y = \frac{1}{b} \int_{-b/2}^{b/2} \Phi_0(x, y) dy \\ \Rightarrow \Phi_0(x) &= \Leftrightarrow f_X(x) \Phi_z(x) + \int_0^1 F_X(x \Leftrightarrow x') \left(\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x) \right) dx', \\ \text{mit } F_X(\delta x) &:= \frac{1}{b} \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y, 0) dy' dy = \frac{1}{b} \int_{-b/2}^{b/2} F(\delta x, y, 0) dy \\ &= \frac{1}{\pi b} \left(\sqrt{b^2 + \delta x^2} \Leftrightarrow |\delta x| + \frac{b}{2} \ln \left[\frac{\Leftrightarrow b + \sqrt{b^2 + \delta x^2}}{b + \sqrt{b^2 + \delta x^2}} \right] \right) \end{aligned} \quad (6.37)$$

$$\text{und } f_X(x) := \Leftrightarrow \int_0^1 F_X(x \Leftrightarrow x') dx', \quad (6.38)$$

die dann invertiert werden kann

$$\Phi_z(x) = \Leftrightarrow h(x) \Phi_0(x) + \int_0^1 H_0(x, x') \left(\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x) \right) dx'$$

und eine eindimensionale Beschreibung der raumzeitlichen Dynamik

$$\partial_t u = \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u) + \kappa \int_0^1 H_0(x, x') \left(u(x') \Leftrightarrow u(x) \right) dx', \quad \kappa := \sigma/L$$

beim dünnen 3D-Streifen ermöglicht. Bei beiden oben angeführten Modellierungsmöglichkeiten ergeben sich im Limes $b \rightarrow 0$ quantitativ sehr ähnliche Resultate; da die Mittelungsargumentation eine etwas bessere Übereinstimmung mit der zweidimensionalen Fredholm-Näherung (Glg. 6.35) bei der Berechnung globaler Größen wie z. B. dem Gesamtstrom zeigt, wird die Mittelungsargumentation zur Berechnung der KF verwendet. Die sowohl bei der Invertierung wie auch zu störungstheoretischen Zwecken zu verwendende lokale Funktion $f_X(x)$ ergibt sich aus Glg. 6.37 und Glg. 6.38 zu

$$\begin{aligned} 2 \pi b f_X(x) &= \left(\delta x |\delta x| \Leftrightarrow \delta x \sqrt{b^2 + \delta x^2} \Leftrightarrow b \delta x \ln \left[\frac{\Leftrightarrow b + \sqrt{b^2 + \delta x^2}}{b + \sqrt{b^2 + \delta x^2}} \right] + \right. \\ &\quad \left. + b^2 \ln \left[\delta x + \sqrt{b^2 + \delta x^2} \right] \right) \Big|_{\delta x=-x}^{\delta x=1-x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (1 \Leftrightarrow x)^2 + x^2 \Leftrightarrow (1 \Leftrightarrow x) \sqrt{b^2 + (1 \Leftrightarrow x)^2} \Leftrightarrow x \sqrt{b^2 + x^2} + \\
&+ b^2 \ln \left[\frac{1 \Leftrightarrow x + \sqrt{b^2 + (1 \Leftrightarrow x)^2}}{\Leftrightarrow x + \sqrt{b^2 + x^2}} \right] \Leftrightarrow b x \ln \left[\frac{\Leftrightarrow b + \sqrt{b^2 + x^2}}{b + \sqrt{b^2 + x^2}} \right] \\
&\Leftrightarrow b (1 \Leftrightarrow x) \ln \left[\frac{\Leftrightarrow b + \sqrt{b^2 + (1 \Leftrightarrow x)^2}}{b + \sqrt{b^2 + (1 \Leftrightarrow x)^2}} \right], \quad (6.39)
\end{aligned}$$

an dem abzulesen ist, daß die Inhomogenität in x-Richtung bei breiteren Streifen-Elektroden zunimmt (s. Abb. 6.3, li). Zur Berechnung des globalen Widerstandes

$$f_b := \int_0^1 f_X(x) dx = \Leftrightarrow \int_0^1 \int_0^1 F_X(x \Leftrightarrow x') dx dx'$$

erweist sich eine Variablen-Transformation als günstig

$$\begin{aligned}
u := x \Leftrightarrow x', v := x + x' &\Rightarrow x = \frac{u+v}{2}, x' = \Leftrightarrow \frac{u \Leftrightarrow v}{2} \\
(x, x') \in ([0, 1], [0, 1]) &\Rightarrow (u, v) = ([\Leftrightarrow 1, 1], [0, 2]), dx dx' = \frac{1}{2} du dv \\
\Rightarrow \int_0^1 \int_0^1 F_X(x \Leftrightarrow x') dx dx' &= \int_0^1 \left(\int_{v=u}^{2-u} dv \right) F_X(|u|) du = 2 \int_0^1 F_X(|u|) du \\
\Rightarrow f_b 2\pi = \frac{2}{3b} (1 \Leftrightarrow \sqrt{1+b^2} + b^3 \Leftrightarrow b^2 \sqrt{1+b^2}) &\Leftrightarrow 2b \ln \left[\frac{b}{1 + \sqrt{1+b^2}} \right] \\
&\Leftrightarrow \ln \left[\frac{\Leftrightarrow b + \sqrt{1+b^2}}{b + \sqrt{1+b^2}} \right] \quad (6.40)
\end{aligned}$$

und der Gesamtwiderstand ist durch

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_F = \frac{\varrho F}{F_{AE}} = \frac{f_b}{\kappa B L} = \frac{f_b}{\sigma B} = \frac{1}{2\pi\sigma B} \left\{ \frac{2}{3b} (1 \Leftrightarrow \sqrt{1+b^2} + b^3 \Leftrightarrow b^2 \sqrt{1+b^2}) \right. \\
\left. \Leftrightarrow 2b \ln \left[\frac{b}{1 + \sqrt{1+b^2}} \right] \Leftrightarrow \ln \left[\frac{\Leftrightarrow b + \sqrt{1+b^2}}{b + \sqrt{1+b^2}} \right] \right\} \quad (6.41)
\end{aligned}$$

gegeben. Obiger Widerstand läßt sich mit einer anderen Berechnung ([204], [205]) vergleichen, bei der eine Stromdichteverteilung angenommen wird

$$i_{mig}(x, y) = i_m \frac{b}{2 \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 \Leftrightarrow y^2}} \Rightarrow \mathcal{R} = \frac{1}{\pi \sigma L} \ln \left[2 \left(\sqrt{1 + \frac{1}{b^2}} + \frac{1}{b} \right) \right], \quad (6.42)$$

bei der die Variation entlang der längeren x-Achse vernachlässigt wird und als Verteilung entlang der kleineren y-Achse die elektrostatische Stromdichte-Verteilung des 2D-Elektrolyt-Modells (sinngemäß Glg. 6.10) verwendet wird. Dies ist zum einen problematisch, da die Ausführungen zur zweidimensionalen Aufladung zeigten, daß die räumliche Variation entlang der kürzeren (y-)Achse immer kleiner als die Variation entlang der x-Achse ist und somit obiger Ansatz nur im pathologischen Grenzfall $L = \infty$ sinnvoll ist. Zweitens werden in obiger Annahme die besonders hohen

Stromdichten an den Eckpunkten nicht berücksichtigt, was zu einer Unterschätzung der gemittelten Stromdichte bzw. Überschätzung des Widerstandes führt. Trotzdem zeigt sich eine akzeptable Übereinstimmung beider Ausdrücke, deren Abweichung in der gleichen Größenordnung wie im Scheibenfall zwischen ϱ_F und ϱ_{ele}^M liegen (s. Abb. 6.3, re).

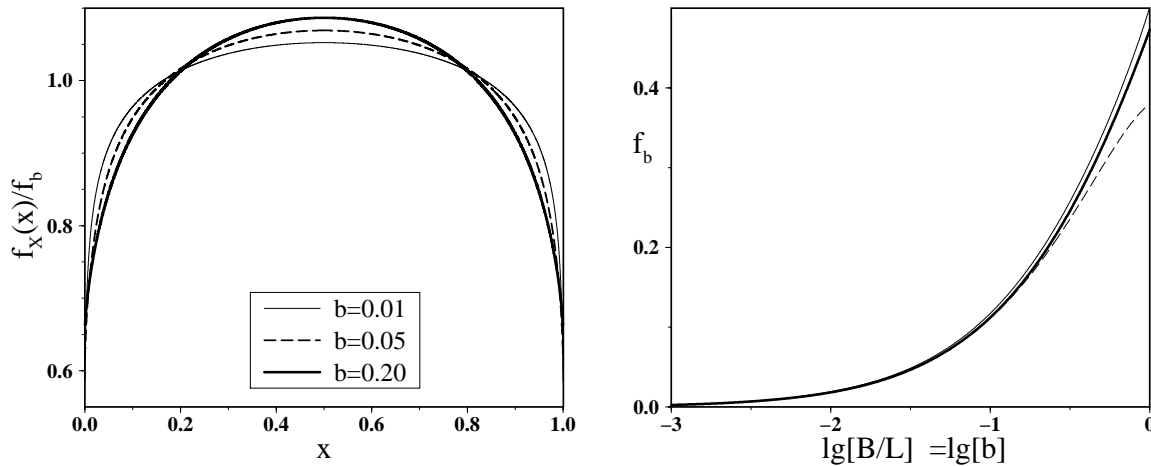


Abb. 6.3: Räumliche Variation der lokalen Fredholm-Funktion $f_X(x)$ (Glg. 6.39 und 6.40), die bei größerer Breite zunimmt (links). In der rechten Abb. sind die geometrischen Beiträge $f_b = \mathcal{R}/(\kappa F_{AE})$ zum Widerstand des Streifens dargestellt; die relativen Abweichungen zwischen Glg. 6.41 (dick) und Glg. 6.42 (dünn) bzw. Glg. 6.43 (gestrichelt) betragen bei $(b = 1)$ 6 %, bei $(b = 0.1)$ 4.8 bzw. 1 % und bei $(b = 0.01)$ 4 % bzw. 0.06 %.

Für praktische Zwecke läßt sich im Limes kleiner Streifenbreiten durch Taylor-Entwicklung aus Glg. 6.40

$$b \ll 1 \Rightarrow f_b \approx \frac{b}{2\pi} (1 + 2 \ln[2] \Leftrightarrow 2 \ln[b]) , \quad \mathcal{R}_F = \frac{f_b}{\sigma B} \quad (6.43)$$

ermitteln; f_b wird im Limes $b \rightarrow 0$ vom Term

$$b \rightarrow 0 \Rightarrow f_b \approx \Leftrightarrow \frac{b \ln[b]}{\pi} \Rightarrow \mathcal{R}_F = \frac{1}{\sigma \pi L} \ln \left[\frac{L}{B} \right]$$

dominiert, der im formalen Grenzfall ebenfalls verschwindet

$$b \rightarrow 0 \Rightarrow f_b \rightarrow 0 \Rightarrow i_m \rightarrow \infty ; \quad \mathcal{R}_F \rightarrow \infty \Rightarrow I_g \rightarrow 0 ,$$

hier divergiert wiederum die Stromdichte, während der Gesamtstrom naturgemäß verschwindet. Die Randeffekte verdeutlichen sich nochmals bei einem Vergleich von Streifen und Scheibe. Wählt man eine quadratische Elektrode ($b = 1$) mit spezifischem Fredholm-Widerstand

$$f_{b=1} = \frac{2}{\pi} \ln [\sqrt{2} + 1] \Leftrightarrow \frac{\sqrt{2} \Leftrightarrow 1}{3\pi} \approx 0.4732 ,$$

so ist der Migrationsstrom hier fast doppelt so groß wie bei der Scheibe ($\langle f \rangle = 8/(3\pi) \approx 0.848$) bei gleicher Fläche beider Elektroden. Dies erklärt sich durch den größeren Rand des Quadrates $\text{Rand}_{\text{Quad}} = \sqrt{\pi}/2 \approx 1.13 \text{ Rand}_{\text{Scheibe}}$ wie auch durch den besonders guten Stromtransport an den vier Ecken der quadratischen Elektrode.