

Kapitel 2

Bistabile Dynamik beim Ring

2.1 Frontdynamik bei global/lokaler Kopplung

Der essentielle Unterschied zwischen der klassischen diffusiv-lokalen Kopplung in RD-Systemen und der integralen Potential-Kopplung in der EC liegt in der Beeinflussung auch weit vom Ort einer Potentialinhomogenität entfernter Punkte. Zur besseren Visualisierung der Mechanismen kann in Näherung eine Beziehung zu einer verwandten Gleichung aufgebaut werden, die ähnliche Effekte zeigt und bereits bei oszillatorischer Dynamik in leicht anderer Form ([93], [87]) betrachtet wurde, aber noch nicht für bistabile Dynamik detailliert untersucht worden ist. Bei dieser Modell-Gleichung wird die z. B. durch Adsorbat-Diffusion entstehende lokale Diffusionskopplung durch einen globalen Kopplungsterm ergänzt

$$\partial_t u(\tilde{x}, t) = a_0 f_{lok}(u) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \tilde{D}_L \frac{\partial^2 u}{\partial \tilde{x}^2}, \quad \tilde{x} \in [0, L],$$

wobei die Diffusionskonstante \tilde{D}_L als Materialkonstante nicht von der Systemlänge L abhängt und a_0 die Geschwindigkeit der lokalen Dynamik charakterisiert. Die globale Kopplung entsteht bei Systemen der Oberflächenchemie entweder durch eine schnelle und damit zu adiabatisierende zweite Variable mit großer Diffusionskonstante oder durch einen externen Kontrolleingriff, wie in Kapitel 2.5 näher ausgeführt wird. Die globale Kopplungskonstante D_g ist im allgemeinen ebenfalls unabhängig von der Systemgröße, so daß eine Raumskalierung auf die Gleichung

$$\partial_t u(x, t) = a_0 f_{lok}(u) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

mit $x \in [0, 1]$, $x = \frac{\tilde{x}}{L}$, $D_L = \frac{\tilde{D}_L}{L^2}$, $u(x+1, t) = u(x, t)$

bei periodischen Randbedingungen führt, in der die räumliche Kopplung durch die Parameter (D_g, D_L) beschrieben wird; die skalierte Diffusionskonstante D_L kann

im allgemeinen aufgrund großer Systemlängen als beliebig klein angesehen werden (sonst spricht man von 'finite-size'-Effekten). Gleichzeitig kann diese im folgenden als global/lokal bezeichnete Kopplung als einfachstes Beispiel für eine integrale Kopplung angesehen werden

$$\partial_t u(x, t) = a_0 f_{lok}(u) + \int_0^1 H_{GL}(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx',$$

deren Kopplungsfunktion ('KF') in Abb. 2.1 dargestellt ist, auch wenn die explizite Integralformulierung dieser elementaren Kopplung in der Praxis keine Rolle spielt.

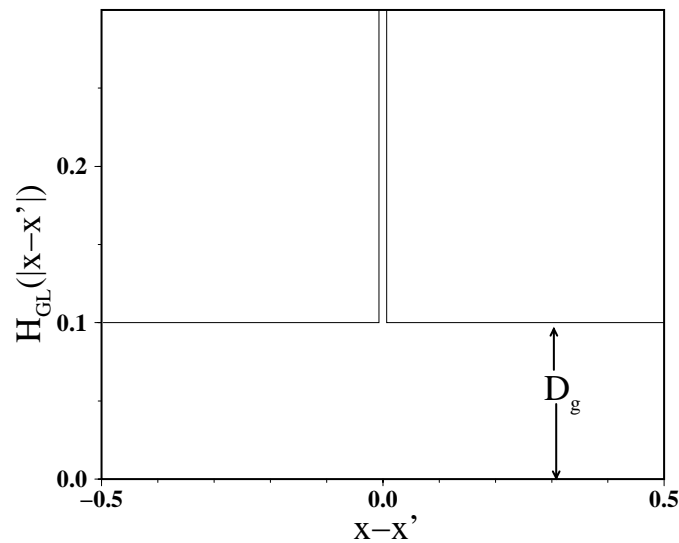


Abb. 2.1: KF der global/lokalen Kopplung als Superposition aus einer lokalen Kopplung, die nur im Bereich $|x \Leftrightarrow x'| \rightarrow 0$ wirksam ist, und einem globalen, abstandsunabhängigen Anteil (hier mit $D_g = 0.1$).

Für die 'Global-Lokal-Gleichung' (GL-Glg.) lassen sich generelle Auswirkungen globaler Kopplung auf die Frontdynamik bei bistabiler Kinetik besser studieren und für einige Effekte analytische Ergebnisse im Limes $D_L \rightarrow 0$ erzielen, die dann wiederum mit den Resultaten der elektrochemischen Kopplung verglichen werden können, aber auch von genereller Relevanz sind. Im Vergleich mit der elektrochemischen KF zeigen sich deutliche qualitative Übereinstimmungen, wobei die unten entwickelten Gedanken und Resultate teilweise ebenfalls bei Frontübergängen bei bistabiler Kinetik in der Oberflächenchemie bei globaler Kopplung verwendet werden können bzw. bei diesen Systemen ähnliche Effekte auftreten (s. Kap. 2.5); in Kap. 3.2 wird eine exakte elektrochemische Realisation der global/lokalen Kopplung diskutiert.

Warum beschleunigen Fronten bei nichtlokaler Kopplung ?

Betrachtet man ein RD-System

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a_0 f_{lok}(u, E_0) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} ,$$

welches bei bistabiler lokaler Dynamik drei homogen-stationäre Fixpunkte

$$f_{lok}(u_i^0) = 0 \quad , \quad i = 1, 2, 3 \quad , \quad u_1^0 < u_2^0 < u_3^0$$

besitzt, so führt bekanntlich eine überkritische inhomogene Störung des metastabilen Zustandes zu einem Frontübergang (s. Abb. 2.2, re und Abb. 2.10, a) in die stabile Phase; die Geschwindigkeit der Front (c_0) wird asymptotisch konstant und ist dann durch

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{a_0 \int_{u_1(E_0)}^{u_3(E_0)} f_{lok}(u, E_0) du}{\int_0^\infty \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx} = \frac{\sqrt{a_0 D_L}}{X_0} \int_{u_1(E_0)}^{u_3(E_0)} f_{lok}(u, E_0) du \\ &= \frac{\sqrt{a_0 D_L}}{X_0} F(E_0) \end{aligned}$$

gegeben [55]. Die Größe X_0 beschreibt die skalierte Krümmung des Frontprofils, welche nicht von a_0 und der Diffusionkonstante D_L abhängt, und E_0 steht stellvertretend für alle Parameter der lokalen Dynamik. Das Vorzeichen von F entscheidet über die Frontrichtung; auf dem Equistabilitätspunkt $E_0 = E_{eq}$ (s. Abb. 2.2, li) verschwindet das Integral F (d. h. $F(E_{eq})=0 \Rightarrow c_0=0$), während die Frontgeschwindigkeit beim Ende des bistabilen Gebietes auf der sn-Bifurkation bei $E = E_{sn}$ maximal wird ($c = c_{sn} \neq \infty$). Die Größe des Flächenintegrals F korreliert grob mit den Abständen der Fixpunkte untereinander: je näher u_3^0 am instabilen Fixpunkt u_2^0 liegt, desto kleiner ist die positive Fläche des Integrals und desto größer ist die Frontgeschwindigkeit c_0 . Folglich hängt die Frontgeschwindigkeit $c_0 = c_0(E_0)$ im allgemeinen monoton von E_0 ab.

Beschränkt man sich auf den Parameterbereich, bei dem der größere, 'passive' Fixpunkt u_3^0 metastabil und der kleinere, 'aktive' Fixpunkt u_1^0 stabil ist, so führt die im folgenden immer benutzte Plateau-Anfangsbedingung

$$\begin{aligned} l_{nuk} \in [0, 1] \quad , \quad u(x, 0) &= \begin{cases} u_1^0 & x \in [\Leftrightarrow \frac{l_{nuk}}{2}, \frac{l_{nuk}}{2}] \\ u_3^0 & x \notin [\Leftrightarrow \frac{l_{nuk}}{2}, \frac{l_{nuk}}{2}] \end{cases} \quad (2.1) \\ \Rightarrow \langle u \rangle(0) &= l_{nuk} u_1^0 + (1 \Leftrightarrow l_{nuk}) u_3^0 \end{aligned}$$

ab einer kritischen Größe l_{nuk} des aktiven Störkeims zu einem Frontübergang in den stabilen Fixpunkt u_1^0 . Der Mittelwert $\langle u \rangle(t=0)$ liegt zum Beginn naturgemäß

knapp unterhalb von u_3^0 . Im Laufe des Frontübergangs bewegt sich der Mittelwert von u_3^0 mit linearer Zeitabhängigkeit nach u_1^0 ($u_3^0 \rightarrow \langle u \rangle(t) \rightarrow u_1^0$); der Übergang ist abgeschlossen, wenn sich das gesamte System homogen bei u_1^0 befindet (und damit auch $\langle u \rangle(\infty) = u_1^0$).

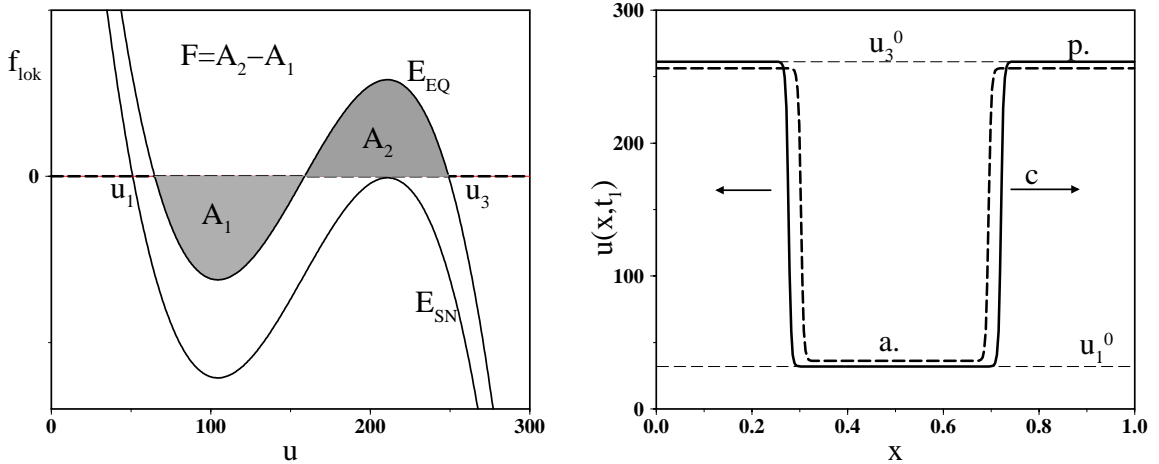


Abb. 2.2: Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit als Funktion der Flächenintegrale A_1 und A_2 zwischen den drei Fixpunkten mit $f_{lok}[u_i^0] = 0$ (links). Bei Equistabilität sind die beiden Flächen gleich, bei der sn-Bifurkation verschwinden u_2^0, u_3^0 und somit auch A_2 . Die rechte Abb. stellt zwei Frontprofile zum Zeitpunkt $t_i = 100$ während eines Aktivierungs-Übergangs dar; während die beiden Phasen (getrennt durch die beiden sich mit c bewegenden Interface-Bereiche) bei der RD-Front (dick) auf den gestrichelt eingezeichneten Fixpunkten u_i^0 liegen, verändert sich bei zusätzlich globaler Kopplung (dick gestrichelt) die Lage der passiven Phase und liegt generell unterhalb des passiven Fixpunktes; umgekehrtes gilt für die aktive Phase (Parameter s. Abb. 2.4).

Eine zusätzliche globale Kopplung zerstört nun die Konstanz der Frontgeschwindigkeit; essentiell für das Verständnis dieser Modifikation ist die zentrale Idee, den während des Frontübergangs zeitabhängigen Mittelwert $\langle u \rangle(t)$ formal in die lokale Kinetik miteinzubeziehen

$$\begin{aligned}
 \partial_t u(x, t) &= a_0 f_{lok}(u) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\
 &= a_0 \left(f_{lok}(u) + \frac{D_g}{a_0} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) \right) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\
 &= a_0 \tilde{f}_{lok}(u, \langle u \rangle(t)) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.
 \end{aligned}$$

Dadurch erhält man ein klassisches RD-System mit einem *zeitabhängigen* globalen Parameter, wobei die *homogenen* Fixpunkte obiger Gleichung die der ursprünglichen Gleichung sind. Während die lokale Kopplung bei einer Störung des metastabilen Zustandes essentiell nur im Interface-Bereich wirksam ist, verändert eine derartige Störung zusammen mit der globalen Kopplung sofort die lokale Kinetik der weit vom Keim entfernten, noch bei $u = u_3^0$ liegenden Bereiche. Gilt des weiteren $a_0 \gg D_L$, so

daß die lokale Kinetik schneller als die Frontausbreitung ist, liegen die Fixpunkte der beiden homogenen, durch die Front-Interface-Bereiche getrennten Phasen immer bei den durch den Mittelwert vorgegebenen, neuen Fixpunkten

$$u_{1,3}(t) = u_{1,3}(\langle u \rangle(t)) \quad \text{mit} \quad 0 = f_{lok}(u_{1,3}) + \frac{D_g}{a_0} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u_{1,3}). \quad (2.2)$$

Durch die hier erfolgte Adiabatisierung der lokalen Dynamik, die nur bei schwacher Kopplung gilt, hängen die Fixpunkte des Systems also während des Übergangs vom Mittelwert ab. Die Frontgeschwindigkeit c ist folglich auch nicht mehr konstant, da das Flächen-Integral F von den nun zeitlich variierenden Fixpunkten $u_{1,3}(t)$ abhängt (s. Abb. 2.3, li); dadurch erhält man eine *mittelwertsabhängige* Frontgeschwindigkeit, die durch

$$\begin{aligned} c &= c(\langle u \rangle) = \frac{\sqrt{a_0 D_L}}{X_0} F(\langle u \rangle) \\ F(\langle u \rangle) &= \int_{u_1(\langle u \rangle)}^{u_3(\langle u \rangle)} \left(f_{lok}(u) + \frac{D_g}{a_0} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) \right) du \\ &= \int_{u_1^0}^{u_3^0} f_{lok}(u) du + \alpha (u_3^0 \Leftrightarrow u_1^0) \left(\langle u \rangle \Leftrightarrow \frac{u_1^0 + u_3^0}{2} \right) + O(\alpha^2) \\ &= F_0 + \alpha (u_3^0 \Leftrightarrow u_1^0) \left(\langle u \rangle \Leftrightarrow \frac{u_1^0 + u_3^0}{2} \right) + O(\alpha^2), \quad \alpha := \frac{D_g}{a_0} \\ \Rightarrow c(t) &\approx c_0 + \alpha c_1 (\langle u \rangle(t) \Leftrightarrow u_M^0), \quad u_M^0 := \frac{u_1^0 + u_3^0}{2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

grob abgeschätzt werden kann; Veränderungen in der Front-Krümmung X_0 werden in dieser Betrachtung vernachlässigt.

Somit besagt obige Abschätzung, daß die Front-Dynamik durch die instantan erfolgende Verschiebung der lokalen Kinetik zu verstehen ist; je breiter die Phase des stabilen Fixpunktes (u_1) ist, desto größer ist die Verschiebung und die entsprechende Veränderung der Geschwindigkeit, folglich *beschleunigt die Front* (s. Abb. 2.3, re). Die Beschleunigungsrate bzw. die Steigung der $c(\langle u \rangle)$ -Relation hängt vom Verhältnis $\alpha = D_g/a_0$ ab, in Übereinstimmung mit der Theorie beobachtet man bei numerischen Simulationen der Global-Lokal-Gleichung eine Beschleunigung der Front (s. Abb. 2.10), die bei sonst konstanten Parametern der lokalen Dynamik und der Diffusionskonstante von der globalen Kopplung bzw. vom Offset der KF D_g abhängt.

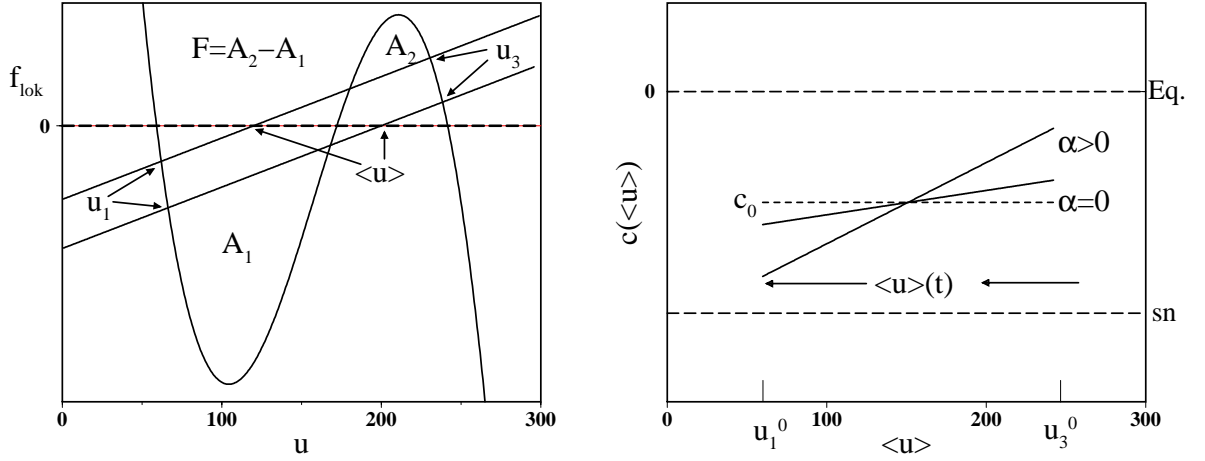


Abb. 2.3: Modifizierung des Flächenintegrals F bei globaler Kopplung: in der linken Abb. sind die durch die globale Kopplung veränderten Fixpunkte der Glg. 2.2 dargestellt, die nicht mehr bei $f_{lok}(u) = 0$ liegen, sondern durch die Schnittpunkte von $f_{lok}(u) = D_g/a_0 (u \Leftrightarrow \langle u \rangle(t))$ gegeben sind. Dadurch verändern sich die Flächeninhalte A_2 und A_1 , je kleiner der Mittelwert, desto größer ist A_1 bzw. desto kleiner ist A_2 . Somit wird während des Übergangs ($u_3^0 \rightarrow \langle u \rangle(t) \rightarrow u_1^0$) das Flächenintegral $|F|$ größer, was zu einer Frontbeschleunigung führt. Die rechte Abb. zeigt die durch die positiv-globale Kopplung ($D_g > 0$) entstehende positive Steigung der Frontgeschwindigkeit $c = c(\langle u \rangle)$ in der linearen Approximation (Glg. 2.3); die ohne globale Kopplung ($\alpha = D_g/a_0 = 0$) vom Mittelwert $\langle u \rangle(t)$ unabhängige, konstante Frontgeschwindigkeit c_0 wird bei $\langle u \rangle = u_M^0$ erreicht. Bei größerem Mittelwert ist die Front langsamer als ohne globale Kopplung, bei kleinerem $\langle u \rangle$ ist sie schneller.

Verwendet man des weiteren explizit und ohne besondere Einschränkung der Allgemeinheit die elektrochemische Kinetik mit kubischem Reaktionsstrom, so kann die globale Kopplung durch eine formale Umformung in eine zeitabhängige Potentialgröße $E_{eff}(t)$ geschrieben werden

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ &= \Leftrightarrow i_r(u) + \frac{E_{eff}(t) \Leftrightarrow u}{\hat{\varrho}_{ele}} + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$E_{eff}(t) := \frac{E_0 + D_g \varrho_{ele} \langle u \rangle(t)}{1 + D_g \varrho_{ele}}, \quad \hat{\varrho}_{ele} = \frac{\varrho_{ele}}{1 + D_g \varrho_{ele}}, \quad (2.5)$$

während eines Übergangs sind die Fixpunkte der beiden Phasen dann durch

$$0 = \Leftrightarrow i_r(u_{1,3}) + \frac{E_{eff}(t) \Leftrightarrow u_{1,3}}{\hat{\varrho}_{ele}} \Rightarrow u_{1,3} = u_{1,3}[E_{eff}(t)] \quad (2.6)$$

gegeben.

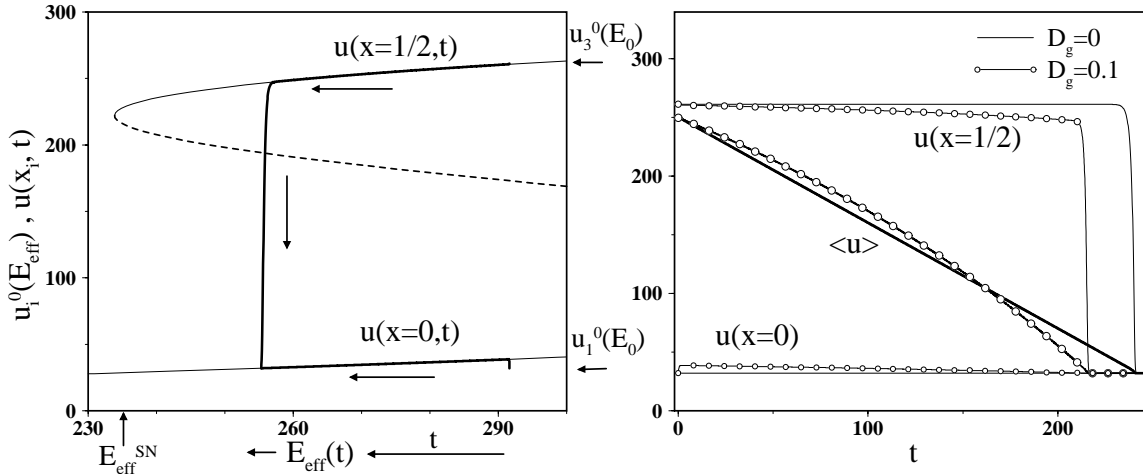


Abb. 2.4: Darstellung der Übereinstimmung zwischen quasi-stationärer Näherung (Glg. 2.6) und numerischer Simulation während eines Aktivierungs-Übergangs (links). Die rechte Abb. zeigt die Zeitentwicklung beider Punkte zusammen mit dem Mittelwert; sonstige Parameter $l_{nuk} = 0.05$, $D_g = 0.1$, $D_L = 2 * 10^{-5}$, $E_0 = 300$, $\varrho_{ele} = 2$.

Die Exaktheit dieser Voraussage dokumentiert die Abb. 2.4, li. Hier wird ein aktiv-stabiler Keim (u_1^0) bei $x = 0$ gesetzt und der Zeitverlauf von $u(x, t)$ an der Stelle der Keimsetzung und auf der gegenüberliegenden Seite der AE bei $x = 1/2$ als Funktion von $E_{eff}(t)$ aufgetragen, zusammen mit den Fixpunkten der Glg. 2.6. Während sich der Mittelwert $\langle u \rangle (t)$ bzw. $E_{eff}(t)$ bewegt,

$$E_{eff,3} \rightarrow E_{eff}(t) \rightarrow E_{eff,1}, \quad E_{eff,i} = \frac{E_0 + D_g \varrho_{ele} u_i^0}{1 + D_g \varrho_{ele}}, \quad i = 1, 3$$

liegen die beiden Phasen auf den vorgegebenen Fixpunkten, bis der Frontübergang beendet ist. Ein damit verbundener Effekt ist das anfängliche Hochschnellen des stabilen Bereiches bei u_1 auf höhere Potentialwerte, was sich auch aus der schematischen Abb. 2.3, li ablesen läßt. Während die metastabile Phase bei positiv-globaler Kopplung immer unter dem homogenen, metastabilen Fixpunkt liegt (mit $u_1^0 < u_3^0$!), springt das Potential im Keim hoch und relaxiert erst zum Ende des Übergangs auf den homogenen, stabilen Fixpunkt (d. h. $u_1(t) \geq u_1^0$).

Ist also die (konstante) Frontgeschwindigkeit $c_0(E_0, \varrho_{ele})$ bei rein lokaler Kopplung bekannt, so ist die zeitabhängige Frontgeschwindigkeit dann einfach durch $c(t) = c_0(E_{eff}(t), \hat{\varrho}_{ele})$ gegeben. Die lineare Abschätzung (Glg. 2.3) entspricht somit einer linearen Approximation von $c_0(E_{eff}(t))$ am Mittelwert der Fixpunkte u_M^0 durch den Abstand $\langle u \rangle (t) \Leftrightarrow u_M^0$. Die Beschleunigung manifestiert sich auch in der Krümmung des zeitlichen Verhaltens des Mittelwertes für $D_g = 0.1$ (s. Abb. 2.4, re); anzumerken ist, daß hier in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen die Frontgeschwindigkeit zuerst *kleiner* im Vergleich zur rein lokalen Kopplung ist und erst im Verlauf des Übergangs schneller wird; diese anfängliche Verlangsamung deutet einen weiteren Effekt an, der im folgenden diskutiert wird.

Auswirkung der nichtlokalen Kopplung auf die Nukleation

Neben der allgemeinen Beschleunigung für $D_g > 0$ treten weitere Effekte auf, die recht anschaulich in Abb. 2.5 abzulesen sind. Bei kinetischen Parametern (E_0, ϱ_{ele}) in der Nähe der Equistabilität ($|c_0|$ klein) tritt ein *instabiler Fixpunkt* in der Geschwindigkeitsgleichung auf, d. h. die Gerade $c(\langle u \rangle)$ schneidet die Equistabilitätslinie $c_0 = 0$ im Bereich $u_1^0 < \langle u \rangle < u_3^0$.

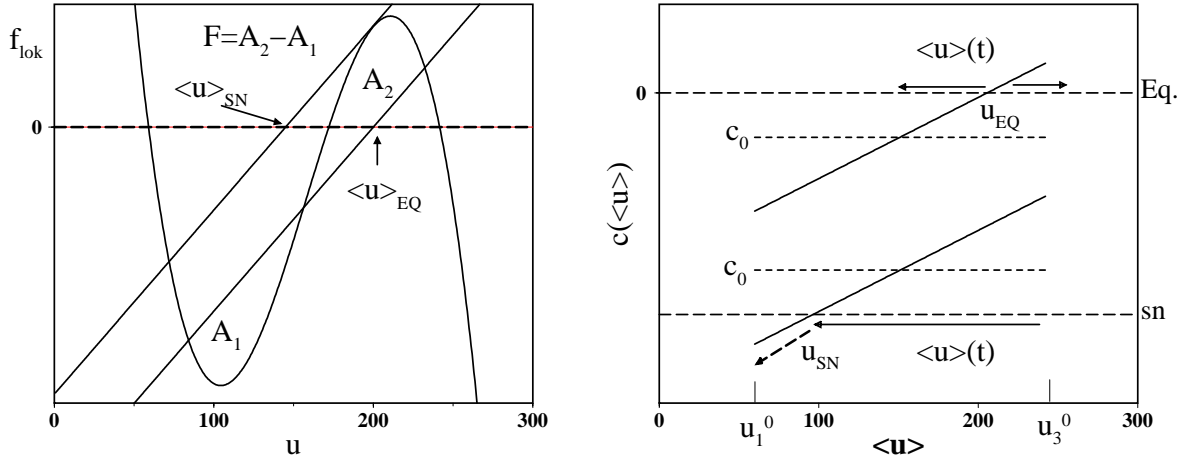


Abb. 2.5: Visualisierung zwei weiterer, durch globale Kopplung entstehende Effekte: 1) Die instabile Nullstelle: durch die positive Steigung kann die Frontgeschwindigkeit die Equistabilitätslinie kreuzen; in diesem Bereich dreht sich das Vorzeichen der Geschwindigkeit um; die Front relaxiert zurück in den metastabilen Zustand u_3^0 , da für $\langle u \rangle > u_{eq}$ die Fläche A_2 größer ist als A_1 . 2) Die 'unendliche Frontgeschwindigkeit' (nächster Abschnitt): für $\langle u \rangle < u_{sn}$ verläßt die Dynamik den bistabilen Bereich, und es existiert nur noch ein FP in der Nähe des stabilen, homogenen Fixpunktes u_1^0 .

Für die Frontausbreitung bedeutet dies, daß zu kleine Keime wieder zurück relaxieren; um einen Übergang erfolgreich zu induzieren, muß der anfängliche Mittelwert $\langle u \rangle(0)$ jenseits der Nullstelle bei u_{eq} liegen. Die für die Nukleationsverhinderung verantwortliche Nullstelle bei $\langle u \rangle = u_{eq}$ kann mit Glg. 2.5 exakt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 \text{mit } E_{eff}(u_{eq}) &= E_{eq}(\hat{\varrho}_{ele}) \\
 E_{eff} &= \frac{E_0 + D_g \varrho_{ele} \langle u \rangle}{1 + D_g \varrho_{ele}} = E_{eq}(\hat{\varrho}_{ele}) = u_{wp} + i_{eq} \hat{\varrho}_{ele} = u_{wp} + i_{eq} \frac{\varrho_{ele}}{1 + D_g \varrho_{ele}} \\
 \Rightarrow \langle u \rangle = u_{eq} &= u_{wp} + \frac{E_{eq}(\varrho_{ele}) \Leftrightarrow E_0}{D_g \varrho_{ele}}.
 \end{aligned}$$

Ein Übergang erfolgt also nur, wenn

$$\langle u \rangle(0) \leq u_{eq} = u_{wp} + \frac{E_{eq}(\varrho_{ele}) \Leftrightarrow E_0}{D_g \varrho_{ele}}, \quad (2.7)$$

wobei das Ergebnis unabhängig vom speziellen Anfangsprofil ist und $E_{eq}(\varrho)$ durch Glg. 1.20 gegeben ist. Wählt man die Plateau-Anfangsbedingung Glg. 2.1, so folgt als Bedingung

$$l_{nuk} > l_{nuk}^{krit} = \frac{1}{u_3^0 \Leftrightarrow u_1^0} \left(u_3^0 \Leftrightarrow u_{wp} \Leftrightarrow \frac{E_{eq}(\varrho_{ele}) \Leftrightarrow E_0}{D_g \varrho_{ele}} \right) \quad (2.8)$$

für einen Übergang. Da l_{nuk} die *relative* Größe der kritischen Störbreite beschreibt und nach Glg. 2.8 nicht von der lokalen Kopplung und damit nicht von der Systemlänge ($D_L = \tilde{D}_L/L^2$) abhängt, verdoppelt sich im Bereich der instabilen Nullstelle bei einer Verdopplung der Systemlänge ebenfalls die kritische (physikalische) Störbreite; diese Manifestation nichtlokaler Kopplung wurde bereits von U. Franck bei der Aktivierung von passivierten Eisendrähten beobachtet [145]. Damit die Nukleationsverhinderung überhaupt auftritt, muß die Nullstelle u_{eq} kleiner als u_3^0 sein; diese Bedingung führt nach kurzer Rechnung auf das Parameter-Gebiet

$$u_{eq} \leq u_3^0 \quad \Rightarrow \quad E_{eq}(\varrho_{ele}) \Leftrightarrow \Delta E_{nuk} < E_0 < E_{eq}(\varrho_{ele}) \quad (2.9)$$

$$\Delta E_{nuk} := D_g \varrho_{ele} \sqrt{\frac{1}{a_0} \left(\lambda_1 \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{ele}} \Leftrightarrow D_g \right)} .$$

Der 'instabile-Nullstellen'-Effekt tritt also in der Nähe der Equistabilität ($|E_{eq} \Leftrightarrow E_0|$ klein) und bei großen Kopplungskonstanten D_g auf. Obige Betrachtungen sagen somit einen *unstetigen* Anstieg der kritischen Nukleationsbreite voraus; fixiert man die lokalen Parameter (E_0, ϱ_{ele}), so sollten erst ab einer kritischen, durch Glg. 2.9 gegebenen Kopplungsstärke D_g^{krit} beliebig kleine Keime keinen Übergang mehr verursachen; zusammen mit Glg. 2.8 erwartet man dann eine starke Zunahme der kritischen Keimgröße.

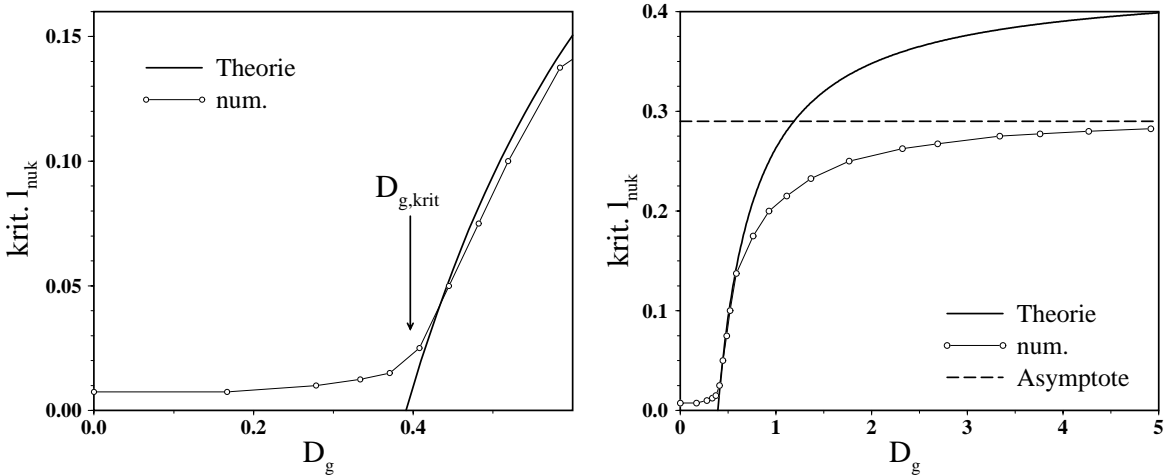


Abb. 2.6: Kritische Größe des aktiven Startkeims l_{nuk} bei kleiner (links) und größerer (rechts) globaler Kopplung. Parameter $D_L = 2 * 10^{-5}$, $E_0 = 280$, $\varrho_{ele} = 2$.

Eine numerische Untersuchung zeigt diesen Sachverhalt deutlich (s. Abb. 2.6); eine drastische Zunahme ergibt sich erst bei $D_g > D_g^{krit}$, davor verändert sich die durch die lokale Kopplung (die gedanklich und in analytischen Rechnungen immer vernachlässigt wird) bestimmte kritische Keimgröße kaum. Diese Unstetigkeit widerspricht den intuitiven Erwartungen einer stetigen Vergrößerung (die bei einer Variation der Diffusionskonstante auftreten würde), kann aber durch das Auftreten der Nullstelle anschaulich verstanden und visualisiert werden.

Fixiert man indes die globale Kopplung, so beschreibt Glg. 2.9 quasi eine bandartige Verbreiterung der Equistabilitätslinie im Raum der kinetischen Parameter (E_0, ϱ_{ele}) . Während außerhalb des Bandes um die Equistabilitätslinie beliebig kleine Keime zu Übergängen führen (mit $D_L \rightarrow 0$!), können innerhalb des Bandes keine Frontübergänge durch kleine Keime ausgelöst werden. Die Breite des Bandes verschwindet nach Glg. 2.9 für $D_g \rightarrow 0$, die explizite Parameterabhängigkeit wird im nächsten Abschnitt dargestellt (s. Abb. 2.17).

Vom experimentellen Standpunkt aus betrachtet, verbreitert sich durch die globale Kopplung das zu beobachtende Hystereseregion bei Variation von E_0 , da durch strukturelle Defekte auf der Oberfläche immer Keime endlicher Größe existieren. Somit liegen hier gedanklich verschiedene, feste l_{nuk} vor, die nach Glg. 2.9 erst bei größeren Abständen von der Equistabilität zu Übergängen führen. Allerdings unterscheidet sich dieser Effekt bei globaler Kopplung von der Nukleationsproblematik bei RD-Systemen auch dadurch, daß es hier auf die Summe der Defekte ankommt, ob beim größten Defekt ein Übergang gezündet wird. Dies bedeutet beispielsweise auch, daß ein Übergang bei einem subkritischen Defekt durch eine weit entfernte, externe kleine Störung gezündet werden kann; ist die weit entfernte Störung überkritisch und bewirkt einen dort auftretenden Frontübergang, kann es beim Defekt zu einer zweiten Frontinduzierung kommen.

Betrachtet man letztlich einen kleinen Keim fester Größe ($l_{nuk} = \text{const.}$), so existiert nach Glg. 2.8 bei jedem Parameterpunkt (E_0, ϱ_{ele}) eine von l_{nuk} abhängige, kritische Kopplungsstärke D_g , bei der kein Übergang mehr erfolgt (hier ist $\langle u \rangle(0)$ vorgegeben, und die durch Glg. 2.7 gegebene Nullstelle u_{eq} nähert sich $\langle u \rangle(0)$). Als Konsequenz erhält man kurz davor eine starke bzw. dann divergierende Verlangsamung des Übergangs, da sich die Dynamik erst von dem instabilen Fixpunkt entfernen muß ($c(0) \approx 0$) und dann beschleunigt. Damit zusammenhängend ist ebenfalls der eher triviale Sachverhalt zu verstehen, daß die relative Beschleunigungsrate bei Parameterwerten in der Nähe der Equistabilität größer ist als bei Übergängen im Bereich der sn-Bifurkation, da hier die anfängliche Frontgeschwindigkeit $c(0)$ in der Nähe des instabilen Fixpunktes bei knapp Null liegt und folglich das Verhältnis zwischen der zum Ende des Übergangs angenommenen und der anfänglichen Geschwindigkeit groß ist.

Kopplungs-Dominanz und dynamische Monostabilität

In Abb. 2.6, re erkennt man bei großen Werten der globalen Kopplung ($D_g \geq 1$) ein deutlich von der theoretischen Kurve abweichendes Verhalten. Dies ist auf ein Versagen der Frontargumentation zurückzuführen; bei großer Kopplung ist die raumzeitliche Dynamik kopplungsdominant ($D_g \gg a_0$) und eine klar definierte Front kann nicht entstehen, da die quasi-stationäre Näherung nur im entgegengesetzten Grenzfall streng gilt. Separiert man in diesem kopplungsdominanten Limes die homogene von der inhomogenen Dynamik

$$\begin{aligned} u(x, t) &= u_m(t) + \delta(x, t) \quad , \quad \langle \delta(x, t) \rangle = 0 \quad , \quad u_m(t) := \langle u(x, t) \rangle \\ \dot{u}_m(t) &= a_0 \langle f_{lok}(u_m + \delta) \rangle \\ \dot{\delta}(x, t) &= \Leftrightarrow D_g \delta + D_L \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} + a_0 (f_{lok}(u_m + \delta) - \langle f_{lok}(u_m + \delta) \rangle) \quad , \end{aligned}$$

so wird wegen ($D_g \gg a_0$) in der inhomogenen Gleichung primär die Inhomogenität abgebaut. Der Mittelwert verändert sich auf einer langsameren Zeitskala (a_0) und wird von einer Dynamik bestimmt, die erst in quadratischer Form von der Varianz der Inhomogenität abhängt

$$\dot{u}_m(t) = a_0 \langle f_{lok}(u_m + \delta) \rangle \approx a_0 \left(f_{lok}(u_m) + \lambda_2(u_m) \langle \delta^2 \rangle \right) \quad , \quad \lambda_2 := \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_{lok}}{\partial u^2} \right|_{u_m} .$$

Die Übergänge können dann als Superposition zweier fast unabhängiger Prozesse verstanden werden, bei denen gleichzeitig sowohl die Inhomogenität reduziert wird, wie auch eine Veränderung der homogenen Mode stattfindet. Im Limes $D_g \rightarrow \infty$ gilt obige Entkopplung dann streng; hier bleibt der Mittelwert $\langle u \rangle$ während der Homogenisierungsphase erhalten; um einen Übergang zu erzeugen, muß der Mittelwert $\langle u \rangle (0)$ jenseits des instabil-homogenen Fixpunktes u_2^0 liegen (mit entsprechender Auswirkung auf die dann leicht zu berechnende kritische Nukleationsgröße, die in der Abb. 2.6, re als Asymptote eingezeichnet ist). Folglich existiert im Limes großer Kopplungskonstanten eine durch u_2^0 gegebene kritische Keimgröße, bei deren Überschreitung es immer zu einem Übergang kommt; da u_2^0 in der Nähe der sn-Bifurkation näher bei u_3^0 liegt, nimmt auch diese kritische Keimgröße in sn-Nähe ab bzw. in Equistabilitäts-Nähe zu.

Bei endlicher Kopplung wird die erforderliche Größe des Nukleationskeims von der Zeitdauer des Homogenisierungsprozesses ($\sim 1/D_g$) beeinflusst, da durch eine endliche Varianz $\langle \delta^2 \rangle (t) \neq 0$ der Mittelwert u_m bei metastabiler passiver Dynamik zu kleineren Werten verschoben wird, die gegebenenfalls jenseits von u_2^0 liegen (λ_2 besitzt hier ein negatives Vorzeichen). Obiges Verhalten tritt auch bei großer und rein lokaler Kopplung auf ($D_L \rightarrow \infty$, $D_g = 0$) und ist somit nicht als spezielle Eigenschaft der globalen Kopplung anzusehen.

Ein ähnlicher, aber ausschließlich durch die globale Kopplung bedingter Effekt tritt auch bei kleiner (globaler) Kopplungsstärke in der Nähe der Kusp der bistabilen Kinetik auf (hier liegen die FP u_1^0, u_2^0, u_3^0 nah beieinander). Wie die Abb. 2.7 verdeutlicht, wird *während* des Übergangs die dynamische Bistabilität verlassen. Der aktive Keim findet also keinen durch $E_{eff}(t)$ vorgegebenen Fixpunkt, folglich können in diesem Gebiet keine frontartigen Übergänge stattfinden (s. Abb. 2.11, b). Beide Phasen relaxieren auf den einzigen Fixpunkt zu, der sich wiederum zeitlich verändert. Die Adiabatisierungsargumentation funktioniert somit ebenfalls nicht in der Nähe der Kusp, die raumzeitliche Dynamik ist wiederum als Superposition der Bewegung des Mittelwertes und die Dynamik der Phasen auf den mittelwertsabhängigen FP zu verstehen; allerdings sind die Zeitskalen nicht deutlich unterschiedlich, und eine streng mathematische Trennung beider Prozesse nicht möglich.

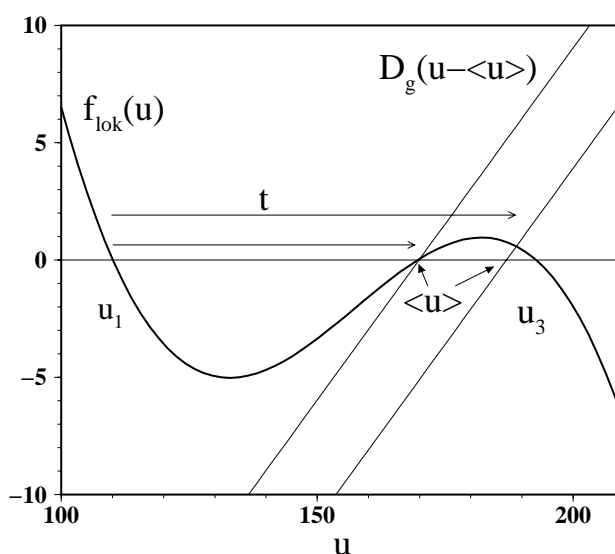


Abb. 2.7: Effektive lokale Dynamik der beiden Phasen in Kuspennähe: im homogenen Zustand besitzt das System drei, bei Inhomogenität nur einen FP. Deshalb wird ein aktiver Keim nicht stabilisiert, sondern relaxiert ebenso wie die passive Phase bei u_3^0 auf den einzigen, durch den Mittelwert vorgegebenen FP.

Liegt das Bistabilitätsgebiet der homogenen Lösungen bei $\varrho_{ele} > \varrho_{cusp}$ (s. Glg. 1.17), so fängt das dynamische Bistabilitätsgebiet erst bei

$$\hat{\varrho}_{ele} = \frac{\varrho_{ele}}{1 + D_g \varrho_{ele}} > \varrho_{cusp} \quad \text{bzw.} \quad D_g < D_g^{cusp} = \frac{1}{\varrho_{cusp}} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{ele}}$$

an, der Widerstand wird in der dynamischen Gleichung zu kleineren Werten verschoben. Folglich existieren bei allen Punkten im homogen-bistabilen Gebiet

$$\varrho_{cusp} < \varrho_{ele} < \frac{\varrho_{cusp}}{1 \Leftrightarrow \varrho_{cusp} D_g}$$

unabhängig von E_0 keine wohldefinierten frontartigen Übergänge.

Die 'unendliche' Frontgeschwindigkeit

Bei Übergängen in der Nähe der sn-Bifurkation (d. h. $|c_0|$ groß) tritt ein verwandter Effekt auf: durch die Verschiebung des globalen Parameters $\langle u \rangle (t)$ kreuzt die effektive Dynamik die untere sn-Bifurkation und verläßt damit den bistabilen Bereich. In der Abb. 2.5, re ist dies schematisch visualisiert, $c(\langle u \rangle)$ schneidet bei u_{sn} die Frontgeschwindigkeit c_{sn} auf der sn-Bifurkation. Somit verlieren die noch bei $u_3(\langle u \rangle)$ befindlichen passiven Raumbereiche durch das Verschwinden des passiven Fixpunktes simultan ihre Stabilität, wenn der kritische Mittelwert $\langle u \rangle (t) = u_{sn}$ erreicht wird. Die raumzeitliche Dynamik besteht nach Erreichen dieses Punktes aus der Superposition zweier Prozesse: unabhängig von der Frontposition 'fallen' die metastabilen Zustände zum gleichen Zeitpunkt bei nunmehr monostabiler Dynamik auf den stabilen Fixpunkt, wobei die 'Fallzeit' essentiell durch die Geschwindigkeitskonstante der lokalen Dynamik (a_0) gegeben ist.

Berücksichtigt man eine endliche Diffusionsgeschwindigkeit, so dringt die Front noch in einen nicht völlig relaxierten Bereich ein, dessen Breite vom Verhältnis zwischen a_0 und D_L abhängt. Bei großen Diffusionskonstanten (und damit kleinen Systemlängen L) ist die raumzeitliche Dynamik weiterhin frontartig, da die Front schneller ist als die lokal-homogene Relaxation. Allerdings ist die Bezeichnung dieser raumzeitlichen Relaxation als Front irreführend, da es sich nicht um einen lokalisierten Übergang zwischen zwei stabilen und fixierten Zuständen handelt; die Adiabatisierung der Phasen versagt hier, da sich der Mittelwert und der dadurch bestimmte, monostabile Fixpunkt zu schnell ändert bzw. zu weit entfernt von dem nicht mehr existierenden Passiv-Fixpunkt $u_3(E_{eff})$ liegt (s. Abb. 2.8).

Bei mittlerem Verhältnis tritt eine Überlagerung der lokalen Relaxation und der räumlichen Homogenisierung auf, bei großer Systemlänge (d. h. kleinerem D_L) relaxiert das System schnell in den Fixpunkt, die Front bricht nach Erreichen des kritischen Mittelwertes u_{sn} zusammen. Da alle vor der Front befindlichen Punkte zu diesem Zeitpunkt gleichzeitig ihre lokale Stabilität verlieren und genügend Zeit haben, um auf den monostabilen Fixpunkt zu relaxieren, sieht die raumzeitliche Dynamik folglich so aus, als ob hier eine unendliche Frontgeschwindigkeit bzw. unendliche Beschleunigung der Front vorliegen würde (s. Abb. 2.10 c, d). Diese scheinbar unendliche Geschwindigkeit tritt aber nur bei kleiner Diffusion auf, bzw. das Verlassen des bistabilen Gebietes wird nur bei kleinem D_L deutlich sichtbar.

Ob dieser Effekt überhaupt auftritt, hängt nicht von D_L , sondern nur von der Parameterlage (c_0) und der globalen Kopplung ab, deren Abhängigkeit wiederum analytisch exakt berechnet werden kann. In der Formulierung der effektiven Dynamikglg. 2.4 wird das dynamische Bistabilitätsgebiet verlassen, wenn $E_{eff}(t) < E_{sn}(\hat{q}_{ele})$ gilt. Nach kurzer Rechnung folgt zusammen mit dem Ausdruck für die untere

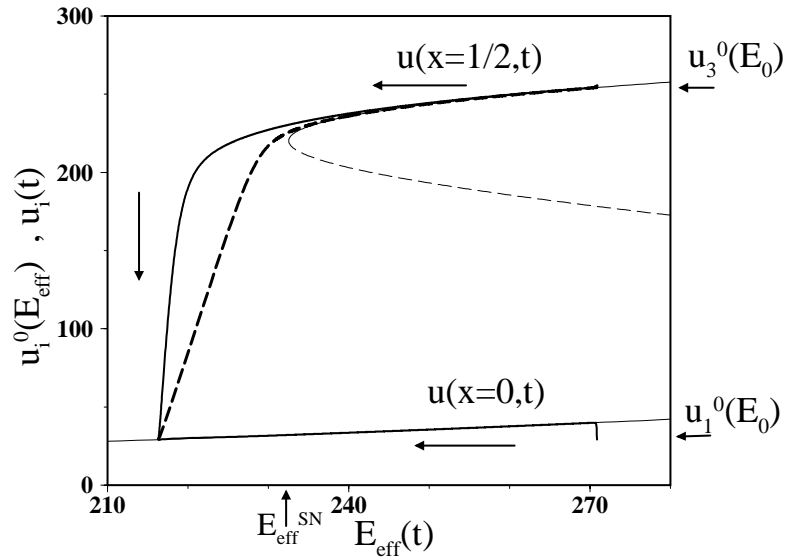


Abb. 2.8: Zeitliches Verhalten des DL-Potentials bei $x = 0.5$ und $x = 0$; bei $x = 0$ wurde bei Parametern in der Nähe der sn-Bifurkation ein Aktiv-Übergang induziert. Auf der x-Achse ist das effektive Potential $E_{eff}(t)$ aufgetragen, die beiden Phasen werden gut durch die stationäre Approximation $u_i = u_i(E_{eff})$ beschrieben, bis $E_{eff}(t)$ die bistabile Dynamik bei $E_{eff}^{SN} (\Leftrightarrow \langle u \rangle = u_{sn})$ verläßt. Danach fällt der gesamte noch passive Zustand bei kleiner Diffusion (dick gestrichelt, $D_L = 10^{-5}$) homogen auf den monostabilen aktiven Fixpunkt; in der Abb. manifestiert sich dies in einer linearen Beziehung ($u(x = 0.5, t), E_{eff}(t)$) aufgrund der ebenfalls linearen Abhängigkeit $E_{eff}(\langle u \rangle)$. Eine große Diffusion (dick, $D_L = 40 * 10^{-5}$) bewirkt eine frontartige Relaxation, bei der der Mittelwert und somit E_{eff} schneller reduziert wird als $u(x = 0.5, t)$ (lokal) relaxieren kann; folglich fällt dieser Punkt erst, wenn ihn die 'Front' erreicht. Parameter $E_0 = 280, \varrho_{ele} = 2, D_g = 0.17$, korrespondierende x-t-Darstellungen Abb. 2.10, c und Abb. 2.11, d.

sn-Bifurkation (mit $E_{sn} = E_{sn,1}$, Glg. 1.18) für den Mittelwert u_{sn}

$$u_{sn} = u_{wp} + \frac{1}{D_g \varrho_{ele}} \left\{ E_{eq}(\varrho_{ele}) \Leftrightarrow E_0 \Leftrightarrow \varrho_{ele} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{ele}} \Leftrightarrow D_g \right)} \right\}.$$

Damit der Effekt während eines Übergangs auftritt (und damit relevant ist), muß der Übergangspunkt u_{sn} zwischen u_1^0 und u_3^0 liegen. Die Bedingung $u_{sn} > u_1^0$ führt auf das Existenzgebiet

$$E_{sn}(\varrho_{ele}) < E_0 < E_{sn}(\varrho_{ele}) + \frac{2 \varrho_{ele}}{3 \sqrt{3b_0}} \Delta E$$

$$0 < \Delta E := \sqrt{\left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{ele}} \right)^3} \Leftrightarrow \sqrt{\left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{ele}} \Leftrightarrow D_g \right)^3} + 3 D_g \sqrt{\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{ele}} \Leftrightarrow D_g},$$

welches in der Nähe der sn-Bifurkation liegt und für $D_g \rightarrow 0$ verschwindet bzw. für große D_g anwächst. Bei großer Steigung kann dieser wie auch der Nukleations-Effekt bei gleichem c_0 auftreten; hier sind dann große Nukleationskeime vonnöten, um den

Übergang überhaupt zu ermöglichen ($\langle u \rangle(0) \leq u_{eq}$), die Dynamik verweilt kurz im Bereich des instabilen Fixpunktes, um dann fast schlagartig bei ($\langle u \rangle(t) \leq u_{sn}$) in den stabilen Fixpunkt umzuschlagen (s. Abb. 2.11, a). Bei fixierter Keimgröße hängt es von den kinetischen Parametern (c_0) ab, ob beide Effekte bei Variation von D_g zu sehen sind; bei kleinem c_0 tritt die instabile Nullstelle auf, bevor es zu lokalen Übergängen kommen kann.

Die Abb. 2.9 faßt die Ergebnisse bei Variation von D_g zusammen. Hier wurde bei fester Kinetik und Keimgröße die globale Kopplung D_g verändert und die mittlere Frontgeschwindigkeit berechnet (bzw. das Inverse der Übergangszeit, bei der sich das System im homogenen, stabilen Zustand befindet). In der rechten Abb. ist das dynamisch-bistabile Gebiet als Funktion von D_g und dem Mittelwert $\langle u \rangle$ dargestellt.

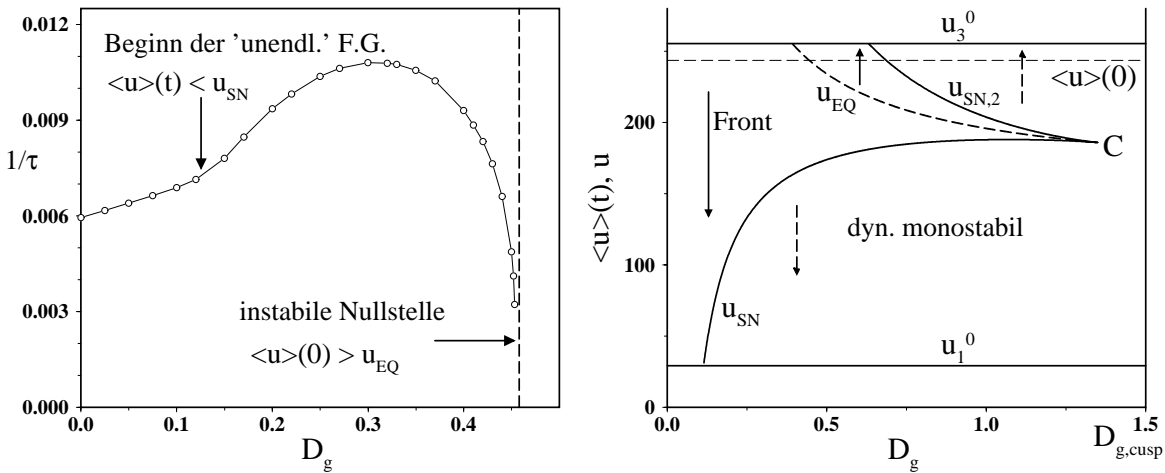


Abb. 2.9: Inverses der numerisch berechneten Übergangszeiten bei einem Aktivierungs-Übergang als Funktion der globalen Kopplung (links); die rechte Abb. zeigt die korrespondierende analytische Lage des dynamisch-inhomogenen Bistabilitätsgebietes; Einzelheiten s. Text. Parameter $E_0 = 280$, $\rho_{ele} = 2$, $D_L = 2 * 10^{-5}$, $l_{nuk} = 0.05$.

Ausgehend von der durch die Diffusion gegebenen Geschwindigkeit bei $D_g = 0$ (s. Abb. 2.10, a) beschleunigt die Front (Abb. 2.10, b), bis der Mittelwert während des Übergangs die untere sn-Bifurkation bei u_{sn} überquert, was zu den diskutierten 'unendlichen' Frontgeschwindigkeiten führt und sich in der mittleren Geschwindigkeits-Kurve durch einen leichten Knick manifestiert (Abb. 2.10, c). Bei größerer Kopplung verkleinert sich das dynamisch-bistabile Gebiet und die Übergangszeit wird minimal (Abb. 2.10, d). Wird die globale Kopplung weiter erhöht, bewegt sich der Anfangs-Mittelwert $\langle u \rangle(0)$ (gestrichelt eingezeichnet in Abb. 2.9, re) auf die dynamische Equistabilität zu ($\langle u \rangle(0) \approx u_{eq}$), welches eine Verlangsamung des Übergangs bewirkt (Abb. 2.11, a), bis die Nukleations-Nullstelle einen Übergang verhindert. Die ebenfalls in Abb. 2.9, re eingezeichnete, obere sn-Bifurkation ($u_{sn,2}$) beschreibt den nicht allzu relevanten Sachverhalt, daß zu kleine Keime zuerst frontartig und dann analog zu $u < u_{sn}$ lokal zurückrelaxieren.

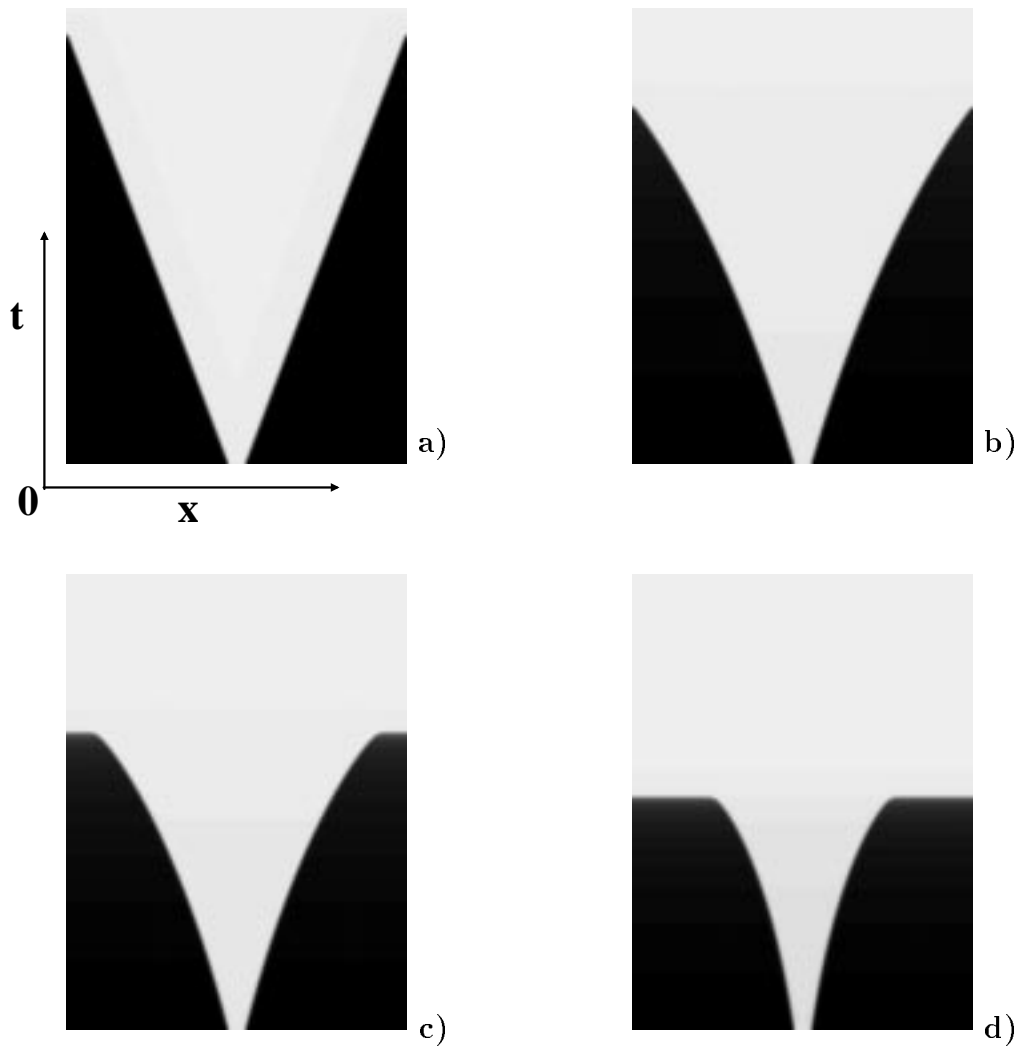


Abb. 2.10: x - t -Darstellung der Aktiv-Front-Übergänge als Funktion der globalen Kopplung D_g (korrespondierend zur Abb. 2.9, gleiche lokale Parameter); bei allen Simulationen ist die Zeitdauer durch $T_{Max} = 180$ gegeben. Die aktive Phase ist heller dargestellt, und der aktive Stör-Keim wurde in der Mitte plaziert.

a): Normale Diffusions-Front bei $D_g = 0$.

b): Bescheunigte Front bei $D_g = 0.12$.

c): Bei $D_g = 0.17$ tritt gegen Ende des Übergangs bei $\langle u \rangle = u_{sn}$ unstetig eine scheinbar unendlich schnelle Front auf.

d): Bei größerer globaler Kopplung (hier $D_g = 0.30$) tritt der Effekt bereits früher und damit bei größerem Mittelwert ein.

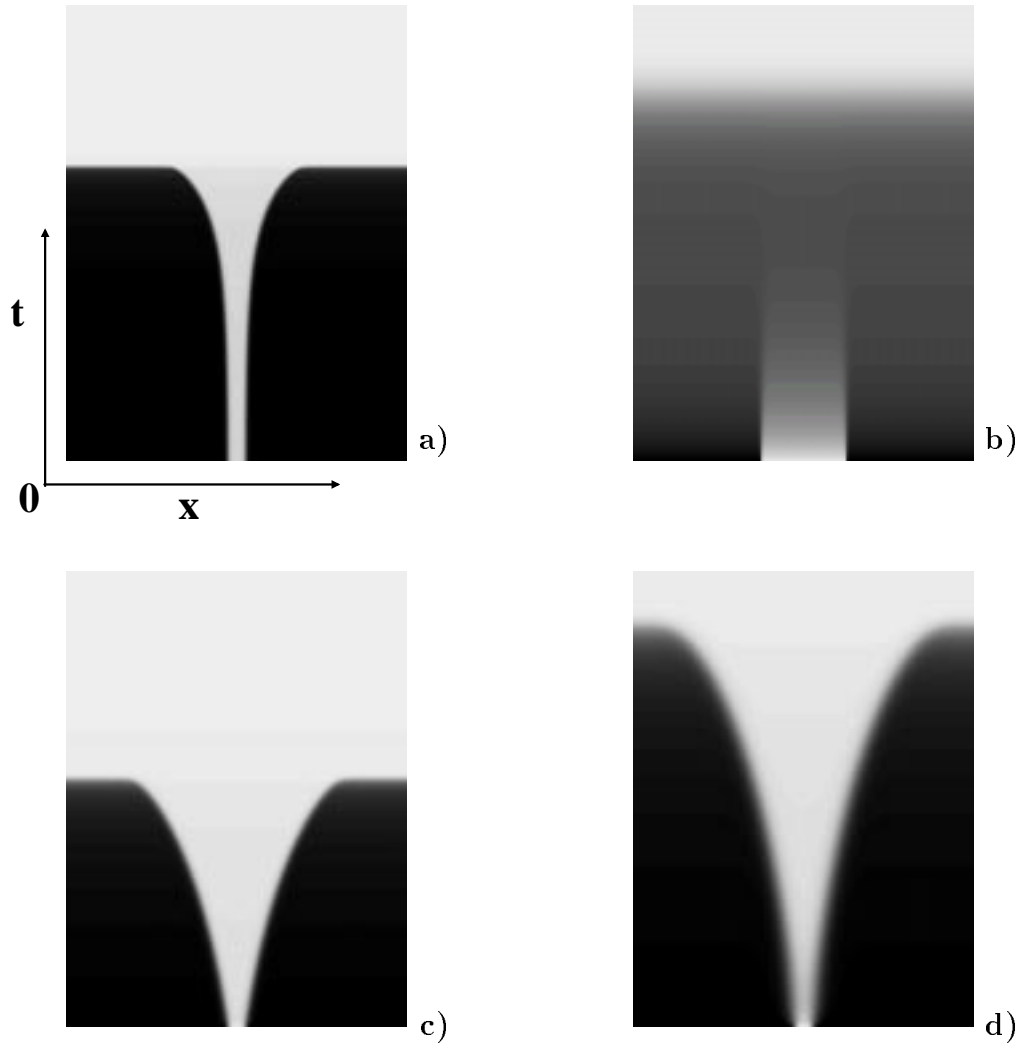


Abb. 2.11: Fortsetzung der Aktiv-Front-Übergänge:

a): Bei $D_g = 0.448$ liegt der Start-Mittelwert in der Nähe der instabilen Nullstelle u_{eq} und verbleibt lange in dieser Lage, durchquert dann in einem kleinem Mittelwerts-Bereich den dynamisch-bistabilen Bereich, um schließlich in die aktive Phase umzuschlagen.

b): Übergang im kopplungsdominanten Bereich jenseits der dynamischen Kuspel ($D_g = 1.8, l_{nuk} = 0.25, T_{Max} = 12$). Hier wird zuerst die Inhomogenität abgebaut, und der Übergang in die aktive Phase erfolgt dann quasi homogen.

c): Auswirkung einer erhöhten Diffusionskonstante $D_L = 8 * 10^{-5}$ auf den Effekt der un-stetigen Frontgeschwindigkeiten ($D_g = 0.30, T_{Max} = 90$). Im Vergleich zu $D_L = 2 * 10^{-5}$ (s. Abb. 2.10, d) wird der kritische Mittelwert u_{sn} grob in der Hälfte der Zeit erreicht, da die Diffusions-Frontgeschwindigkeit um den Faktor 2 gestiegen ist.

d): Bei großer Diffusionskonstante $D_L = 40 * 10^{-5}$ nimmt die Unstetigkeit des Effektes deutlich ab, da die instabilen passiven Zustände nicht schnell genug (im Vergleich zur Frontgeschwindigkeit) auf den monostabilen aktiven Zustand relaxieren. Folglich ist der scharfe Effekt nicht mehr deutlich sichtbar, nach Erreichen des kritischen Mittelwertes besteht die Dynamik aus der Superposition von relaxierender lokaler Dynamik und einer eher phasenartigen, nicht wohldefinierten Front ($T_{Max} = 30$).

Einfluß der kinetischen Konstante

Der letzte Aspekt der Untersuchung der Global-Lokal-Gleichung betrifft die Variation des kinetischen Parameters a_0 in der Gleichung

$$\partial_t u = a_0 f_{lok}(u) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad f_{lok}(u) = \Leftrightarrow i_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}},$$

der bislang immer auf $a_0 = 1$ gesetzt war. Hier verdeutlicht sich nochmals der unterschiedliche Charakter der globalen und der lokalen Kopplung durch den verschiedenen Einfluß des Parameters a_0 . Die durch die lokale Kopplung entstehende asymptotische Frontgeschwindigkeit

$$c_0 = \frac{\sqrt{a_0 D_L}}{X_0} F_0 \sim \sqrt{a_0 D_L}$$

steigt bekanntermaßen bei schnellerer Kinetik. Die durch die Verschiebung der lokalen Fixpunkte entstehende Frontbeschleunigung wird aber dann geringer; der Effekt hängt, wie bereits ausgeführt, vom Verhältnis D_g/a_0 ab, was auch sofort bei einer Taylor-Entwicklung gesehen werden kann

$$\begin{aligned} f_{lok}(u_i^0) = 0 \quad , \quad 0 &= a_0 f_{lok}(u_i(\langle u \rangle)) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) \\ \Rightarrow u_i(\langle u \rangle) &\approx \frac{u_i^0 \Leftrightarrow \langle u \rangle \frac{D_g}{a_0 \mu}}{1 \Leftrightarrow \frac{D_g}{a_0 \mu}} \quad , \quad \mu = \left. \frac{\partial f_{lok}}{\partial u} \right|_{u_i^0} \end{aligned}$$

d. h. bei kleinem a_0 werden die homogenen Phasen stärker durch die globale Kopplung verändert, was zu einer Verstärkung der globalen Effekte wie z. B. der Frontbeschleunigung führt. Aufgrund der Überlagerung dieser beiden, unterschiedlich von a_0 abhängigen Mechanismen tritt bei Variation von a_0 und fixierter globaler und lokaler Kopplung keine monotone Abhängigkeit der mittleren Geschwindigkeit mehr auf, sondern es kommt zur Ausbildung eines Maximums und Minimums in den Übergangsgeschwindigkeiten (s. Abb. 2.12).

Bei kleinem a_0 tritt bei subkritischen Keimgrößen die Nukleations-Nullstelle unterhalb eines kritischen Wertes von a_0 auf; dies bedeutet, daß in Reaktionen mit kleinem Reaktionsstrom größere Störkeime gewählt werden müssen, um einen Übergang zu induzieren. Gelingt dies, so sind die induzierten Fronten dann zum einen stark durch die globale Kopplung modifiziert (beschleunigt), zum anderen dauert der Übergang durch die Nähe zur Nukleations-Nullstelle lange; die Form des Übergangs ist vergleichbar mit dem raumzeitlichen Verhalten im kopplungsdominanten Limes. Bei größerem a_0 entfernt sich der Anfangs-Mittelwert von der Nullstelle, und die diffusionsbedingte Frontgeschwindigkeit steigt, gleichzeitig nimmt die Beschleunigung ab; folglich sind die Fronten hier im Mittel schneller, aber leicht weniger beschleunigt als bei kleinerem a_0 .

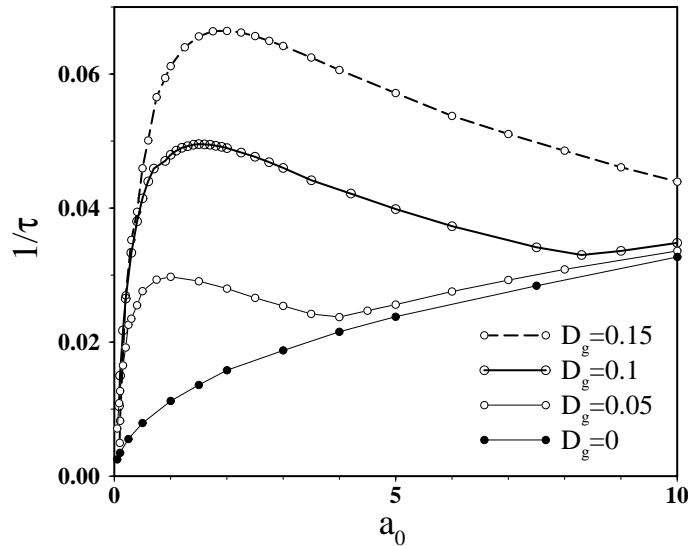


Abb. 2.12: Inverse der numerisch berechneten Übergangszeiten bei einer relativen Keimgröße von $l_{nuk} = 0.06$ als Funktion von a_0 . Die lokale Dynamik ($E_0 = 240, \rho_{ele} = 2$) ist ebenso wie $D_L = 2 \cdot 10^{-5}$ fixiert, und es wurden verschiedene globale Kopplungskonstanten D_g gewählt.

Oberhalb eines kritischen Wertes von a_0 bildet sich ein Maximum aus, danach reduziert eine weitere Erhöhung des kinetischen Parameters primär die Beschleunigungsrate bzw. den Effekt der 'unendlichen Frontgeschwindigkeit'; folglich fällt die mittlere Übergangsgeschwindigkeit, bis es bei großem a_0 und quasi unbeschleunigten, diffusionsartigen Fronten durch obige Wurzel-Abhängigkeit zu einem Minimum bzw. dann wiederum zu einem Anstieg der (nun quasi konstanten) Frontgeschwindigkeit kommt. Die Position von Maximum und Minimum hängen naturgemäß vom Verhältnis D_g/D_L ab; bei kleinem Verhältnis liegen beide bei ebenfalls kleinem a_0 und modifizieren die bei $D_g=0$ auftretende monotone Diffusionsfront-Abhängigkeit $1/\tau \sim \sqrt{a_0}$ nur schwach. Bei großer globaler Kopplung liegt insbesondere das Minimum bei sehr schneller Kinetik bzw. ist im numerisch untersuchbaren¹ Bereich gar nicht mehr anzutreffen.

Insofern scheinen zwei Aspekte hier besonders betonenswert. Zum einen wird durch die Beimischung eines globalen Kopplungsterms zur lokalen Kopplung die streng monotone Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der kinetisch-lokalen Geschwindigkeit aufgehoben; bei großer globaler Kopplung erhält man einen ebenfalls großen Bereich mit abnehmender mittlerer Frontgeschwindigkeit.

Zum anderen hängt die Form des Übergangs nicht nur von D_g , sondern vom

¹Die zu diskretisierende relative Interface-Breite der Front verschwindet bei $a_0 \rightarrow \infty$, folglich steigt die Anzahl der nötigen Diskretisierungspunkte N ins Unendliche; Simulationen mit $N > 2000$ wurden nicht durchgeführt.

Verhältnis D_g/a_0 ab, welches man auch sofort in der trivialen Skalierung

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= a_0 f_{lok}(u) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial(a_0 t)} &= f_{lok}(u) + \frac{D_g}{a_0} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \frac{D_L}{a_0} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \end{aligned}$$

erkennt, bei der a_0 dann nur die absolute Zeitdauer des Übergangs bestimmt, die Form aber durch D_g/a_0 gegeben ist. Dadurch erhält man trotz fixierter globaler Kopplung im Limes $a_0 \rightarrow \infty$ quasi normale Diffusions-Fronten. Diese Abhängigkeit von a_0 tritt in den folgenden Kapiteln mehrmals auf, da insbesondere bei unterschiedlichen Frontausbreitungen in Zwei-Variablen-Systemen die Kopplung zwar konstant ist, nicht aber das effektive a_0 , was zu ebenfalls unterschiedlichen Formen der Übergänge führt bzw. deren experimentelle Beobachtung erklärt (s. Kap. 3.1.1).

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde für die einfachste aller nichtlokalen Kopplungsfunktionen eine elementare, aber recht anschauliche und aussagekräftige Theorie entwickelt, die das Auftreten von beschleunigten Fronten in Experimenten und numerischen Simulationen erklärt. Da der primäre Unterschied zwischen klassischen RD-Fronten und Fronten bei nichtlokaler Kopplung in der Beeinflussung auch weit vom Ort der Inhomogenität bzw. vom Front-Interface entfernter Punkte besteht, kann bei globaler Kopplung eben dieser Sachverhalt in die lokale Dynamik miteinbezogen werden, die dann aber zeit- bzw. zustandsabhängig wird. Verändern sich die Positionen der Interface-Bereiche und damit der Mittelwert langsamer als die sich auf die globale Veränderung einstellenden beiden Phasen, was bei großer Systemlänge der Fall ist, so kann die lokale Dynamik adiabatisiert werden, und man erhält auf der langsameren Zeitskala der Frontposition eine abgeschlossene Bewegungsgleichung

$$c = c[E_{eff}(\langle u \rangle)] \quad \Rightarrow \quad \frac{d \langle u \rangle}{dt} \sim F[\langle u \rangle]$$

für den Mittelwert, die bei bekannter Abhängigkeit von $c_0(E_0)$ auch zu expliziter Berechnung der Zeitabhängigkeit des Übergangs verwendet werden kann (entsprechend durchgeführte Rechnungen wurden nicht dargestellt). Das Auftreten von beschleunigten Fronten kann dann durch eine während des Übergangs auftretende dynamische Parameterverschiebung verstanden werden, d. h. das effektive Potential bewegt sich beispielsweise bei einem Aktiv-Übergang zu kleineren Werten, bei denen die Diffusions-Frontgeschwindigkeit $c_0(E_0)$ höher ist.

Der Begriff der 'beschleunigten' Front kann aber als leicht irreführend angesehen werden, da nicht wie bei klassischen RD-Fronten zwei stationär-konstante Zustände durch einen hier schneller werdenden Interface-Bereich miteinander verbunden sind,

sondern die Veränderung der Frontgeschwindigkeit eben aus der Veränderung beider Phasen folgt. Im Bereich der dynamischen Bistabilität kann noch am gedanklichen Front-Konzept festgehalten werden, da hier zwei eindeutig durch $E_{eff}(t)$ fixierte, aber nicht mehr konstante Phasen $u_i[E_{eff}]$ vorliegen. Vollends versagt die gedankliche Konstruktion, wenn in Kuspens- oder sn-Nähe der effektive Parameter außerhalb des Bistabilitätsgebietes liegt und somit nur noch ein einziger Fixpunkt existiert. Dies führt zu den fast unstetig erscheinenden 'unendlich schnellen' Fronten, bei denen die Adiabatisierung der Phasen versagt und somit die schnelle Zeitkonstante zum Vorschein kommt und sich in dem abrupten Ende des Übergangs manifestiert.

2.2 Der dünne Ring im 3D-Elektrolyten

Nach der Untersuchung zur Modifikation von bistabilen RD-Fronten durch eine zusätzliche globale Kopplung bei periodischen Randbedingungen wird im folgenden die azimutale Musterbildung bei einer dünnen Ring-Arbeits Elektrode in elektrochemischen Systemen diskutiert. Grundlage ist die bereits in Kap. 1.5 thematisierte Geometrie einer um den Koordinaten-Nullpunkt rotationssymmetrischen AE (s. Abb. 1.10). Die Aufladung der Doppelschicht bei dieser Flächenelektrode hängt generell sowohl von der radialen (r) wie auch azimutalen Koordinate (θ) ab

$$u = u(r, \theta, t) \quad , \quad r \in [A, 1] \quad , \quad \theta \in [0, 2\pi] ;$$

demnach ist die Musterbildung zumindest formal immer als zweidimensional anzusehen. Für dünne Ringe läßt sich hingegen zeigen, daß die radiale Variation der Doppelschichtaufladung im Limes ($A \rightarrow 1$) aufgrund der Dämpfung entlang dieser Raumkoordinate abnimmt (s. Kap. 6.2.3); d. h. trennt man die DL-Aufladung

$$u(r, \theta, t) = \langle u \rangle_r(\theta, t) + \delta u(r, \theta, t)$$

durch Mittelwertbildung in einen homogenen und einen radial-abhängigen Anteil, so kann die radiale Variation im Limes $A \rightarrow 1$ vernachlässigt werden; je dünner der Ring, desto besser ist die Näherung. Auf diesem Wege gelangt man zu einer rein azimutalen, eindimensionalen Beschreibung der Ring-Dynamik, deren technische Details im mathematischen Anhang (Kap. 6.2.4) näher erörtert sind. Als Resultat folgt der integrale, azimutale Zusammenhang zwischen der Normalableitung des Potentials und dem Potential selbst an der Grenze zwischen Elektrolyt und Doppelschicht

$$\Phi_z(x) = \Leftrightarrow h \Phi_0(x) + \int_0^1 H_0(x \Leftrightarrow x') (\Phi_0(x') \Leftrightarrow \Phi_0(x)) dx' \quad , \quad x := \theta/(2\pi) \in [0, 1],$$

ohne daß der Potentialverlauf $\Phi(r, z, \theta, t)$ im 3D-unendlichen Elektrolyten explizit berechnet werden muß. Gleichzeitig werden alle Randbedingungen, insbesondere auch die doppelte Isolatorbedingung, erfüllt. Durch die Summe der Potentialabfälle kann obige Integralbeziehung auf die Doppelschichtaufladung umgeschrieben werden

$$\begin{aligned} \Phi_m(t) = u(x, t) + \Phi_0(x, t) &\Rightarrow \Phi_0(x, t) = \Phi_m(t) \Leftrightarrow u(x, t) \\ \Rightarrow \Phi_z(x, t) = \Leftrightarrow h (\Phi_m(t) \Leftrightarrow u(x, t)) &\Leftrightarrow \int_0^1 H_0(x \Leftrightarrow x') (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \quad , \end{aligned}$$

und für die raumzeitliche Dynamik der DL-Aufladung folgt

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r[u] + i_{mig} \quad , \quad i_{mig} = \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x, t) \quad , \quad \kappa := \frac{\sigma}{L} \\ \Rightarrow \partial_t u &= \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h (\Phi_m(t) \Leftrightarrow u) + \kappa \int_0^1 H_0(x \Leftrightarrow x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' . \end{aligned}$$

Stationär-homogene Zustände des 3D-Rings

Die Größe h ist durch

$$h = \Leftrightarrow \int_0^1 H_0(x \Leftrightarrow x') dx' > 0$$

gegeben, beschreibt die Beziehung zwischen den Mittelwerten

$$\langle \Phi_z \rangle = \Leftrightarrow h \langle \Phi_0 \rangle = \Leftrightarrow h (\Phi_m \Leftrightarrow \langle u \rangle), \quad \langle \Phi_z \rangle := \int_0^1 \Phi_z(x) dx$$

und hängt bei dieser Geometrie aus Symmetriegründen nicht explizit vom azimutalen Ort x ab, sondern nur, wie auch die Kopplungsfunktion H_0 , vom inneren, skalierten Radius A bzw. der skalierten Ringbreite. Diese Abhängigkeit kann im Gegensatz zur KF analytisch berechnet werden; für den hiermit eingeführten Kehrwert f_A ergibt sich² (s. Glg. 6.32)

$$f_A := \frac{1}{h} = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{1 + A^3 \Leftrightarrow (1 + A^2) \text{E}[A^2]}{1 \Leftrightarrow A^2} + \text{K}[A^2] \right), \quad (2.10)$$

den man für praktische Belange bei kleinen Ringbreiten durch Entwicklung der elliptischen Funktionen auch logarithmisch formulieren kann

$$f_A \approx \frac{4}{3\pi} (1 \Leftrightarrow A^2) (4 \ln[2] \Leftrightarrow \ln[1 \Leftrightarrow A^2]) \quad \text{für } A \rightarrow 1. \quad (2.11)$$

Zusammen mit der skalierten Leitfähigkeit κ bestimmt h bzw. f_A den spezifischen Elektrolyt-Widerstand des dünnen 3D-Rings

$$\varrho_{ele} := \frac{1}{h \kappa} = \frac{f_A}{\kappa} = \frac{f_A L}{\sigma},$$

welches auf die bereits verwendete Formulierung führt

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{\Phi_m(t) \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} + \kappa \int_0^1 H_0(x \Leftrightarrow x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'.$$

Aufgrund der Orts-Unabhängigkeit des Elektrolyt-Widerstandes existieren auf dem dünnen Ring somit homogene Lösungen u^0 , die aus der Gleichung

$$\frac{du^0}{dt} = \Leftrightarrow i_r[u^0] + \frac{\Phi_m \Leftrightarrow u^0}{\varrho_{ele}} = 0$$

folgen und bei denen per Definition das Kopplungs-Integral verschwindet. Die homogenen Fixpunkte u^0 hängen über den Elektrolyt-Widerstand ϱ_{ele} von Größe und

²E[x] und K[x] sind die vollständigen elliptischen Funktionen, s. Kap. 6.2.2.

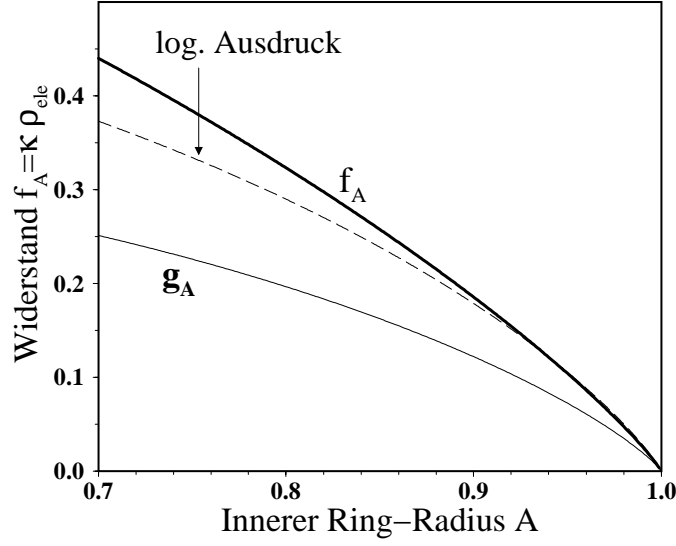


Abb. 2.13: Geometrieabhängiger Anteil des Elektrolyt-Widerstandes f_A (Glg. 2.10) als Funktion des inneren Ring-Radius A bzw. der Ring-Breite $1 \Leftrightarrow A$ zusammen mit dem logarithmischen Näherungsausdruck (Glg. 2.11), der ab $A > 0.9$ quasi mit dem exakten Ausdruck übereinstimmt. Ebenfalls eingezeichnet ist neben dem homogenen Kopplungskoeffizienten f_A der Kopplungskoeffizient der ersten inhomogenen Mode g_A (s. Kap. 2.2.1).

Breite der AE ab. Daraus folgt eine generelle geometrieabhängige Verschiebung beispielsweise des Kuspenspunktes der bistabilen Dynamik; wie bereits ausgeführt, beginnt bei Reaktionsströmen mit negativ-differentiellem Bereich der bistabile Bereich bei $\varrho_{ele} > \varrho_{cusp}$. Für den bei Experimenten am einfachsten zu variierenden Parameter der Leitfähigkeit σ folgt dann

$$\varrho_{ele} = \frac{f_A L}{\sigma} > \varrho_{cusp} \quad \Rightarrow \quad \sigma < \sigma_{cusp} = \frac{f_A L}{\varrho_{cusp}} .$$

Somit verschiebt sich der Beginn des bistabilen Bereiches bei kleineren ($L \rightarrow 0$) wie auch dünneren Ringen ($A \rightarrow 1 \Rightarrow f_A \rightarrow 0$) zu kleineren Leitfähigkeiten; in zweidimensionalen Modellen mit planarer Equipotentialfläche und ohne Isolatorbegrenzung tritt mit $\varrho_{ele} = w/\sigma$ (s. Glg. 1.9) diese Gesetzmäßigkeit nicht auf, da hier an geometrischen Parametern nur der physikalische (unkalierte) Abstand w zur Equipotentialfläche, nicht aber die Fläche der AE die lokale Dynamik bestimmt.

Am deutlichsten werden die geometriebedingten Modifikationen der lokalen Dynamik in drei Raumdimensionen im Limes sehr dünner oder kleiner Ringe. In diesem Limes verschwindet der spezifische Widerstand ϱ_{ele} in logarithmischer Weise

$$\begin{aligned} \lim_{A \rightarrow 1} f_A &= \Leftrightarrow \frac{4}{3\pi} (1 \Leftrightarrow A) \ln [1 \Leftrightarrow A] \rightarrow +0 \\ \Rightarrow \lim_{A \rightarrow 1} \varrho_{ele} &= \frac{1}{\kappa} \lim_{A \rightarrow 1} f_A = 0 , \quad \lim_{A \rightarrow 1} h = \infty , \end{aligned}$$

so daß die Migrationsstromdichte i_{mig} bei konstantem Φ_0 divergiert. Die Fixpunkte

liegen in diesem Grenzfall in Nähe des Metall-Potentials

$$\varrho_{ele} \rightarrow 0 \quad \Leftrightarrow \quad (\Phi_m \Leftrightarrow u^0) \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi_0 \rightarrow 0, \quad u \rightarrow \Phi_m,$$

welches eine Taylor-Näherung des Reaktionsstroms legitimiert

$$\begin{aligned} i_r[u] &\approx i_r[\Phi_m] + \mu (u \Leftrightarrow \Phi_m), \quad \mu = \mu(\Phi_m) := \left. \frac{\partial i_r}{\partial u} \right|_{u=\Phi_m} \\ \Rightarrow \quad u^0 &= \Phi_m \Leftrightarrow \frac{i_r[\Phi_m]}{\mu + \sigma/(f_A L)}, \quad \lim_{L \rightarrow 0, f_A \rightarrow 0} u^0 = \Phi_m. \end{aligned}$$

Folglich liegt für beliebig dünne ($A \rightarrow 1$), wie auch für beliebig kleine Ringe ($L \rightarrow 0$) eine fast vollständig aufgeladene Doppelschicht ($u \approx \Phi_m, \Phi_0 \approx 0$) vor, und der Elektrolytabfall verschwindet. Die Migrationsstromdichte divergiert allerdings im stationären Zustand nicht, sondern paßt sich dem Reaktionsstrom an

$$\begin{aligned} i_{mig} &= \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x) = \kappa h \Phi_0 = \kappa h (\Phi_m \Leftrightarrow u_0) = \kappa h \frac{i_r[\Phi_m]}{\mu + \kappa h} \\ &= \frac{i_r[\Phi_m]}{1 + \frac{\mu f_A L}{\sigma}}, \quad \lim_{L \rightarrow 0, A \rightarrow 1} i_{mig} = i_r[\Phi_m], \end{aligned}$$

da sowohl Φ_0 wie auch ϱ_{ele} gegen Null gehen und das Verhältnis beider Größen konstant wird. Das Verschwinden von Φ_0 und damit verbunden jeglichen Potentialabfalls im Elektrolyten führt dann stetig in die Potentialverteilung zwischen einer GE mit $\Phi_{GE} = 0$ und einer ausschließlich durch Isolator bestehenden anderen Begrenzung mit der trivialen Lösung $\Phi = const = \Phi_{GE} = 0$.

Obige grundsätzlich im 3D-Elektrolyten (und damit auch bei anderen AE-Geometrien) anzufindende Divergenz der Migrationsstromdichte kann auch dadurch verständlich gemacht werden, indem man den Gesamtstrom bei konstantem Φ_0

$$I_g = \int_{AE} i_{mig} dF = \Leftrightarrow \sigma 2\pi L \frac{1 \Leftrightarrow A^2}{2} \langle \Phi_z \rangle = \sigma 2\pi L \frac{1 \Leftrightarrow A^2}{2} h \langle \Phi_0 \rangle$$

mit der physikalischen Fläche $F_{AE} = \int_{AE} dF = \pi L^2(1 \Leftrightarrow A^2)$ der AE vergleicht:

$$\text{so folgt} \quad I_g = \sigma 2\pi L \frac{1 \Leftrightarrow A^2}{2} h \langle \Phi_0 \rangle = \kappa h F_{AE} \langle \Phi_0 \rangle$$

$$I_g \sim L \Rightarrow \lim_{L \rightarrow 0} I_g = 0 \quad \text{aber} \quad \frac{I_g}{F_{AE}} \sim \frac{1}{L} \Rightarrow \lim_{L \rightarrow 0} \frac{I_g}{F_{AE}} = \infty,$$

d. h. der Gesamtstrom geht zwar im Limes $L \rightarrow 0$ gegen Null, die für die Doppelschichtgleichung relevante Stromdichte aber gegen Unendlich (gleiches gilt für $A \rightarrow 1$). Durch den Reaktionsstrom bzw. die Existenz einer Doppelschicht ist Φ_0 allerdings im Gegensatz zu elektrolytlosen Betrachtungen der Elektrostatik nicht konstant, welches die Divergenz abfedert. Schon aus obigen Resultaten folgt die Tatsache, daß sich die in der Einleitung diskutierte Potentialkopplung der 2D-Geometrie keineswegs als Grenzfall unendlich dünner AE in drei Dimensionen ergibt.

Die Potential-Kopplungsfunktion

Im folgenden wird die asymptotische Versuchsführung behandelt, d. h. die RE ist weit von der AE entfernt bzw. in der Nähe der GE. Dadurch ist das Potential der AE $\Phi_m(t)$ gleich dem durch den Potentiostaten eingestellten, konstanten Potentialabfall E_0 (d. h. $\Phi_m(t) = E_0 = \text{const.}$), und die Dynamik wird beschrieben durch

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} + \kappa \int_0^1 H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'.$$

Die numerisch berechneten Kopplungsfunktionen des Rings $H_0(x \Leftrightarrow x')$ hängen nur vom Abstand der koppelnden Punkte $\delta x = |x \Leftrightarrow x'|$ ab und zeigen ein ähnliches, monoton mit dem Abstand abfallendes Verhalten wie die Kopplungsfunktion der zweidimensionalen Geometrie (s. Abb. 2.14), d. h. eine Inhomogenität am Ort $x = 0$ beeinflusst die Migrationsstromdichte und damit den Zustand der Doppelschicht schwächer, je weiter das Flächenelement vom Ort der Inhomogenität entfernt ist; die Kopplung wird minimal zwischen den sich diametral gegenüberliegenden Ringsegmenten ($|x \Leftrightarrow x'| = 0.5$). Demnach tritt die Potentialkopplung in der EC auch in quantitativen, dreidimensionalen Modellen als *nichtlokale* integrale Kopplung auf; d. h. die bisherigen Modellrechnungen in qualitativen 2D-Elektrolyt-Modellen sind in dieser Hinsicht richtig, bzw. die dort anzutreffende nichtlokale KF ist kein Artefakt der zweidimensionalen, kartesischen Laplace-Gleichung.

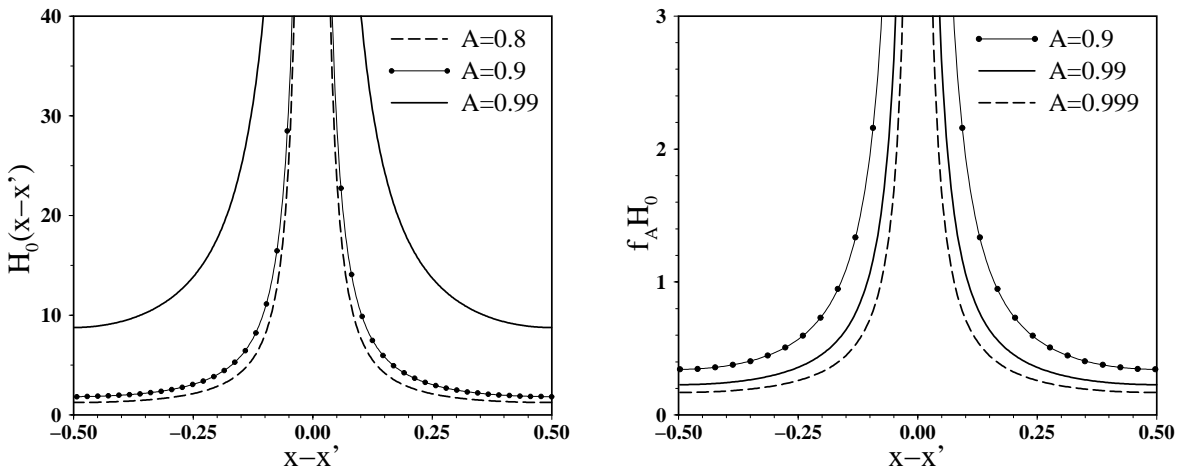


Abb. 2.14: Azimutale Kopplungsfunktion des Rings $H_0(\delta x)$ als Funktion des skalierten inneren Radius A (links); die Form der KF verändert sich kaum bei dünneren Ringen, die Gesamthöhe aber stark. Die rechte Abb. zeigt die skalierte KF $H_0(\delta x)/h = H_0(\delta x) * f_A$.

Der Abfall der KF hängt nur schwach, die Größe indes stark von der Breite des Rings ab. Die bereits angesprochene Divergenz der Migrationsstromdichte manifestiert sich in der allgemeinen Größe der Kopplungsfunktion; im Limes $A \rightarrow 1$ divergiert neben h auch H_0 , so daß die räumliche Kopplung unendlich groß wird

und jeglichen dynamischen Übergang bzw. das Entstehen von Potentialinhomogenitäten verhindert. Die Größe skaliert grob mit dem nullten Moment der KF h , was man bei Auftragung der skalierten Kopplungsfunktion $H_0(x \leftrightarrow x')/h = H_0(x \leftrightarrow x') f_A$ erkennt (s. Abb. 2.14, re).

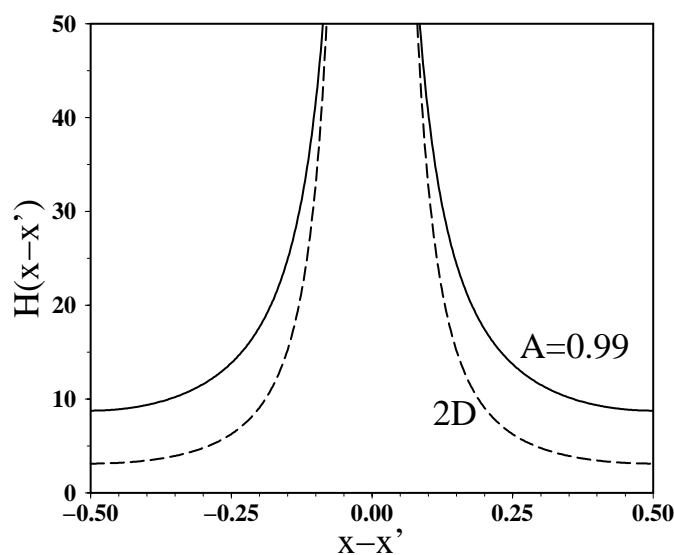


Abb. 2.15: Vergleich der KF der 2D-Geometrie ($w = \infty$, Glg. 6.8) mit einer 3D-Ring-KF mit geeigneter Ringbreite. Bei grob übereinstimmender lokaler Kopplung ist die globale Kopplung bei $|x \leftrightarrow x'| = 0.5$ im 3D-Fall um den Faktor 3 größer als im 2D-Fall.

Ein quantitativer Vergleich zwischen der 2D-KF mit weit entfernter Equipotentialfläche und periodischen Randbedingungen und der 3D-Ring-KF ist zwar wenig sinnvoll, da die 2D-KF nicht von dem höhenbestimmenden Parameter der Ringbreite abhängt; wird indes die Breite des Rings so gewählt, daß die Kopplungsfunktionen im lokalen Bereich $\delta x \rightarrow 0$ grob übereinstimmen, ist die Kopplung im 3D-Ring globaler, d. h. bei vergleichbarer Höhe der (lokalen) Kopplung für wenig entfernte Punkte auf der AE koppeln z. B. gegenüberliegende Orte stärker (s. Abb. 2.15). Das mag durch die Tatsache motiviert werden, daß in drei Dimensionen die Punkte der AE nicht nur auf dem Ring selbst, sondern auch direkt über die innere Isolatorfläche miteinander in Kontakt stehen und sich somit der effektive Abstand zwischen auch weit entfernten Punkten ($|x \leftrightarrow x'| = 0.5$) verkürzt.

2.2.1 Potential-Fronten in der Elektrochemie

Generell existieren deutliche Ähnlichkeiten zwischen den im folgenden diskutierten Front-Übergängen beim 3D-Ring mit abfallender KF und denen mit global/lokaler KF. Auch treten keine wesentlich-qualitativen Unterschiede zu vergleichbaren, numerischen Untersuchungen bei 2D-Elektrolyt-Modellen [160], [177] auf, was durch die qualitative Ähnlichkeit der 2D-KF nicht sonderlich überrascht. Dementsprechend können die im folgenden dargestellten Argumente und Befunde gedanklich auch auf 2D-Elektrolyt-Modelle angewendet werden.

Zwischen der elektrochemischen Dynamik-Gleichung und der GL-Gleichung bestehen aber auch einige wesentliche Unterschiede. Bei dem hier untersuchten Fall einer weit entfernten RE und GE tritt als einziger, auch experimentell leicht zu modifizierender Parameter neben den Geometrie-Parametern (L, A) die skalierte Leitfähigkeit σ bzw. $\kappa = \sigma/L$ auf, die vor dem Kopplungsintegral steht und somit die Größe der *gesamten* Kopplung bestimmt. Wird beispielsweise in grober Näherung der monotone Abfall in der KF vernachlässigt und als Approximation die KF durch einen globalen und einen lokalen Anteil beschrieben

$$\int_0^1 H(x \Leftrightarrow x') \left(u(x') \Leftrightarrow u(x) \right) dx' \approx H_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + H_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

wobei H_g und H_L ausschließlich von der skalierten Breite des Rings abhängen, stehen beide Kopplungskonstanten D_g und D_L in der Dynamik-Gleichung

$$\partial_t u \approx \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h (E_0 \Leftrightarrow u) + \underbrace{\kappa H_g}_{D_g} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \underbrace{\kappa H_L}_{D_L} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.12)$$

in einem festen Verhältnis zueinander und können nicht wie bei der GL-Gleichung individuell variiert werden. Des weiteren kann die lokale Kopplung nicht als beliebig klein angesehen werden, dadurch werden die im Limes $D_L \rightarrow 0$ abgeleiteten Ergebnisse der GL-Glg. unscharf und das Verhalten von EC-Fronten ist generell vergleichbar mit denen der GL-Glg. bei großer Diffusionskonstante D_L . Auch kann in obiger Approximations-Glg. ein anderes Verhalten der EC-KF bzgl. der Längenskalierung abgelesen werden; während bei RD-Systemen mit zusätzlicher globaler Kopplung die Diffusionskonstante \tilde{D}_L naturgemäß wie auch die globale Kopplung längenunabhängig ist

$$\begin{aligned} \text{GL-Glg.} \quad & D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \tilde{D}_L \frac{\partial^2 u}{\partial \tilde{x}^2}, \quad \tilde{x} \in [0, L] \\ \Leftrightarrow & D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \frac{\tilde{D}_L}{L^2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad x \in [0, 1], \quad x = \frac{\tilde{x}}{L}, \quad D_L = \frac{\tilde{D}_L}{L^2}, \end{aligned}$$

erhält man nach Rückskalierung von Gleichung 2.12 in den physikalischen Raum

$$\begin{aligned} \text{EC-Glg.} \quad & \kappa H_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \kappa H_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad , \quad x \in [0, 1] \\ \Leftrightarrow & \underbrace{\frac{\sigma H_g}{L}}_{D_g} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \underbrace{\sigma L H_L}_{\tilde{D}_L} \frac{\partial^2 u}{\partial \tilde{x}^2} \quad , \quad \tilde{x} \in [0, L] \end{aligned}$$

eine *längenabhängige* Diffusionskonstante \tilde{D}_L , was den Unterschied zur klassischen, lokalen Adsorbat-Diffusion in der Oberflächenchemie ($\tilde{D}_L = \text{const.}$), trotz des Approximations-Charakters obiger Gleichung, bereits stark verdeutlicht.

Ein weiterer Unterschied zu herkömmlichen RD-Systemen ist die bereits diskutierte, bei potentiostatischer Versuchsführung auftretende Verquickung von lokaler Dynamik und Kopplung, da κ ebenfalls in den Elektrolyt-Widerstand $\varrho_{ele} = 1/(\kappa h) = f_A/\kappa$ eingeht. Somit werden bei Variation der Leitfähigkeit bzw. Größe der Elektrode gleich drei Parameter verändert: die lokale Dynamik und die Kopplungsstärke (und dadurch in globaler Näherung sowohl D_L als auch D_g).

Um die Übergänge bei nichtlokaler Kopplung mit denen bei global/lokaler Kopplung zu vergleichen, können die analytischen Ergebnisse des Kap. 2.1 durch die Vorschrift $D_g = \kappa H_g$ umgeschrieben werden, wobei H_g keineswegs eindeutig festgelegt ist. Fordert man, daß die Approximations-Gleichung das gleiche Verhalten bzgl. der homogenen wie auch der ersten inhomogenen Mode wie die volle EC-KF zeigt, so gelangt man zur Abbildung

$$D_g = \kappa H_g \quad , \quad H_g = \frac{1}{g_A} \Leftrightarrow \frac{1}{f_A} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{g_A} := \int_0^1 H_0(x) \cos[2\pi x] dx \quad , \quad (2.13)$$

die in Kap. 2.4.2 mathematisch begründet wird. In dieser Näherung, bei der quasi über den Abfall der KF gemittelt wird, verschiebt sich nach Einsetzen der Vorschrift Glg. 2.13 in die Ausdrücke der GL-Gleichung während des Übergangs das effektive Potential in der Gleichung

$$\begin{aligned} \partial_t u &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_{eff}(t) \Leftrightarrow u}{\hat{\varrho}_{ele}} + \kappa H_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ E_{eff}(t) &:= \frac{g_A}{f_A} \left\{ E_0 \Leftrightarrow \left(\frac{f_A}{g_A} \Leftrightarrow 1 \right) \langle u \rangle (t) \right\} \quad , \quad \hat{\varrho}_{ele} = \frac{g_A}{\kappa} . \end{aligned}$$

Bei einem beschleunigten Aktiv-Übergang mit der vollen EC-KF zeigen sich generelle Übereinstimmungen mit dieser Näherung (s. Abb. 2.16 und Abb. 2.18, d). Wird ein Aktiv-Keim bei $x=0$ gezündet, beobachtet man ebenfalls das Hochschnellen dieser Phase; allerdings springt das Potential aufgrund der Nichtlokalität sehr viel höher als bei gemittelter, globaler Kopplung, da sich dieser Punkt beim Hochschnellen in der Nähe der beiden Interface-Bereiche befindet und vom passiven Bereich stärker zu passiven Werten gezogen wird.

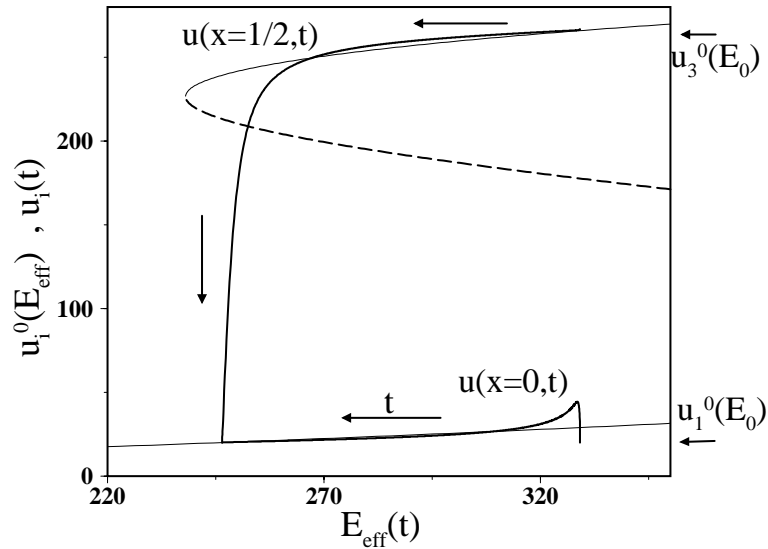


Abb. 2.16: Auftragung eines Aktiv-Übergangs bei $(E_0 = 370, \kappa^{-1} = 20)$; man vergleiche mit Abb. 2.4 und Abb. 2.8, die korrespondierende x - t -Simulation ist in Abb. 2.18, dargestellt. Der innere Ringradius ist hier und im folgenden immer auf $A = 0.9$ fixiert.

Im Laufe des schneller werdenden Übergangs fällt $u(0, t)$ unter den durch die globale Näherung gegebenen Wert (graphisch kaum zu sehen), da die entfernten, noch passiven Bereiche der AE aufgrund des Abfalls der KF diesen Punkt weniger beeinflussen. Deutliche Abweichungen erkennt man auch beim maximal entfernten Punkt $u(0.5, t)$; dieser wird vom aktiven, sich verbreiternden Keim schwächer als bei vergleichbarer globaler Kopplung beeinflusst und liegt somit bei passiven Potentialwerten. Befinden sich zum Ende des Übergangs beide Interface-Bereiche in der Nähe von $x = 0.5$, liegt das effektive Potential eigentlich jenseits der sn-Bifurkation, und eine Überlagerung von frontartiger und lokaler Relaxation setzt ein. Demnach kann von grober, aber keineswegs quantitativ genauer Übereinstimmung gesprochen werden, da die globale Näherung den Abfall der KF nicht berücksichtigt. Der essentielle Mechanismus der Frontbeschleunigung ist jedoch der gleiche, wie auch die Parameterabhängigkeiten aus dem Blickwinkel der GL-Gleichung verstanden werden können.

In Abb. 2.17 sind die im Kap. 2.1 diskutierten, analytisch berechneten Parametergebiete dargestellt, wobei die Verquickung von lokaler Dynamik und globaler Kopplung berücksichtigt wurde. Im Bereich der Kusppe tritt die dynamische Monostabilität auf; zusammen mit der hier großen Leitfähigkeit sind die Übergänge kaum als Fronten, sondern eher als raumzeitliche Relaxation zu charakterisieren (s. Abb. 2.18, a); bei Elektrolyt-Widerständen zwischen der homogenen Kusppe (C) und der inhomogenen Kusppe (C_{inh}) befindet sich der Mittelwert zu keinem Moment während des Übergangs im dynamisch-bistabilen Gebiet (man vergleiche mit Abb. 2.9, re). Bei Parameterpunkten in der Nähe der Equistabilität beobachtet man auch bei abfallender KF das Auftreten der Nukleations-Nullstelle; Frontübergänge mit Keimen in der Nähe des entsprechenden kritischen Mittelwertes u_{eq} verändern sich zuerst

kaum und beschleunigen erst, wenn sich der Mittelwert merklich von der instabilen Nullstelle entfernt hat (s. Abb. 2.18, b).

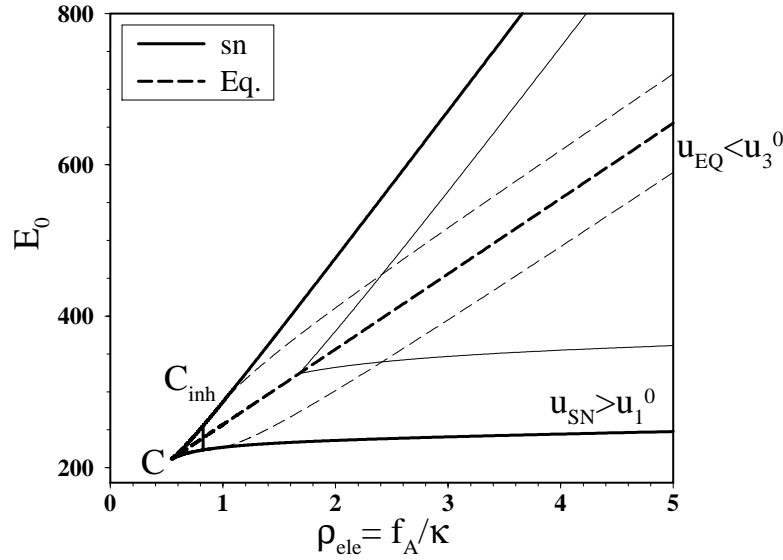


Abb. 2.17: Darstellung der Parametergebiete mit der Nukleationsproblematik (gestricheltes Band um die Equistabilitätslinie); unterhalb der dünnen Linie in sn-Nähe treten die un stetigen Übergänge auf. Die Ergebnisse sind für die GL-Gleichung mit $D_g = \kappa H_g$, $D_L \rightarrow 0$ exakt und für die EC-KF eher als Näherung zu betrachten.

Zündet man eine Front in der Nähe der sn-Bifurkation, beobachtet man vergleichbar zur GL-Gleichung ebenfalls eine scheinbar unendlich schnelle Front zum Ende des Übergangs (Abb. 2.18, f); die bei global/lokaler Kopplung im Limes $D_L/D_g \rightarrow 0$ zu beobachtende Unstetigkeit tritt wegen zu großer lokaler Kopplung bzw. Frontgeschwindigkeit aber nicht auf. Auch relaxieren die passiven Zustände aufgrund der abfallenden KF erst dann massiv, wenn sich die beiden Interface-Bereiche schon in der Nähe befinden. Wegen beider Effekte können die passiven Phasen nicht schnell genug relaxieren, um den Eindruck einer scheinbaren Unstetigkeit des Übergangs zu erzeugen. Folglich ähneln die EC-Übergänge in sn-Nähe denen der GL-Gleichung bei größerer Diffusionskonstante, und das analytisch berechnete Existenzgebiet dieses Effektes verliert in der EC seinen scharfen Begrenzungscharakter.

Abb. 2.18: x-t-Darstellung von Aktiv-Fronten beim 3D-Ring ($A = 0.9$, i. allg. $l_{nuk} = 0.05$); zur Einordnung der lokalen Parameter (E_0, ρ_{ele}) s. Abb. 2.17.

a): Übergang bei großem κ (in Kuspennähe); $E_0 = 228, \kappa^{-1} = 5, (\rightarrow \rho_{ele} \approx 0.92),$

$$T_{Max} = 30, l_{nuk} = 0.09.$$

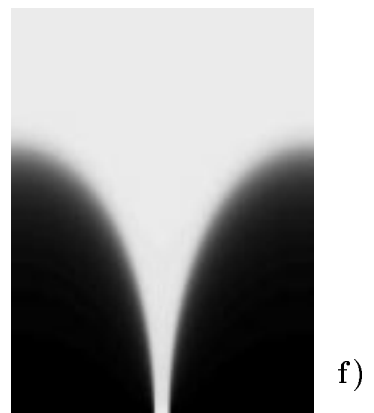
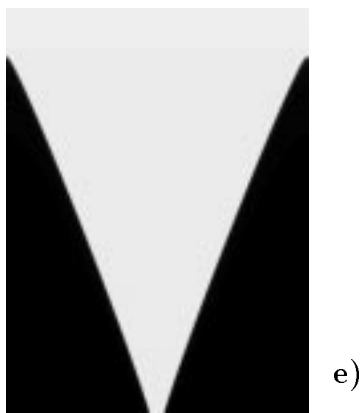
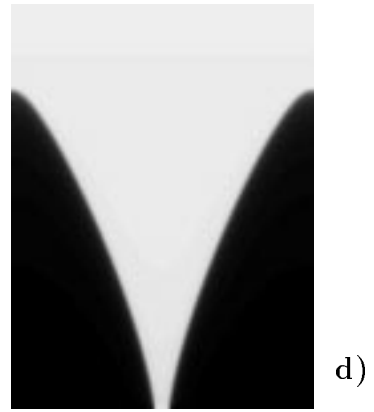
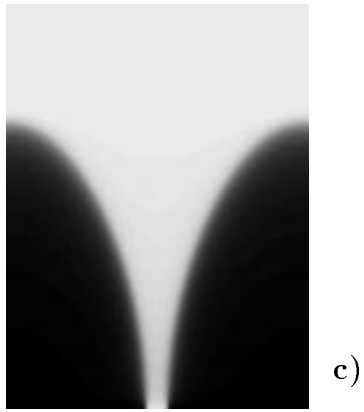
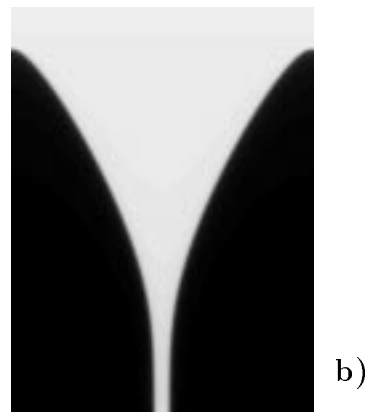
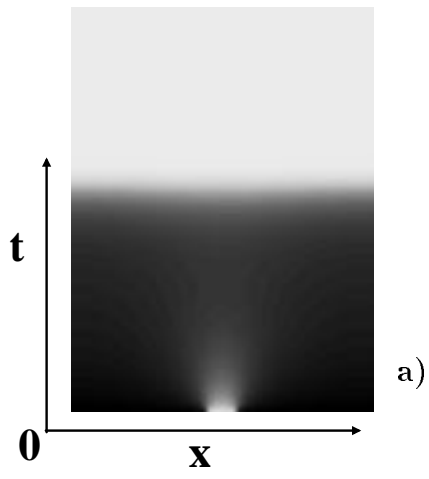
c): Übergang bei mittlerem κ ; $E_0 = 270, \kappa^{-1} = 10, (\rightarrow \rho_{ele} \approx 1.84), T_{Max} = 30.$

e): Übergang bei kleinem κ ; $E_0 = 700, \kappa^{-1} = 80, (\rightarrow \rho_{ele} \approx 14.84), T_{Max} = 300.$

b): Übergang in Equistabilitäts-Nähe; $E_0 = 429, \kappa^{-1} = 20, (\rightarrow \rho_{ele} \approx 3.71), T_{Max} = 210.$

d): Übergang bei intermediärem E_0 ; $E_0 = 370, \kappa^{-1} = 20, T_{Max} = 90.$

f): Übergang in sn-Nähe; $E_0 = 245, \kappa^{-1} = 20, T_{Max} = 12.$



Die mittlere Frontgeschwindigkeit bzw. das Inverse der Zeitdauer eines Übergangs hängt naturgemäß in monotoner Form von der lokalen Dynamik ab, wie Abb. 2.19 dokumentiert. Im Vergleich zu klassischen RD-Fronten manifestiert sich eine Nichtlokalität oder Globalität der KF in einer Verstärkung der lokalen Parameterabhängigkeit $c_0(E_0)$. Während RD-Fronten typischerweise in der Nähe der Equistabilität eine lineare Abhängigkeit $c_0 \sim (E_0 \Leftrightarrow E_{eq})$ besitzen, die in sn-Nähe dann leicht steiler wird, folgt aus der instabilen Nullstelle in Equistabilitäts-Nähe eine deutliche Reduktion der mittleren Frontgeschwindigkeit bzw. eine generelle Verhinderung des Übergangs. Bei Parameterwerten in sn-Nähe sind die Übergangszeiten durch die stetig oder un stetig auftretenden 'unendlichen' Frontgeschwindigkeiten indes deutlich kleiner, da sich die effektive Länge des Systems verkürzt, die von der Front überquert werden muß. Demnach dauern Übergänge bei positiv-nichtlokaler Kopplung in Equistabilitäts-Nähe länger und in sn-Nähe kürzer als bei vergleichbaren RD-Systemen.

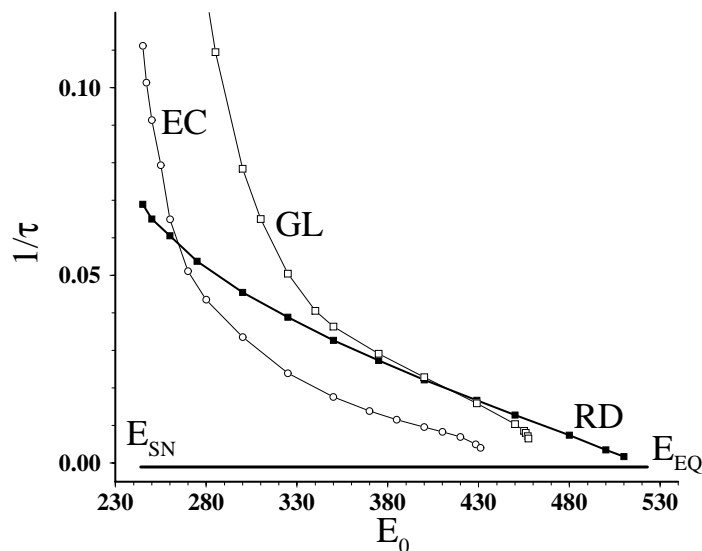


Abb. 2.19: Vergleich der Übergangszeiten zwischen EC-Übergängen (EC), normalen Diffusions-Fronten (RD) und Fronten mit zusätzlicher globaler Kopplung (GL) bei identischer lokaler Dynamik ($\kappa^{-1} = 20$). Die Diffusionskonstante wurde auf $D_L = 10^{-5}$ gesetzt und im Falle der GL-Kopplung durch ein $D_g = \kappa H_g$ ergänzt. Anfangsbedingung ist durchgehend ein aktiver Keim der Größe $l_{nuk} = 0.05$ bestehend aus dem jeweiligen aktiven Fixpunkt $u_1^0(E_0)$, der Rest wurde auf die passive Phase $u_3^0(E_0)$ gesetzt (Glg. 2.1). Die mittleren Geschwindigkeiten bei rein lokaler und global/lokaler Kopplung wurden aus graphischen Gründen um den Faktor 8 vergrößert; die GL-Kurve zeigt eine noch deutlichere Abnahme der Übergangszeit in sn-Nähe als die EC-Kurve. Der Übergang mit obiger Nukleationsgröße erfolgt oberhalb eines kritischen Potentialwertes nicht mehr, welcher durch die analytischen Berechnungen gut reproduziert wird. Die EC-Übergänge enden bei deutlich kleinerem E_0 , so daß die Mittelungs-Abbildung (Glg. 2.13) die Nukleationsproblematik bei EC-Übergängen quantitativ schlecht beschreibt.

Eine relevante Übereinstimmung zwischen den EC-Fronten und denen bei globaler Kopplung erhält man auch in der generellen Frage der Frontbeschleunigung. Nach den Ausführungen des Kap. 2.1 hängt die Frontbeschleunigung vom globalen Anteil der KF ab; bei den elektrochemischen Übergängen sollte nach Übertragung dieses Ergebnisses die Beschleunigung von D_g und somit vom Produkt κH_g abhängen. Die numerischen Untersuchungen bestätigen dies deutlich; wie die Abb. 2.18, a, c, d, e zeigen, nimmt die Beschleunigung der Front stetig mit kleinerem κ ab, so daß bei kleinem κ trotz unveränderter KF fast unbeschleunigte Front-Übergänge vorliegen (Abb. 2.18, e). Demnach bestimmt κ als Verhältnis von Leitfähigkeit zu Geometriegröße nicht nur die Zeitkonstante, sondern auch die Form des Übergangs. Die absolute Größe des Reaktionsstroms (a_0) beeinflusst die Beschleunigungsrate in ähnlicher Weise wie bei globaler Kopplung, was wiederum durch die triviale Skalierung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \underbrace{\Leftrightarrow a_0 f(u)}_{i_r} \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x, t) \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial(a_0 t)} = \Leftrightarrow f(u) \Leftrightarrow \frac{\kappa}{a_0} \Phi_z(x, t)$$

sofort klar wird. Demnach liegen bei konstanter Leitfähigkeit und Geometrie Systeme mit kleinerem Reaktionsstrom (wie z. B. elektrokatalytische Reaktionen) näher an der Kuspe und die Übergänge sind überdämpfter und beschleunigter, während bei Systemen mit größerem Reaktionsstrom (wie z. B. Metallaufösungen) die Übergänge frontartiger und weniger beschleunigt sind.

Somit hängt die Beschleunigung der elektrochemischen Fronten bei weit entfernter RE und GE von der zentralen Größe

$$\text{Beschleunigungsrate} \sim \frac{\kappa H_g}{a_0} = \frac{\sigma H_g(A)}{L a_0}; \quad A = \frac{L_{in}}{L}$$

ab, und man erhält beschleunigtere, überdämpfte Übergänge bei

- a) hoher Leitfähigkeit (σ groß)³,
- b) kleinen Ringen (L klein),
- c) dünnen Ringen ($A \rightarrow 1$, deshalb großes H_g)
- d) und kleinen Reaktionsströmen (a_0)

mit größeren kritischen Nukleationskeimen; diese Abhängigkeiten gelten naturgemäß auch für andere, noch zu diskutierende Geometrien wie z. B. die Streifenelektrode (s. Kap. 4.2).

³Diese Abhängigkeit wurde bereits bei experimentellen Messungen von G. Flätgen und K. Krischer [156] beobachtet und konnte ebenfalls bei theoretischen Untersuchungen des 2D-Elektrolyt-Modells [161] von N. Mazouz festgestellt werden.

2.3 Potentiostatische Modifikationen

Bislang wurden die Auswirkungen der Potentialkopplung auf die bistabile Musterbildung bei 'asymptotisch-potentiostatischer' Versuchsführung behandelt, d. h. die (als punktförmig angenommene) Referenz-Elektrode (RE) befand sich in großer Entfernung von der AE bzw. in der Nähe der GE.

Im folgenden wird die RE näher an der AE positioniert; das am Ort der RE (\vec{r}_{RE}) gemessene Potential Φ_{RE} hängt dann zum einen explizit von der genauen Positionierung der RE ab. Zum anderen entsteht dadurch generell eine Rückkopplung zwischen der Aufladung der DL $u(x, t)$, dem Potentialverlauf am Rand des Elektrolyten $\Phi_0(x, t)$ und dem Metall-Potential der AE $\Phi_m(t)$, da das gemessene Potential im Elektrolyten am Ort der RE Φ_{RE} , wie in Kap. 1.2 diskutiert, von der Potentialverteilung am Rand abhängt. Dieser Zusammenhang kann nun ebenfalls in integraler Weise beschrieben werden

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}, t) &= \int_{AE} G(\vec{r}, x') \Phi_0(x', t) dx' \\ \Rightarrow \Phi_{RE}(t) &:= \Phi(\vec{r}_{RE}, t) = \int_{AE} G(\vec{r}_{RE}, x') \Phi_0(x', t) dx', \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei sich die Positionierung der RE im Argument der Greenschen Funktion G wiederfindet. Bei dynamischen Prozessen in der DL verändert sich nach Glg. 2.14 auch das Potential der RE. Durch den Potentiostaten wird die Differenz zwischen Φ_m und Φ_{RE} fixiert

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

also wird als Konsequenz auch das Metall-Potential $\Phi_m(t)$ zeitabhängig, und im Ausdruck für die Migrationsstromdichte

$$i_{mig}(x, t) = \frac{\Phi_0(x, t)}{\varrho_{ele}} \Leftrightarrow \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) \left(\Phi_0(x', t) \Leftrightarrow \Phi_0(x, t) \right) dx', \quad \delta x = |x \Leftrightarrow x'| \quad (2.15)$$

tritt zusammen mit

$$\Phi_m(t) = u(x, t) + \Phi_0(x, t) \quad \Rightarrow \quad \Phi_0(x, t) = \Phi_m(t) \Leftrightarrow u(x, t) \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow i_{mig}(x, t) = \frac{\Phi_m(t) \Leftrightarrow u(x, t)}{\varrho_{ele}} + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) \left(u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t) \right) dx' \quad (2.17)$$

eine zeitabhängige Größe $\Phi_m(t)$ auf, die letztlich über Glg. 2.14 und Glg. 2.16 von der Doppelschichtaufladung $u(x, t)$ abhängt (wobei die Reaktionszeit des Potentiostaten als unendlich schnell angenommen wird).

Bei der Positionierung der RE im Elektrolyten kann eine generelle Fallunterscheidung gemacht werden. Im Gegensatz zu anderen Elektroden-Geometrien wie z. B. einer Scheibe, einem Streifen oder dem zweidimensionalen Elektrolyt-Modell kann beim 3D-Ring die RE *symmetrisch* plziert werden, indem man sie auf die Symmetrieachse ($r = 0$) im skalierten Abstand $z_{RE} = \beta$ setzt, d. h. $\vec{r}_{RE} = (0, 0, \beta)$. Bei einer so positionierten RE besitzen alle Punkte der AE den gleichen Abstand $\approx \sqrt{\beta^2 + A^2}$ zur RE, der allerdings nicht beliebig klein gewählt werden kann.

Der *streng potentiostatische* Grenzfall, bei dem der Potentialabfall der DL durch den Potentiostaten konstant gehalten werden soll, wird bei sehr geringem Abstand der RE erreicht, da hier mit der RE das Potential an der DL/Elektrolyt-Phasengrenze gemessen wird, d. h.

$$\Phi_{RE}(t) \approx \Phi_0, \quad \Phi_m = u + \Phi_0, \quad \Phi_m(t) \Leftrightarrow \Phi_{RE}(t) = E_0 \quad \Rightarrow u = E_0$$

und somit u fixiert ist. Ein derartig kleiner Abstand zwischen AE und RE kann aber nur bei einer asymmetrischen Positionierung der RE direkt neben bzw. oberhalb eines Teilstückes des Rings erreicht werden. Dieser allgemeine und kompliziertere Fall einer beliebigen, nicht-symmetrischen Anordnung wird in Kap. 2.6 diskutiert.

Bei *galvanostatischer* Versuchsführung wird das Potential der AE $\Phi_m(t)$ durch die Vorgabe eines konstant zu haltenden Gesamtstroms I_g geregelt:

$$I_g(t) = i_m F_{AE} = \int_{AE} i_{mig}(x, t) dF = const.$$

Aus dieser Bedingung folgt bei dynamischen Prozessen ebenfalls ein zeitabhängiges $\Phi_m(t)$. Die Position der RE ist in diesem Kontrollmodus irrelevant, da nur der einzuhaltende Gesamtstrom und nicht das gemessene Potential der RE bzw. der Meßort die Tätigkeit des Potentiostaten und damit $\Phi_m(t)$ bestimmt.

Häufig wird in Experimenten noch ein *externer Widerstand* R_g in den Stromkreis geschaltet, z. B. wenn der Elektrolyt-Widerstand zu klein ist, um dynamisch interessante Parameterbereiche zu erreichen. Der gesamte Potentialabfall im Stromkreis $V_0(t)$ teilt sich dann auf in den Abfall über den externen Widerstand und den Abfall über DL und Elektrolyt

$$V_0(t) = I_g(t) R_g + \Phi_m(t).$$

Ist die Differenz zwischen Gesamtabfall und Potential an der RE fixiert, so folgt

$$V_0(t) \Leftrightarrow \Phi_{RE}(t) = E_0 \quad \Rightarrow \quad \Phi_m(t) = E_0 + \Phi_{RE}(t) \Leftrightarrow I_g(t) R_g. \quad (2.18)$$

Bei allen oben diskutierten Kontroll-Eingriffen über den Potentiostaten gilt weiterhin der Integralzusammenhang Glg. 2.15, da sich an der Geometrie und somit an der Lösung der Laplace-Gleichung bzw. den Greenschen Funktionen G und H_0 nichts ändert; bei gegebenen $\Phi_0(x, t)$ bleibt die Potentialverteilung im Elektrolyten und deren Normalableitung am Rand Φ_z unabhängig vom Kontrollmodus erhalten. Der Potentiostat regelt lediglich das nun zeitabhängige Metall-Potential $\Phi_m(t)$, das je nach Kontrollmodus unterschiedlich von $\Phi_0(x, t)$ bzw. $u(x, t)$ abhängt. Somit muß die Dynamik-Gleichung um einen weiteren Ausdruck ergänzt werden, der diesen funktionalen Zusammenhang $\Phi_m(t) = F\{u(x, t)\}$ beschreibt. Diese Abhängigkeit wird im folgenden explizit für die verschiedenen Fälle beim dünnen Ring abgeleitet.

Wie bereits in Kap. 2.2 ausgeführt wurde, sind beim dünnen Ring die Mittelwerte von Φ_z und Φ_0 zueinander proportional, d. h. $\langle \Phi_z \rangle = \Leftrightarrow h \langle \Phi_0 \rangle$. Für den Gesamtstrom I_g ergibt sich dadurch

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

mit der physikalischen (nichtskalierten) Fläche des Rings

$$F_{AE} = \pi L^2 (1 \Leftrightarrow A^2) = \pi (L^2 \Leftrightarrow L_{in}^2).$$

Das Potential auf der Symmetrieachse im Elektrolyten hängt ebenfalls nur von $\langle \Phi_0(x) \rangle$ ab (s. Kap. 6.2.4), eine hier positionierte RE mißt das Potential (Glg. 6.33)

$$\begin{aligned} \Phi_{RE}(t) &:= \Phi(0, 0, \beta) = \int_{AE} G(\vec{r}_{RE}, x') \Phi_0(x', t) dx' \\ &= g_{RE}(\beta) \langle \Phi_0(x, t) \rangle, \quad g_{RE}(\beta) = h \left[\sqrt{1 + \beta^2} \Leftrightarrow \sqrt{A^2 + \beta^2} \right], \quad (2.19) \end{aligned}$$

da $G(\vec{r}_{RE}, x')$ durch eine positive (x' -unabhängige) Konstante gegeben ist

$$G[\vec{r}_{RE} = (0, 0, \beta), x'] = g_{RE}(\beta) > 0, \quad \lim_{\beta \rightarrow \infty} g_{RE}(\beta) \approx \frac{h(1 \Leftrightarrow A^2)}{2} \frac{1}{\beta} \rightarrow 0,$$

die sich bei großen Abständen erwartungsgemäß dem klassischen $1/r$ -Gesetz der Potentialtheorie entsprechend verhält und im bisher diskutierten 'asymptotischen' Grenzfall $\beta \rightarrow \infty$ verschwindet (dies gilt generell und somit auch bei nicht-symmetrischer Positionierung).

Im allgemeinen Fall einer nahen, symmetrischen RE und mit einem externen Widerstand erhält man nach Einsetzen in Glg. 2.18

$$\begin{aligned}\Phi_m(t) &= E_0 + \Phi_{RE}(t) \Leftrightarrow I_g(t) R_g = E_0 + g_{RE}(\beta) \langle \Phi_0 \rangle \Leftrightarrow R_g \kappa h F_{AE} \langle \Phi_0 \rangle \\ &= E_0 + \langle \Phi_0 \rangle (t) \left(g_{RE}(\beta) \Leftrightarrow R_g \kappa h F_{AE} \right),\end{aligned}$$

und zusammen mit Glg. 2.16

$$\begin{aligned}\Phi_m(t) &= u(x, t) + \Phi_0(x, t) \Rightarrow \Phi_m(t) = \langle u \rangle (t) + \langle \Phi_0 \rangle (t) \\ &\Rightarrow \langle \Phi_0 \rangle (t) = \Phi_m(t) \Leftrightarrow \langle u \rangle (t)\end{aligned}$$

folgt dann das Metall-Potential als Funktion der dynamischen Variable $u(x, t)$

$$\begin{aligned}\Phi_m &= E_0 + \left(\Phi_m \Leftrightarrow \langle u \rangle \right) \left(g_{RE}(\beta) \Leftrightarrow R_g \kappa h F_{AE} \right) \\ \Rightarrow \Phi_m(t) &= \frac{E_0 \Leftrightarrow \langle u \rangle (t) \left(g_{RE}(\beta) \Leftrightarrow R_g \kappa h F_{AE} \right)}{1 \Leftrightarrow g_{RE}(\beta) + R_g \kappa h F_{AE}},\end{aligned}$$

welches zusammen mit Glg. 2.17

$$\partial_t u = \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h (\Phi_m(t) \Leftrightarrow u) + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'$$

komplett die raumzeitliche Aufladung der DL $u(x, t)$ beschreibt.

Der potentiostatische Faktor B

Der Ausdruck für das durch den Potentiostaten eingestellte Potential kann auch direkt in die Dynamik-Gleichung geschrieben werden, nützlich ist dabei die Einführung des zeitlich-konstanten 'potentiostatischen Faktors' B

$$B := \frac{R_g \kappa h F_{AE} \Leftrightarrow g_{RE}(\beta)}{h} = R_g \kappa F_{AE} \Leftrightarrow \left[\sqrt{1 + \beta^2} \Leftrightarrow \sqrt{A^2 + \beta^2} \right],$$

der alle Eingriffe des Potentiostaten beschreibt. Der Faktor variiert zwischen $B = \infty$ bei unendlichem externem Widerstand ($R_g \rightarrow \infty$) und dem Minimum B_{min} , welches bei $\beta = 0$ und $R_g = 0$ angenommen wird (hier befindet sich die RE auf der Ebene der AE und des Isolators); d. h. $B \in [B_{min}, \infty]$, $B_{min} = \Leftrightarrow 1 + A < 0$.

Je dünner der Ring ist, desto negativer ist das Minimum; bei $B = 0$ liegt der bisher behandelte asymptotische Fall vor ($\beta \rightarrow \infty$ und $R_g = 0$). Die Abb. 2.20 zeigt die Abhängigkeit des Faktors von β und R_g ; während R_g B linear erhöht, sinkt der Faktor bei Abnahme des Abstandes der RE. Je nach Größe des externen Widerstandes liegt B unterhalb eines kritischen Abstandes β bei negativen Werten.

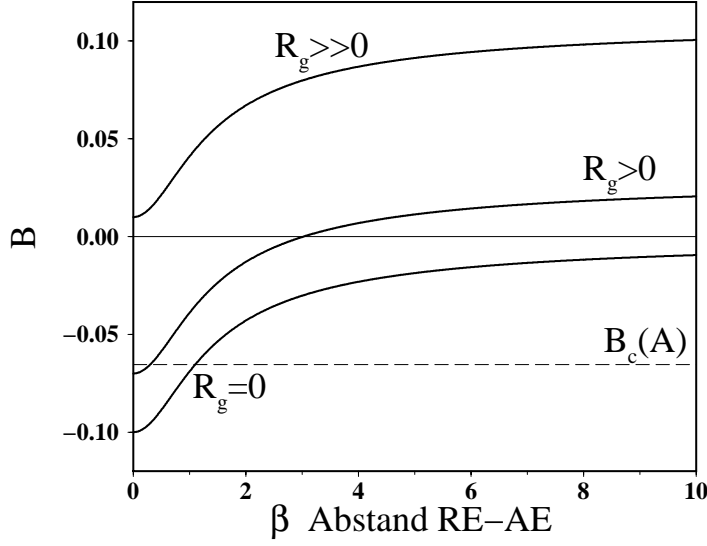


Abb. 2.20: Funktionale Abhängigkeiten des Faktors B vom externen Widerstand R_g und Abstand β der symmetrischen RE zur AE- und Isolator-Ebene (Ring-Breite $A = 0.9$).

Mit Hilfe von B folgt dann für die Dynamik-Gleichung

$$\begin{aligned}
\Phi_m(t) &= \frac{E_0 + h B \langle u \rangle}{1 + h B}, \quad f_A = \frac{1}{h} \\
\Rightarrow \partial_t u &= \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h \left(\frac{E_0 + \langle u \rangle h B}{1 + h B} \Leftrightarrow u \right) + \text{Koppl.} \\
&= \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h \frac{E_0 \Leftrightarrow u + h B (\langle u \rangle \Leftrightarrow u)}{1 + h B} + \text{Koppl.} \\
&= \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{f_A + B} + \kappa \frac{B}{f_A (f_A + B)} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \text{Koppl.} \quad .
\end{aligned}$$

Die potentiostatische Tätigkeit manifestiert sich somit in zwei unterschiedlichen Aspekten. Zum einen verschiebt sich der auch für die homogenen Zustände u_i^0 relevante Gesamtwiderstand in der Gleichung

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u^0] + \kappa \frac{E_0 \Leftrightarrow u^0}{f_A + B} = \Leftrightarrow i_r[u^0] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u^0}{\varrho_{tot}}, \quad \varrho_{tot} := \frac{f_A + B}{\kappa} = \varrho_{ele} + \frac{B}{\kappa}$$

je nach Größe und Vorzeichen von B zu größeren bzw. kleineren Werten, d. h. die lokale Dynamik wird durch Variation von B verändert. Zum anderen entsteht ein zusätzlicher, *globaler* Kopplungsterm, der auch in die KF geschrieben werden kann

$$\begin{aligned}
\partial_t u &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 \underbrace{\left(H_0(\delta x) + \frac{B}{f_A (f_A + B)} \right)}_{=: H_B(|x-x'|)} (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\
H_B(\delta x) &= H_0(\delta x) + \frac{B}{f_A (f_A + B)} = H_0(\delta x) + \frac{h^2 B}{1 + h B}. \quad (2.20)
\end{aligned}$$

Da der durch den Potentiostaten entstehende globale Beitrag zur KF

$$D_{g,Pot} = \kappa \frac{B}{f_A (f_A + B)}$$

sich in monotoner Weise bei Erhöhung von B ebenfalls vergrößert, führt ein externer Widerstand ($B > 0$) zu einer *positiven* Verschiebung des globalen Offsets in der Kopplungsfunktion wie auch im Gesamtwiderstand (was hiermit mathematisch exakt bewiesen ist, s. auch Kap. 3.2); während eine Verringerung des Abstandes der RE mit einer Verschiebung des effektiven Widerstandes der lokalen Dynamik zu kleineren Werten verbunden ist. Gleichzeitig sinkt der Offset der Kopplungsfunktion, d. h. eine nahe RE bewirkt eine *negative* Verschiebung des globalen Anteils der KF ($B < 0$). Sowohl die Modifizierung der lokalen Dynamik wie auch der KF können nicht voneinander getrennt auftreten. Da der externe Widerstand und die RE nur über eine Größe ($\Phi_m(t)$) auf die Dynamik-Gleichung der Doppelschichtaufladung gemeinsam einwirken und gleichzeitig bei dieser Geometrie der Gesamtstrom I_g wie auch $\Phi_{RE}(t)$ nur vom Mittelwert $\langle u \rangle(t)$ abhängen, können beide Mechanismen mit einem einzigen Parameter (B) beschrieben werden. Bei komplizierteren Geometrien kann ein derartig zusammenfassender Parameter nicht gefunden werden.

Bei einer derartigen Zusammenfassung beider Kopplungs-Mechanismen in einer KF ist nochmals zu betonen, daß die Musterbildung in der Elektrochemie zwar von der gesamten Kopplungsfunktion $H_B(\delta x)$ abhängt, die beiden Terme in Glg. 2.20 aber deutlich unterschiedlicher Herkunft sind: $H_0(\delta x)$ entsteht durch die Potentialkopplung im Elektrolyten, deren Nichtlokalität in letzter Konsequenz auf der Fernwirkung ($1/r$ -Abhängigkeit) von Ladungen und daraus resultierenden Feldern in der Elektrostatik beruht; der B -abhängige, globale Term wird durch einen experimentellen Kontrollmodus bedingt, der die effektive Gesamtkopplungsfunktion in Abhängigkeit von B global nach oben anhebt ($B > 0$) bzw. absenkt ($B < 0$).

Bevor die veränderte Frontdynamik bei $B \neq 0$ diskutiert wird, soll noch auf die mathematisch kompakteste Formulierung der Dynamik-Gleichung eingegangen werden, die später bei analytischen Berechnungen verwendet wird. Definiert man

$$\begin{aligned} H_{gal}(\delta x) &:= H_0(\delta x) + \frac{1}{f_A} = H_0(\delta x) + h & (2.21) \\ \Rightarrow H_0(\delta x) &= H_0(\delta x) + \frac{1}{f_A} \Leftrightarrow \frac{1}{f_A} = H_{gal}(\delta x) \Leftrightarrow \frac{1}{f_A}, \end{aligned}$$

so folgt für die Dynamik-Gleichung

$$\begin{aligned} \partial_t u &= \Leftrightarrow_{i_r}[u] + \kappa \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{f_A + B} + \kappa \frac{B}{f_A (f_A + B)} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \\ &+ \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \kappa \left\{ \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{f_A + B} + \frac{B}{f_A (f_A + B)} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) \right. \\
&\quad \left. \Leftrightarrow \frac{1}{f_A} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) \right\} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\
\Rightarrow \partial_t u &= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow \langle u \rangle}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx',
\end{aligned}$$

wobei $H_{gal}(\delta x)$ sich von $H_0(\delta x)$ nur durch den geometrieabhängigen, konstanten Term h unterscheidet und somit wie $H_0(\delta x)$ ausschließlich von der Geometrie bzw. hier nur von der skalierten Breite des Rings abhängt.

Der Kontroll-Eingriff

In dieser Formulierung kann auch ein weiterer Kontroll-Eingriff leicht diskutiert werden. Bei expliziter Kontrolle ('simple proportional feedback', [54]) wird z. B. versucht, einen instabilen Fixpunkt des Systems u^0 zu stabilisieren, indem man einen experimentell zugänglichen Parameter wie Φ_m dynamisch rückkoppelt

$$\Phi_m(t) = E_0 \Leftrightarrow \mu (\langle u \rangle \Leftrightarrow u^0) \quad \text{mit} \quad 0 = \Leftrightarrow \dot{i}_r[u^0] + \kappa \frac{E_0 \Leftrightarrow u^0}{f_A}.$$

Gelingt die Kontrolle, verschwindet der Zusatzterm. Durch den Parametershift

$$E^{neu} = \frac{E_0 + \mu u^0}{1 + \mu}, \quad B = \Leftrightarrow f_A \frac{\mu}{1 + \mu}, \quad \varrho_{tot} = \frac{f_A + B}{\kappa}$$

kann die Dynamik-Glg.

$$\begin{aligned}
\partial_t u &= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \kappa \frac{\Phi_m(t) \Leftrightarrow u}{f_A} + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\
&= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \kappa \frac{\Phi_m(t) \Leftrightarrow \langle u \rangle}{f_A} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\
&= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \kappa \frac{E^{neu} \Leftrightarrow \langle u \rangle}{f_A + B} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\
&= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \frac{E^{neu} \Leftrightarrow \langle u \rangle}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'
\end{aligned}$$

ebenfalls auf die obige Form mit negativem B (bei $\mu > 0$) gebracht werden. Folglich können alle Ergebnisse der allgemeinen Gleichung auch für diese Kontrollmethode bei entsprechender Transformation der Parameter verwendet werden.

2.3.1 Externer Widerstand und galvanostatische Versuchsführung

Durch die potentiostatische Tätigkeit wird der globale Anteil der Kopplungsfunktion verändert und die lokale Dynamik modifiziert. Die daraus folgenden Konsequenzen für die bistabilen Fronten können aus der Perspektive der Global-Lokal-Gleichung einfach verstanden werden, da sich die gesamte globale Kopplungskonstante nun aus der Summe der Potential-Kopplung und des potentiostatisch-bedingten Terms ergibt

$$D_g \approx \kappa \left(H_g + \frac{B}{f_A (f_A + B)} \right).$$

Da der Fall $B > 0$ lediglich auf eine Erhöhung der positiven Kopplung D_g hinausführt (s. Abb. 2.21), verstärken sich alle bereits bei $B = 0$ diskutierten Effekte der Frontbeschleunigung⁴, der Nukleationsverhinderung sowie des Verlassens der dynamischen Bistabilität; es treten hier keine essentiell neuartigen Effekte auf, bzw. die Veränderungen in der Frontdynamik sind bei der allgemeinen Global-Lokal-Gleichung mit beliebigem $D_g > 0$ bereits diskutiert worden. Durch die Verstärkung des globalen Anteils in der Kopplungsfunktion wird diese besser als im potentiostatischen Fall durch die Global-Lokal-Gleichung approximiert; die Unschärfe in H_g bzw. das Vernachlässigen des monotonen Abfalls fallen weniger ins Gewicht. Folglich sollen nur einzelne Aspekte der Musterbildung bei $B > 0$ diskutiert werden.

Modifikation durch einen externen Widerstand

Bewegt man die RE weit weg ($\beta \rightarrow \infty$), kann die Rückkopplung durch die RE vernachlässigt werden ($g_{RE} \rightarrow 0$), und die potentiostatische Rückkopplung bzw. der Faktor B reduziert sich auf $B = R_g \kappa F_{AE} > 0$. Definiert man analog zum Elektrolyt-Widerstand

$$\varrho_{ele} = \frac{f_A}{\kappa} \quad \text{als externen Widerstand} \quad \varrho_g := R_g F_{AE}, \quad B = \varrho_g \kappa,$$

so führt dies auf die Formulierung

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow_r(u) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u(x)}{\underbrace{\varrho_{ele} + \varrho_g}_{\varrho_{tot}}} + \kappa \int_0^1 H_B(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx',$$

d. h. der Gesamtwiderstand ergibt sich aus der einfachen Summe von Elektrolyt-Widerstand und oben definiertem spezifischen externen Widerstand ϱ_g , der durch

⁴Zeitgleich von N. Mazouz durchgeführte, numerische Untersuchungen im 2D-Modell mit externem Widerstand führten bei dieser Frage letztlich zum gleichen Ergebnis.

das Produkt von R_g und der (nichtskalierten) Fläche der Arbeitselektrode gegeben ist. Wird diese Fläche beispielsweise verdoppelt, erhält man bei kleinem Elektrolyt-Widerstand ($\varrho_g \gg \varrho_{ele}$) durch Halbierung von R_g wieder die gleiche lokale Dynamik; diese einfache Beziehung ist auch im Experiment beobachtet worden [184].

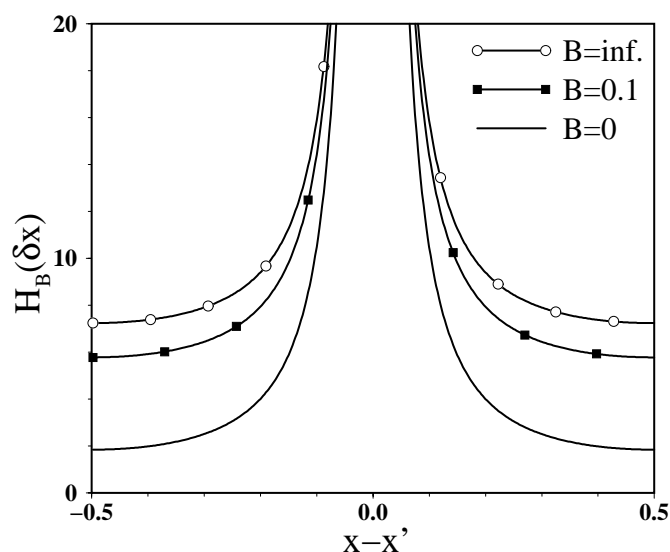


Abb. 2.21: EC-KF bei positivem B , die sich stärker zwischen $B = 0$ und $B = 0.1$ als zwischen $B = 0.1$ und $B = \infty$ zu positiveren Werten verschiebt; bei $B = \infty$ liegt die galvanostatische KF vor.

Der globale Zusatzterm

$$D_{g,Pot} = \kappa \frac{B}{f_A (f_A + B)} = \frac{\kappa^2 \varrho_g}{f_A (f_A + \kappa \varrho_g)} = \frac{\varrho_g}{\varrho_{ele} \varrho_{tot}}$$

hängt generell über B vom Produkt aus Leitfähigkeit und externem Widerstand ab und zeigt bei kleinem Wert dieses Produktes ($\kappa \varrho_g$) im Gegensatz zum Potentialanteil ($\sim \kappa H_g$) eine quadratische Leitfähigkeits-Abhängigkeit (s. Abb. 2.22, li)

$$\kappa \varrho_g \ll f_A \quad \Rightarrow \quad D_{g,Pot} \approx \frac{\kappa^2 \varrho_g}{f_A^2}$$

und einen linearen Anstieg bzgl. ϱ_g . Bei großem Verhältnis von externem Widerstand zu Elektrolyt-Widerstand hängt indes die globale Kopplung nur schwach von ϱ_g ab

$$\kappa \varrho_g \gg f_A \quad \Rightarrow \quad D_{g,Pot} \approx \frac{\kappa}{f_A} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_g},$$

so daß eine weitere Erhöhung von ϱ_g keinen nennenswerten Unterschied mehr in der Kopplung bewirkt (s. Abb. 2.22, re); in diesem Limes zeigt sich dann ein linearer Leitfähigkeits-Zusammenhang.

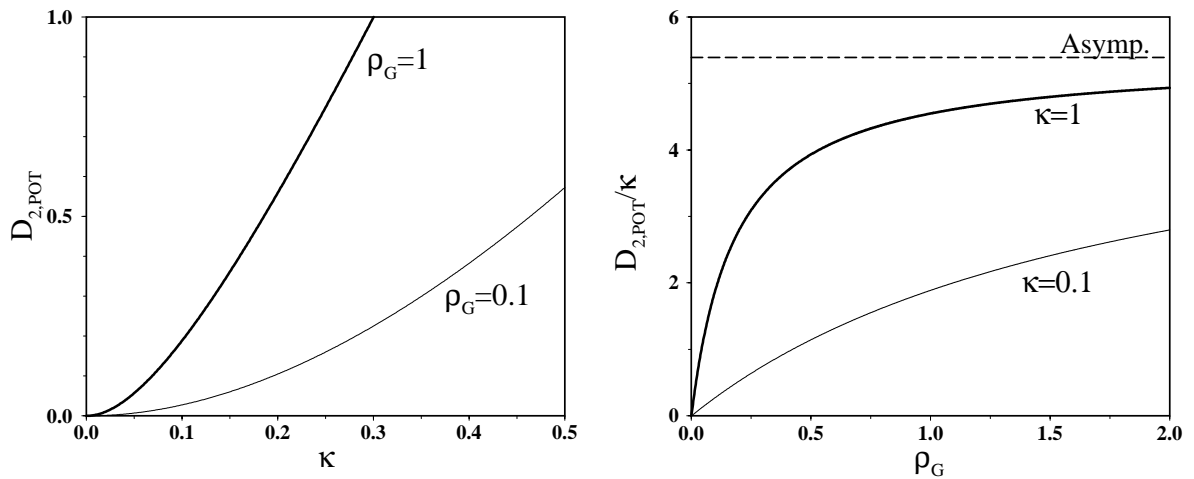


Abb. 2.22: Abhängigkeit des potentiostatisch bedingten globalen Kopplungsanteils als Funktion der Leitfähigkeit bei fixiertem ϱ_g (links) und als Funktion des externen Widerstandes bei fixiertem κ (rechts); die im Limes $\varrho_g \rightarrow \infty$ erreichte Asymptote ist gestrichelt eingezeichnet.

Häufig werden externe Widerstände eingesetzt, wenn der Elektrolyt-Widerstand zu klein ist, um in den bistabilen (bzw. oszillatorischen) Bereich der Dynamik zu gelangen

$$\varrho_{ele} = \frac{f_A}{\kappa} = \frac{f_A L}{\sigma} < \varrho_{cusp} \quad \text{aber} \quad \varrho_{tot} = \varrho_{ele} + \varrho_g > \varrho_{cusp},$$

der nach Glg. 1.17 bei Elektroden-Reaktionen mit kleinem Reaktionsstrom, wie auch kleiner relativer negativer Ableitung

$$\varrho_{cusp} = \frac{1}{\lambda_{wp}} = \Leftrightarrow \frac{1}{a_0 \left. \frac{\partial i_r}{\partial u} \right|_{u_{wp}}} > 0$$

bei großen Werten liegt. Für die Untersuchung von inhomogenen dynamischen Prozessen auf der AE ist die Verwendung eines externen Widerstandes allerdings kontraproduktiv, da sich beide Widerstände in der lokalen Dynamik zwar addieren (und somit in dieser Hinsicht nicht zu unterscheiden sind), aber auf die räumliche Kopplung in genau entgegengesetzter Weise einwirken; während ϱ_{ele} umgekehrt proportional zur Kopplungsstärke κ ist und somit ein großer Elektrolyt-Widerstand eine kleine räumliche Kopplung zur Folge hat, werden Potentialinhomogenitäten durch den externen Widerstand stärker abgebaut. Dies gilt insbesondere für Reaktionen mit kleinem Reaktionsstrom, da hier die Dynamik sowieso schon stark überdämpft ist.

Sollen trotzdem bei derartigen Reaktionen (wie z. B. die Oxidation von Ameisensäure) Potentialinhomogenitäten studiert werden, bietet sich eine Vergrößerung der Elektroden-Oberfläche (F_{AE}) an. Damit werden zwei Probleme gleichzeitig gelöst: zum einen vergrößert sich der Elektrolyt-Widerstand ($\varrho_{ele} \sim f_A L$), was die Verwendung eines externen Widerstandes (und die damit verbundene Erhöhung der

Kopplung) unnötig macht. Zum anderen führt eine Vergrößerung von L auf eine kleinere Kopplungsstärke ($\kappa \sim 1/L$), was ebenfalls die Überdämpfung reduziert; dieser Weg wird mittlerweile auch experimentell mit optimistisch stimmenden Vorergebnissen von P. Strasser/FHI [183] besprochen.

Soll indes das Auftreten von Potentialinhomogenitäten unterbunden werden, bietet sich naturgemäß die Verwendung eines externen Widerstandes an; allerdings ist, wie oben ausgeführt, die homogenisierende Wirkung bei einer Erhöhung von ϱ_g begrenzt, da die globale Kopplung bei großem externen Widerstand essentiell nur noch von der Leitfähigkeit abhängt und somit nur durch Vergrößerung dieses Parameters zu steigern ist. Die positive Verschiebung der Kopplung durch einen externen Widerstand ist mittlerweile auch in mehreren Experimenten beobachtet worden, auf die im Verlauf dieser Abhandlung eingegangen wird, so daß hier von einer zweifelsfreien Bestätigung obiger mathematischer Resultate gesprochen werden kann.

Galvanostatische Versuchsführung

Bei der galvanostatischen Versuchsführung fixiert der Potentiostat den Gesamtstrom $\int i_{mig}(x, t) dF = I_g = const.$, indem das Potential der AE entsprechend eingestellt wird

$$\Phi_m(t) = \varrho_{ele} i_m + \langle u \rangle(t) \quad , \quad i_m := \frac{I_g}{F_{AE}} ,$$

welches nach Einsetzen in die Migrationsstromdichte

$$i_{mig}(x, t) = \frac{\Phi_m(t) \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}} + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'$$

auf einen konstanten, mittleren Migrationsstrom führt

$$\begin{aligned} i_{mig}(x, t) &= \frac{1}{\varrho_{ele}} \left((\varrho_{ele} i_m + \langle u \rangle) \Leftrightarrow u \right) + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ &= i_m + \kappa h \left(\langle u \rangle(t) \Leftrightarrow u \right) + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ \Rightarrow \quad \langle i_{mig}(x, t) \rangle &= i_m . \end{aligned}$$

Schreibt man den globalen Kopplungsterm ins Kopplungsintegral, so wird die Dynamik der Doppelschicht bei galvanostatischer Versuchsführung ('VF') dann durch

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow i_r[u] + i_m + \kappa \int_0^1 (H_0(\delta x) + h) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx'$$

beschrieben, wobei die hier auftretende Kopplungsfunktion (s. Abb. 2.21)

$$H_{gal}(\delta x) = H_0(\delta x) + h = H_0(\delta x) + \frac{1}{f_A}$$

bereits in Glg. 2.21 definiert worden ist und sich von der Potential-KF $H_0(\delta x)$ durch den *positiven* Offset h unterscheidet. Diese Konstante ergibt sich auch im Limes $B \rightarrow \infty$ bzw. $\varrho_g \rightarrow \infty$ als Asymptote eines externen Widerstandes

$$D_{g,Pot} = \kappa \frac{B}{f_A(f_A + B)}, \quad \lim_{B \rightarrow \infty} D_{g,Pot} = \frac{\kappa}{f_A} = \kappa h.$$

Folglich unterscheidet sich der globale Zusatzterm der Kopplung bei galvanostatischer VF nicht nennenswert von der Kopplung bei großem externen Widerstand, bzw. diese geht im Limes $\varrho_g \rightarrow \infty$ stetig in die galvanostatische VF über. Die Stetigkeit dieses Übergangs kann verdeutlicht werden, indem man bei potentiostatischer VF das Potential E_0 entsprechend mitführt:

$$\begin{aligned} \text{sei } E_0 &= I_g R_g = (i_m F_{AE}) \left(\frac{\varrho_g}{F_{AE}} \right) = i_m \varrho_g \\ \Rightarrow \partial_t u &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{i_m \varrho_g \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele} + \varrho_g} + \kappa \int_0^1 H_B(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ \varrho_g \rightarrow \infty : \Rightarrow \partial_t u &\approx \Leftrightarrow i_r[u] + i_m \Leftrightarrow \frac{u}{\varrho_g} + \\ &+ \kappa \int_0^1 \left(H_{gal}(\delta x) \Leftrightarrow \frac{1}{\kappa \varrho_g} \right) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'. \end{aligned}$$

Insofern unterscheiden sich beide Fälle nur durch einen kleinen, im Limes verschwindenden Term $\sim 1/\varrho_g$, sowohl in der lokalen Dynamik wie auch in der KF. Aus der Stetigkeit des Übergangs läßt sich die generelle Aussage ableiten, daß sich auch das noch zu diskutierende raumzeitliche Verhalten bei galvanostatischer VF keineswegs qualitativ von der bei potentiostatischer VF unterscheidet bzw. sich die Musterbildung ebenfalls stetig im Übergang verhält. Um eine quantitative Parameterabschätzung zur Nähe zum galvanostatischen Grenzfall zu erhalten, können die Parameterbedingungen berechnet werden, bei denen sich die potentiostatisch-globale Kopplung um weniger als 10 Prozent von der galvanostatischen KF unterscheidet,

$$\begin{aligned} \text{d. h. } D_{g,Pot} = \kappa \frac{B}{f_A(f_A + B)} &> \frac{9}{10} D_{g,gal} = \frac{9}{10} \frac{\kappa}{f_A} \\ \Leftrightarrow B > 9 f_A &\Leftrightarrow \kappa \varrho_g > 9 f_A \Leftrightarrow \sigma R_g F_{AE} > 9 f_A L. \end{aligned}$$

Hier erkennt man, daß der Unterschied zur galvanostatischen KF nicht nur bei großem Produkt von $(R_g F_{AE})$, sondern bei hinreichend großer Leitfähigkeit zu vernachlässigen ist.

Der einzige wesentliche Unterschied bei galvanostatischer Versuchsführung besteht in der Entkopplung von lokaler Dynamik und räumlicher Kopplung, da z. B. die homogenen Zustände u^0 durch $i_r[u_0] = i_m$ gegeben sind und somit im Gegensatz zur potentiostatischen VF nicht mehr vom Elektrolyt-Widerstand und damit von Leitfähigkeit und AE-Größe (κ), sowie Breite (f_A) abhängen. Das Bistabilitätsgebiet der homogenen Lösungen wird deshalb geometrie-unabhängig und liegt bei Migrationsstromwerten zwischen dem Maximum und Minimum des Reaktionsstroms; in dieser Hinsicht gleichen sich elektrochemische Systeme mit galvanostatischer VF und klassische RD-Systeme.

Durch diese Entkopplung im galvanostatischen Kontrollmodus kann in bequemerer Weise die Rolle der Kopplung theoretisch und experimentell untersucht werden. Die Leitfähigkeit und Geometrie äußern sich ausschließlich in der räumlichen Kopplung des Systems; die Kopplung bzw. deren genäherter globaler Anteil $D_g \approx \kappa (H_g + h)$ hängt in linearer Weise vom Verhältnis der Leitfähigkeit zur Größe der AE ab. Ist diese sehr klein ($L \rightarrow 0$), so divergiert die Kopplungsstärke des Systems ($\kappa, D_g \rightarrow \infty$), was wiederum jegliche Inhomogenität verhindert, während bei kleiner Leitfähigkeit oder großer Ausdehnung der AE die Kopplung insgesamt und damit verbunden die globale Kopplung im System abnimmt.

Galvanostatische Fronten

Bei den Frontübergängen äußert sich der Kontrollmodus primär in der Erhöhung des globalen Kopplungsanteils in der KF; dies impliziert, daß die Fronten denen bei global/lokaler Kopplung etwas ähnlicher sind, da der monotone Abfall des Potential-Kopplungsanteils weniger ins Gewicht fällt. Folglich macht eine Übertragung der analytischen Ergebnisse in der GL-Gleichung hier in quantitativer Hinsicht mehr Sinn; allerdings bestimmt κ in der entsprechenden Approximations-Gleichung

$$\partial_t u(x, t) \approx \Leftrightarrow i_r[u] + i_m + \kappa (H_g + h) (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \kappa H_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.22)$$

weiterhin sowohl die Größe der globalen, wie auch der lokalen, keineswegs beliebig kleinen Kopplungskonstante H_L . Die analytischen Berechnungen zur GL-Glg. können für die galvanostatische Approximations-Glg. 2.22 durch die Vorschrift

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r[u] + i_m + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_{eff}(t) \Leftrightarrow u}{\hat{q}_{ele}} + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ E_{eff}(t) &:= \frac{i_m}{D_g} + \langle u \rangle (t), \quad \hat{q}_{ele} = \frac{1}{D_g} \end{aligned}$$

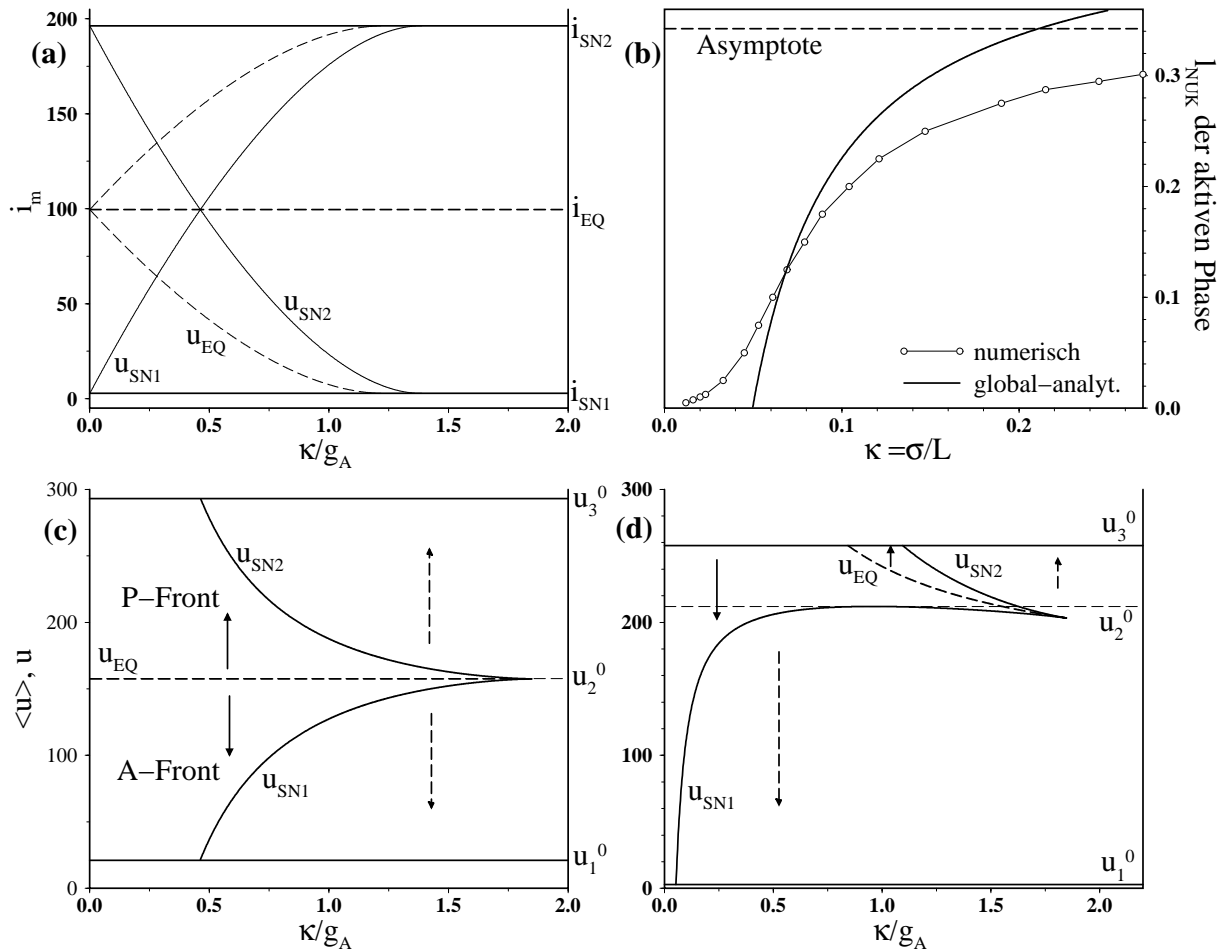


Abb. 2.23: Ergebnisse zu Fronten bei galvanostatischer VF:

a) Darstellung der Parametergebiete $(i_m, \kappa/g_A)$, bei denen in globaler Näherung u_{sn}, u_{eq} oder beide zwischen den homogenen Fixpunkten liegen. Fixiert man z. B. $i_m = 15$ und variiert k , liegen bei $0 < \kappa/g_A < 0.05$ beschleunigte Übergänge vor, bei größeren Werten von κ wird das dynamische Bistabilitätsgebiet während des Übergangs verlassen, wie auch in Abb. d zu erkennen ist, und unendliche Frontgeschwindigkeiten treten auf. Bei $\kappa/g_A = 0.84$ liegt die u_{eq} -Linie bei $i_m = 15$; demnach relaxieren nun zu kleine Nukleationskeime wieder zurück. Volle Pfeile deuten frontartige, gestrichelte Pfeile unstetige Übergänge im dynamisch monostabilen Bereich an.

c) Darstellung der dynamischen Bistabilitätsgebiete zusammen mit den Fixpunkten u_i^0 bei Equistabilität $i_m = i_{eq} (\approx 100)$; die globale Kopplung zerstört generell die bei RD-Systemen auftretenden stationären Frontlösungen mit $c_0(E_{eq}) = 0$.

d) Analoge Darstellung für $i_m = 15$, x-t-Darstellungen in Abb. 2.24.

b) Stetiger Anstieg der kritischen Nukleationskeime bei Erhöhung von κ zusammen mit der analytischen Kurve bei lokaler Dynamik näher an der Equistabilität ($i_m = 50$).

wiederverwendet werden, und zusammen mit

$$D_g = \kappa (H_g + h) \quad , \quad H_g = \frac{1}{g_A} \Leftrightarrow \frac{1}{f_A} \quad \Rightarrow \quad D_g = \frac{\kappa}{g_A}$$

$$\Rightarrow \quad E_{eff}(t) = i_m \frac{g_A}{\kappa} + \langle u \rangle (t) \quad , \quad \hat{q}_{ele} = \frac{g_A}{\kappa}$$

folgen die in Abb. 2.23, a dargestellten Parameter-Gebiete, in denen aus globaler Sicht die unstetigen Frontübergänge mit unendlicher Geschwindigkeit und die instabilen Nullstellen während der Übergänge auftreten.

Bei einer mit Abb. 2.6 zu vergleichenden numerischen Untersuchung der kritischen Nukleationsgröße wird die Größenordnung von der analytisch-globalen Abschätzung richtig reproduziert (s. Abb. 2.23, b), allerdings zeigen die kritischen Keimgrößen bei nichtlokaler KF einen stetigen Anstieg und nicht die Unstetigkeit wie bei beliebig kleiner lokaler Kopplung, welches durch die gleichzeitige Modifikation von D_g und D_L bei Variation von κ zusammen mit dem endlichen Wert von H_L zu verstehen ist.

Fixiert man die Migrationsstromdichte in Nähe der sn-Bifurkation und erhöht κ , verstärkt sich die Frontbeschleunigung (s. Abb. 2.24, a, b, c), bis es zur Verhinderung des Übergangs durch die instabile Nullstelle kommt. Erwartungsgemäß zeigen sich stärkere Ähnlichkeiten zu den Fronten bei global/lokaler Kopplung; insbesondere gilt dies für den Effekt der unendlichen Frontgeschwindigkeit, der sich hier in fast unstetiger Manier durch eine scheinbar plötzlich und massiv auftretende Beschleunigung manifestiert. Eine weitere Erhöhung der Kopplungsstärke führt dann zu einem früheren Eintreten dieses Effektes (d. h. bei noch passiverem Mittelwert, s. Abb. 2.24, d), wie auch in Abb. 2.23, d abgelesen werden kann.

Abb. 2.24: x-t-Darstellung von galvanostatischen Frontübergängen bei $i_m = 15$ ($l_{nuk} = 0.05 \rightarrow \langle u \rangle(0) \approx 245$, $A = 0.9 \rightarrow g_A = 0.122$), zu vergleichen mit Abb. 2.23, d.

a): $\kappa = 0.005 \rightarrow \kappa/g_A \approx 0.04$, $T_{Max} = 150$.

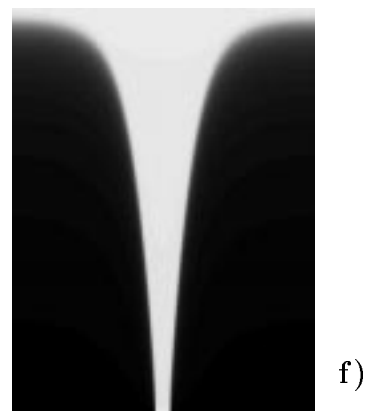
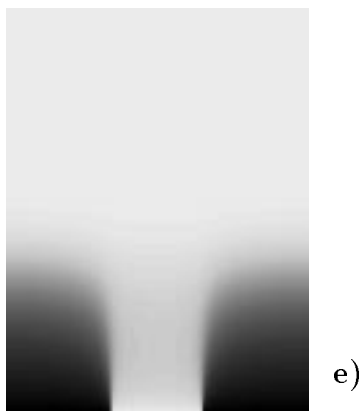
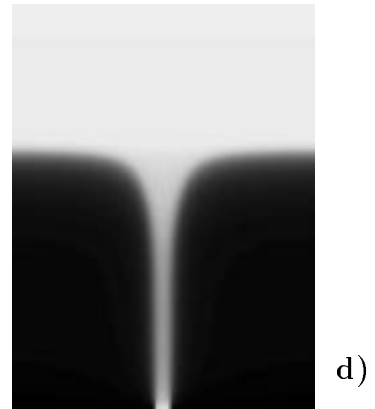
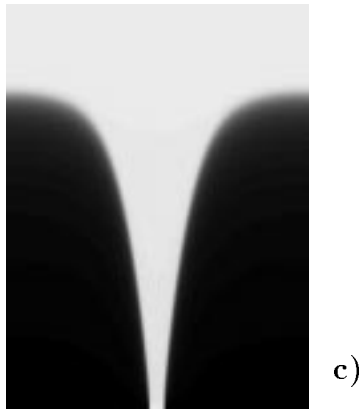
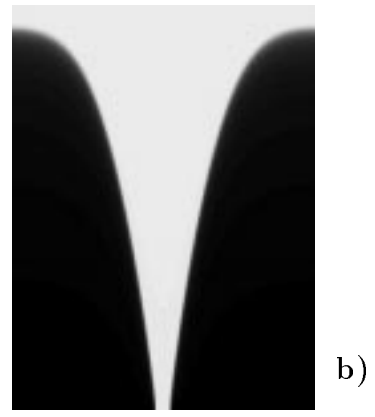
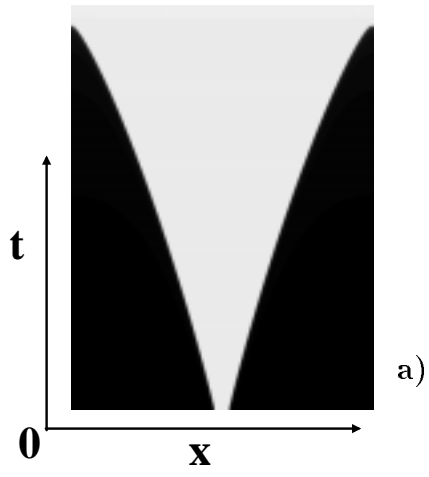
b): $\kappa = 0.015 \rightarrow \kappa/g_A \approx 0.123$, $T_{Max} = 50$.

c): $\kappa = 0.030 \rightarrow \kappa/g_A \approx 0.245$, $T_{Max} = 24$.

d): $\kappa = 0.100 \rightarrow \kappa/g_A \approx 0.82$, $T_{Max} = 24$.

e): $\kappa = 0.200$, $l_{nuk} = 0.3$, $T_{Max} = 4$.

f): $A = 0.95 \rightarrow g_A = 0.072$, $\kappa = 0.0178 \rightarrow \kappa/g_A \approx 0.245$, $T_{Max} = 24$.



Die Entkopplung von lokaler Dynamik und Kopplung ermöglicht auch eine sinnvolle Untersuchung der Übergangszeiten bei nichtlokaler KF. Wählt man einen sehr großen Nukleationskeim, so kann die Nukleationsproblematik umgangen werden, und man erhält im Gegensatz zu kleineren Keimen einen monotonen Anstieg der mittleren Geschwindigkeit bzw. von $1/\tau$ (s. Abb. 2.25, a).

Während bei kleinem κ der Übergang stark frontartig mit nur schwacher Beschleunigung verläuft (s. Abb. 2.24, a), liegt im Limes $\kappa \rightarrow \infty$ der kopplungsdominante Fall vor, bei dem in zunehmendem Maße zuerst die Inhomogenität abgebaut wird und der Übergang dann homogen erfolgt (s. Abb. 2.24, e); d. h. die lokale Dynamik, charakterisiert durch den Faktor a_0 , bestimmt dann primär bzw. im formalen Limes ausschließlich die Zeitkonstante des Übergangs. Bei endlichem Verhältnis von κ/a_0 liegt eine Überlagerung von räumlicher Kopplung ($\sim \kappa$) und lokaler Dynamik ($\sim a_0$) in der Gleichung

$$\begin{aligned}\partial_t u(x, t) &= a_0 (\Leftrightarrow i_r[u] + i_m) + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ &= a_0 f_{lok}(u) + \kappa \text{ K.F.}\end{aligned}$$

vor, deren Superposition man in einer simplen, qualitativen Abschätzung formulieren

$$\tau = \tau_{Kop} + \tau_{Lok} \quad , \quad \tau_{Kop} \sim \frac{1}{\kappa} = \frac{\alpha_{kop}}{\kappa} \quad , \quad \tau_{Lok} \sim \frac{1}{a_0} = \frac{\alpha_{lok}}{a_0} \quad (2.23)$$

kann, welches auf den Ausdruck $1/\tau = 1/(\frac{\alpha_K}{\kappa} + \frac{\alpha_L}{a_0})$ führt, der sowohl den Fall sehr kleiner Kopplungsstärken

$$\frac{\kappa}{a_0} \rightarrow 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\kappa} \rightarrow \infty \quad \tau \sim \frac{1}{\kappa} \quad , \quad \frac{1}{\tau} = \frac{\kappa}{\alpha_K} \Leftrightarrow \frac{\alpha_L}{\alpha_K^2} \frac{\kappa^2}{a_0}$$

wie auch den entgegengesetzten Fall der kopplungsdominanten Übergänge bei großen Kopplungsstärken bzw. bei langsamer lokaler Dynamik

$$\frac{\kappa}{a_0} \rightarrow \infty \quad \text{bzw.} \quad a_0 \rightarrow 0 \quad \tau \sim \frac{1}{a_0} \quad , \quad \frac{1}{\tau} = \frac{a_0}{\alpha_L} \Leftrightarrow \frac{\alpha_K}{\alpha_L^2} \frac{a_0^2}{\kappa}$$

qualitativ recht gut beschreibt (s. Abb. 2.25 c, d). Während das Verhalten im zweiten Fall nicht sonderlich überrascht, tritt ein interessanter Unterschied zwischen global/lokaler und nichtlokaler KF im Limes $\kappa/a_0 \rightarrow 0$ auf. Während sich bei global/lokaler Kopplung in diesem Grenzfall mit kaum beschleunigten Fronten asymptotisch die spezielle Wurzel-Abhängigkeit $c \sim \sqrt{\kappa a_0}$ der Diffusionskopplung zeigt (s. Kap. 2.1), folgt aus der zu beobachtenden linearen Abhängigkeit $c \sim \kappa$ bei nichtlokaler Kopplung ein anderes asymptotisches Verhalten bzgl. der kinetischen Konstante a_0 , was auch aus den gleichen Daten ohne weitere numerische Untersuchungen durch eine simple Skalierung gewonnen werden kann.

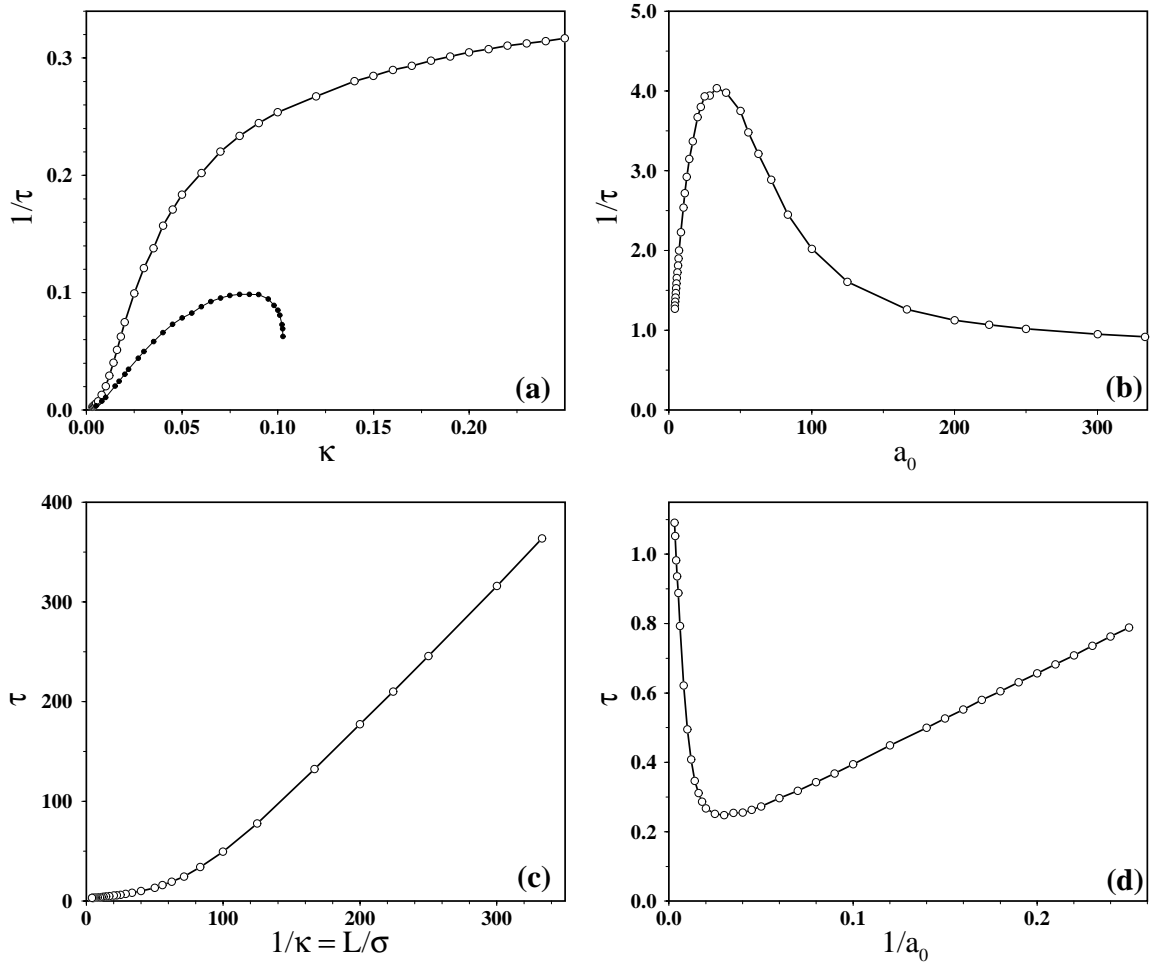


Abb. 2.25: Mittlere Geschwindigkeiten $1/\tau$ bzw. Übergangszeiten τ bei $i_m = 15$:

a): $1/\tau$ bei zwei Keimgrößen ($l_{nuk} = 0.05$ und $l_{nuk} = 0.30$, $a_0 = 1$) als Funktion von κ .

b): $1/\tau$ des größeren Keims als Funktion von a_0 , $\kappa = 1$.

c): Lineare Zunahme von τ als Funktion der inversen Kopplungsstärke im kaum beschleunigten Limes $\kappa/a_0 \rightarrow 0$.

d): Lineare Zunahme von τ als Funktion der inversen kinetischen Konstante im koppelungsdominanten Limes $\kappa/a_0 \rightarrow \infty$.

Ist die Zeitdauer eines Prozesses in der Gleichung

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow i_r[u] + i_m + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'$$

durch $\tau(\kappa)$ gegeben, so liegt die Zeitdauer des identischen Prozesses in der Gleichung

$$\partial_t u(x, t) = a_0 (\Leftrightarrow i_r[u(x, t)] + i_m) + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'$$

$$\text{bei } \tau(a_0) = \frac{1}{a_0} \tau \left(\kappa = \frac{1}{a_0} \right).$$

Somit erhält man in erster Ordnung im Limes $a_0 \rightarrow \infty$ eine Unabhängigkeit der Übergangszeit von der kinetischen Konstante

$$a_0 \rightarrow \infty : \quad \tau \sim \kappa^{-1} = \frac{L}{\sigma} \quad \Rightarrow \quad \tau \sim a_0$$

in Übereinstimmung sowohl mit den in Abb. 2.25 b dargestellten Daten wie auch mit der Superpositionsabschätzung, bei der ebenfalls ein inverser Abfall auf einen dann von a_0 unabhängigen Wert vorausgesagt wird. Ansonsten ergibt sich bei kleinerem a_0 ein ähnliches Verhalten wie bei der global/lokaler KF (man vergleiche mit Abb. 2.12); ausgehend von den stark gedämpften Übergängen im kopplungsdominaten Regime ($a_0 \rightarrow 0 \Leftrightarrow \kappa \rightarrow \infty$) mit einer Übergangszeit, die essentiell nur von a_0 abhängt, beobachtet man die Maximums Ausbildung mit starker Beschleunigung der Fronten, die bei schnellerer lokaler Dynamik abnimmt, was sich in der Abnahme der mittleren Geschwindigkeit manifestiert.

Der primäre Unterschied liegt dann im Ausbleiben des Minimums; hier setzt sich im Gegensatz zur GL-Gleichung im numerisch untersuchbaren Parametergebiet kein analoger Diffusions-Anteil der KF mit einer wurzelartig wieder ansteigenden Geschwindigkeit durch; im Limes sehr schneller lokaler Dynamik hängt der Übergang trotz fast RD-artiger Fronten nicht mehr von a_0 , sondern nur von der Kopplungsstärke ab, die hier als geschwindigkeitsbestimmender Schritt auftritt. Auch stimmt der Näherungsausdruck für die Diffusionskonstante $D_L = \kappa H_L = \sigma H_L / L$ im diesem Limes $a_0 / \kappa = a_0 L / \sigma \rightarrow \infty$ nicht; da die Übergangszeiten $\tau = \alpha_K / \kappa = \alpha_K L / \sigma$ linear mit der Länge des Systems zunehmen, hängt hier die mittlere Frontgeschwindigkeit $\langle c \rangle = \tau / L = \sigma / \alpha_K$ nur von der Leitfähigkeit, nicht aber von der Länge L ab. Dieses abweichende Grenzverhalten zeigt sich auch bei anderen Parametern der lokalen Dynamik und tritt ebenfalls in numerischen Untersuchungen bei potentiostatischer VF auf und ist somit als generelle Eigenschaft der nichtlokalen KF anzusehen.

Als letzten Aspekt wird nun auf den bisher etwas vernachlässigten Geometrie-Parameter der Ringbreite und deren Auswirkung auf die EC-Übergänge eingegangen; in dieser Fragestellung unterscheiden sich EC-Systeme deutlich von RD-Systemen, da dort die Breite unterhalb einer kritischen Größe keine Auswirkungen auf die azimutale Musterbildung hat.

Wie in Kap. 2.2 ausgeführt wurde, vergrößert sich aufgrund der Divergenz der Migrationsstromdichte die generelle Höhe der KF bei kleineren Ringbreiten. Allerdings wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, daß die Potential-KF in einer Raumdimension eine wesentliche Singularität im Limes $\delta x \rightarrow 0$ besitzt $\lim_{\delta x \rightarrow 0} H_0(\delta x) = 1/(\pi \delta x^2)$ und somit die Wechselwirkung zwischen Punkten mit beliebig kleinem Abstand nicht von geometrischen Parametern abhängt. Diese Geometrie-Unabhängigkeit spielt zwar keine wirklich essentielle Rolle, da sich

die DL-Aufladung stetig verhält und somit zwischen beliebig nahen Punkten per Definition kaum Potentialunterschiede bestehen, bewirkt aber, daß bei dünneren Ringen die Kopplung zwischen weit entfernten Punkten etwas stärker steigt als zwischen Punkten mit kleinerem Abstand.

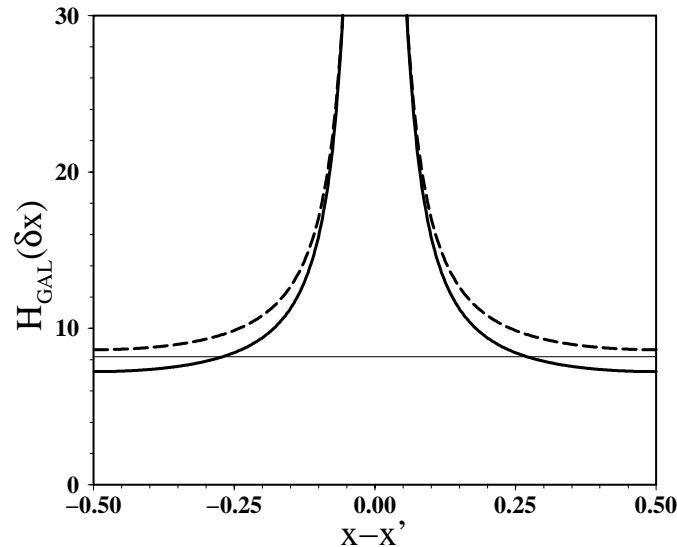


Abb. 2.26: Galvanostatische KF für $A = 0.9$ (dick) und beim halb so dicken Ring ($A = 0.95$, dick gestrichelt), die um den Faktor 0.693 verkleinert wurde und dann mit der ersten KF im lokalen Bereich übereinstimmt, bei größeren Abständen aber bei leicht größeren Werten liegt. Werden die Kopplungsfunktionen für große Abstände deckungsgleich gemacht, liegt die KF des dünneren Rings für kleine Abstände dann bei etwas kleineren Werten. Ebenfalls eingezeichnet ist die globale Abschätzung $1/g_A$ für $A = 0.9$ (dünn).

Aus dem Blickwinkel der Approximations-Glg. 2.22 steigt sowohl H_g wie auch H_L ; allerdings nimmt das Verhältnis H_L/H_g ab, und die KF wird somit leicht globaler; dieser Befund gilt auch für die galvanostatische KF (s. Abb. 2.26). Da nach globaler Theorie die Frontdynamik nur durch das Verhältnis von κ und g_A bestimmt wird, sollten sich Übergänge gleichen, bei denen dieses Verhältnis konstant ist

$$\frac{\kappa_1}{g_{A1}} = \frac{\kappa_2}{g_{A2}} \quad \Leftrightarrow \quad \kappa_1 = \kappa_2 \frac{g_{A1}}{g_{A2}},$$

d. h. wählt man einen dünneren Ring und verkleinert κ im obigen Sinne, so sagt die globale Abschätzung identische Übergänge voraus. Wie in Abb. 2.24, e zu sehen, verläßt die raumzeitliche Dynamik eines Ringes mit $A = 0.95$ und entsprechend kleinerem κ bei ungefähr der gleichen Breite bzw. Mittelwert den dynamisch-bistabilen Bereich wie beim dickeren Ring mit größerem κ (s. Abb. 2.24, c). Allerdings wird beim dünneren Ring aufgrund oben diskutierter Verschiebung des Verhältnisses von H_g/H_L der kritische Mittelwert erst nach etwas längerer Zeit erreicht, da sich die entsprechende Verkleinerung von κ auf den globalen Anteil bezieht und der lokale Kopplungsanteil κH_L dadurch etwas kleiner ist.

2.4 Auswirkungen einer nahen Referenzelektrode

Der kritische Instabilitätsabstand

Reduziert man den externen Widerstand und bewegt die RE auf der Symmetrieachse auf die AE zu, so sinkt der potentiostatische Faktor

$$B = \varrho_g \kappa \Leftrightarrow \frac{g_{RE}(\beta)}{h}$$

unterhalb eines kritischen Abstandes $\beta < \beta_0(\varrho_g)$ unter Null und kompensiert dadurch teilweise die durch die Potentialkopplung entstehende positiv-globale Kopplung des Systems ($\approx \kappa H_g$), d. h. die gesamte globale Kopplung

$$D_g \approx \kappa \left(H_g + \frac{B}{f_A(f_A + B)} \right) = \kappa \left(H_g + \frac{h^2}{1 + hB} \right)$$

liegt bei $B < 0$ bei kleineren Werten als im asymptotisch-potentiostatischen Fall $B=0$; damit reduzieren sich alle bisher diskutierten Auswirkungen positiv-globaler Kopplung auf die Frontausbreitung. Verringert man den externen Widerstand und/oder reduziert den Abstand zwischen AE und RE weiter, so wird in der globalen Approximation die effektive globale Kopplung D_g bei Unterschreiten eines kritischen Abstandes $\beta < \beta_c$ *negativ*, weil nun die potentiostatische, negative Verschiebung die positiv-globale Potentialkopplung überkompensiert

$$D_g \approx \kappa \left(H_g + \frac{B}{f_A(f_A + B)} \right) < 0 \quad \Leftrightarrow \quad B < B_c := \Leftrightarrow \frac{H_g f_A^2}{1 + H_g f_A} < 0 .$$

Da in Experimenten die Position der RE meist schwieriger zu variieren ist als die Größe eines externen Widerstandes, bietet sich zur Untersuchung aller potentiostatischen Effekte ein fixierter, kleiner Abstand der RE zur AE an; damit können durch Variation von R_g bzw. ϱ_g alle Werte von B erreicht werden und die raumzeitliche Musterbildung läßt sich bei unterschiedlicher globaler Kopplung untersuchen. Positioniert man beispielsweise die RE bei $\beta = 0$ (d. h. diese befindet sich auf der Ebene der AE), ist die globale Kopplung negativ bzw. positiv

$$\text{mit } \beta = 0 \quad \Rightarrow \quad B = \varrho_g \kappa \Leftrightarrow \frac{g_{RE}(0)}{h} = \varrho_g \kappa \Leftrightarrow (1 \Leftrightarrow A) \quad (\text{s. Glg. 2.19})$$

$$\text{bei } B < B_c \quad \Leftrightarrow \quad \varrho_g < \frac{B_c + (1 \Leftrightarrow A)}{\kappa} \quad (\Leftrightarrow D_g < 0)$$

$$0 > B > B_c \quad \Leftrightarrow \quad \frac{(1 \Leftrightarrow A)}{\kappa} > \varrho_g > \frac{B_c + (1 \Leftrightarrow A)}{\kappa} \quad (\Leftrightarrow \kappa H_g > D_g > 0)$$

$$B > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \varrho_g > \frac{(1 \Leftrightarrow A)}{\kappa} \quad (\Leftrightarrow D_g > \kappa H_g),$$

wobei bei größerer Leitfähigkeit ein kleinerer, externer Widerstand benötigt wird, um in den Bereich positiv-globaler Kopplung zu gelangen. Verwendet man nun explizit für beliebiges β

$$\varrho_{tot} = \frac{f_A + B(\beta)}{\kappa}, \quad D_g \approx \kappa \left(H_g + \frac{B}{f_A(f_A + B)} \right)$$

zusammen mit der noch zu erläuternden Näherung (s. Kap. 2.4.2)

$$H_g \approx \frac{1}{g_A} \Leftrightarrow \frac{1}{f_A} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow D_g &= \kappa \left(\frac{1}{g_A} \Leftrightarrow \frac{1}{f_A} + \frac{B}{f_A(f_A + B)} \right) = \kappa \left(\frac{B + f_A \Leftrightarrow g_A}{g_A(f_A + B)} \right) \\ &= \kappa \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A(f_A + B)} = \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A \varrho_{tot}}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

so wird die effektive globale Kopplung negativ, wenn

$$B < B_c, \quad B_c = B_c(A) := g_A \Leftrightarrow f_A < 0,$$

wobei B_c ausschließlich von der skalierten Breite des Rings $1 \Leftrightarrow A$ bzw. A abhängt. Für den zu unterschreitenden, kritischen Abstand der RE auf der Symmetrieachse, bei dem die positiv-globale Potentialkopplung kompensiert wird, folgt

$$\begin{aligned} D_g < 0 \Leftrightarrow B_c(A) > B &= \Leftrightarrow \frac{g_{RE}(\beta)}{h} = \Leftrightarrow \left[\sqrt{1 + \beta^2} \Leftrightarrow \sqrt{A^2 + \beta^2} \right] \quad (2.26) \\ \Leftrightarrow \beta < \beta_c(A) &:= \sqrt{\frac{1 \Leftrightarrow 2A^2 + A^4 \Leftrightarrow 2B_c(A)^2 \Leftrightarrow 2A^2 B_c(A)^2 + B_c(A)^4}{4B_c(A)^2}}. \end{aligned}$$

Der so berechnete kritische Abstand $\beta_c(A)$ hängt nur schwach von der skalierten Breite des Rings ab und liegt bei $\beta_c \approx 1$ (s. Abb. 2.27, li); somit liegt bei kleinerem Abstand der RE bei Experimenten ohne externen Widerstand, unabhängig von sonstigen Parametern wie κ , E_0 oder der speziellen Form des Reaktionsstroms, bei $\beta \leq 1$ immer eine Kopplung mit negativ-globalem Anteil vor (s. Abb. 2.29).

Wird indes ein externer Widerstand verwendet, so muß in Glg. 2.26 $B_c(A)$ durch $(B_c(A) \Leftrightarrow \kappa \varrho_g)$ ersetzt werden, was zu einer Erniedrigung von β_c führt und gleichzeitig eine κ -Abhängigkeit des kritischen Abstandes bewirkt (d. h. $\beta_c = \beta_c(A, \kappa \varrho_g)$). Ab einer kritischen Größe des Produktes $\kappa \varrho_g$ sinkt β_c unter Null (s. Abb. 2.27, re); dann kann auf der Symmetrie-Geraden keine Position der RE gefunden werden, bei der die Bedingung $B < B_c$ erfüllt wird.

Quantitativ formuliert, wird mit einem externen Widerstand der Bereich negativ-globaler Kopplung erreicht bzw. verlassen bei

$$\beta_c(A, \kappa \varrho_g) = \sqrt{\frac{[1 + A^2 \Leftrightarrow (B_c(A) \Leftrightarrow \kappa \varrho_g)^2]^2 \Leftrightarrow 4 A^2}{4 (B_c(A) \Leftrightarrow \kappa \varrho_g)^2}};$$

im Bereich $\beta_c(A, \kappa \varrho_g) < \beta < \beta_0(A, \kappa \varrho_g)$

$$\beta_0(A, \kappa \varrho_g) = \sqrt{\frac{[1 + A^2 \Leftrightarrow \kappa^2 \varrho_g^2]^2 \Leftrightarrow 4 A^2}{4 \kappa^2 \varrho_g^2}} \Leftrightarrow B = 0$$

liegt eine geringere positiv-globale Kopplung als im asymptotischen Fall ($B = 0$) vor (s. Abb. 2.27, re).

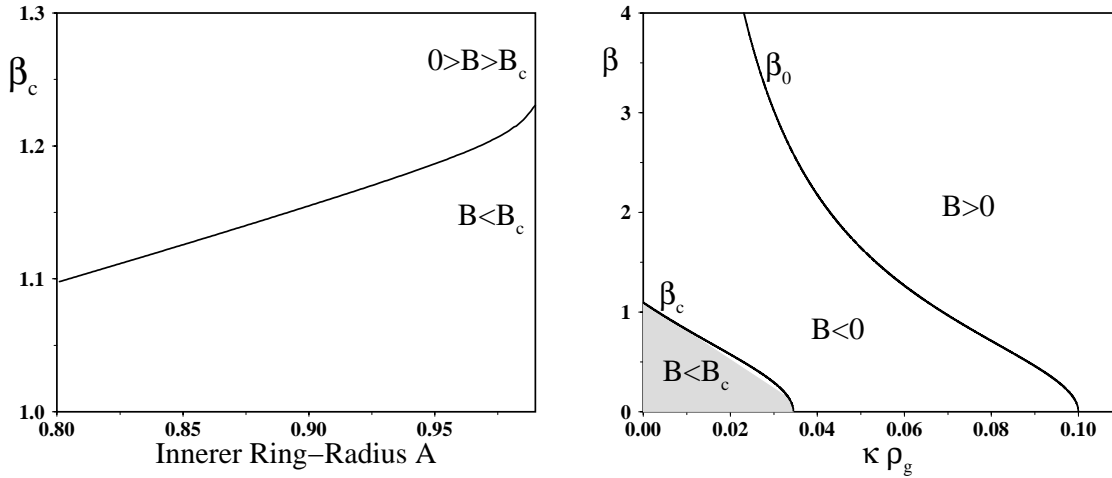


Abb. 2.27: Abhängigkeit des kritischen Abstandes β_c einer symmetrischen RE von der Ringbreite $1 \Leftrightarrow A$, bei dessen Unterschreitung der globale Anteil der gesamten KF negativ wird ($\varrho_g = 0$, links). Die rechte Abb. stellt die Gebiete mit negativ-globaler Kopplung ($B < B_c$), abgeschwächter positiv-globaler ($B < 0$) und verstärkter globaler Kopplung ($B > 0$) im Parameterraum $(\beta, \kappa \varrho_g)$ mit $A = 0.9$ dar; $\beta_0(\kappa \varrho_g)$ nähert sich bei kleinem Argument dem Verlauf $\beta_0 \sim 1/(\kappa \varrho_g)$. Soll im Experiment durch Variation von ϱ_g der gesamte Bereich zwischen $B < B_c$ und $B > 0$ untersucht werden, muß $\beta < \beta_c(0) = \beta_c$ gelten.

Der für die Lage der homogen-stationären Fixpunkte relevante Gesamt-Widerstand

$$\begin{aligned} \varrho_{tot} &: = \frac{f_A + B}{\kappa} = \frac{f_A}{\kappa} + \frac{B}{\kappa} = \varrho_{ele} + \varrho_g \Leftrightarrow \frac{1}{h \kappa} g_{RE}(\beta) \\ &= \varrho_{ele} + \varrho_g \Leftrightarrow \varrho_{ele} g_{RE}(\beta) = \varrho_{ele} (1 \Leftrightarrow g_{RE}) + \varrho_g \end{aligned}$$

sinkt ebenfalls bei kleineren Abständen von β (s. Abb. 2.28), da aufgrund des größeren $g_{RE}(\beta)$ (s. Glg. 2.26) der effektive Elektrolyt-Widerstand $\varrho_{ele} (1 \Leftrightarrow g_{RE})$ reduziert wird; der Gesamt-Widerstand bleibt aber wegen $0 < g_{RE}(\beta) < 1$ naturgemäß positiv.

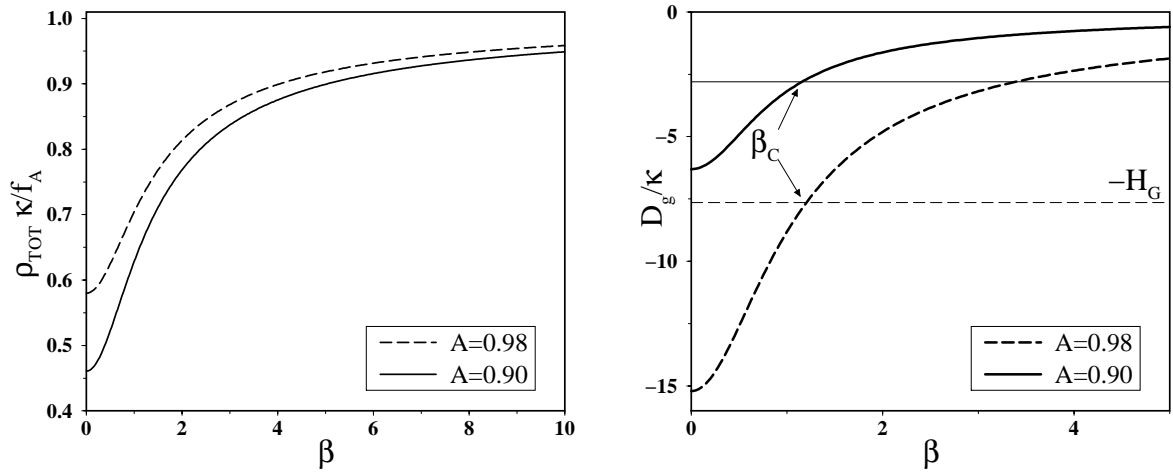


Abb. 2.28: Verringerung des Gesamt-Widerstandes bei naher RE und $\varrho_g = 0$ (links); aufgetragen ist das Verhältnis von $\varrho_{tot}(\beta)$ zu dem im Limes $\beta \rightarrow \infty$ erreichten, β -unabhängigen Elektrolyt-Widerstand $\varrho_{ele} = f_A/\kappa$, der somit in der Graphik bei 1 liegt. Die absoluten Größen der Widerstände hängen stark (s. Abb. 2.13), die RE-bedingte, relative Verringerung nur schwach von der Ringbreite ab. Bei dünneren Ringen ($A = 0.98$, gestrichelt) ist die Verkleinerung geringer als bei dickeren Ringen ($A = 0.9$), bei dem der Widerstand bei $\beta = 0$ grob bei der Hälfte des asymptotischen Wertes liegt. Die rechte Abb. zeigt den durch die potentiostatische Rückkopplung entstehenden negativ-globalen Kopplungs-Anteil als Funktion des Abstandes der RE für zwei Ringbreiten ($\varrho_g = 0$). Beim dünneren Ring ist die globale Kopplung größer; da aber auch der global genäherte positive Potentialkopplungs-Anteil H_g steigt (gerade Linien), verändert sich der kritische Abstand β_c kaum.

Berücksichtigt man ohne globale Näherung den monotonen Abfall der vollen Potential-KF, so sinkt diese durch die negative Verschiebung bei Verringerung des RE-Abstandes zuerst zwischen maximal entfernten Punkten unter Null, d. h. eine positive Störung bei $x = 0$ eines homogenen Zustandes bewirkt beispielsweise auf der gegenüberliegenden Seite der AE (bei $x = 1/2$) einen negativen Impuls, während Orte in der Nähe der Störung weiterhin durch eine positive Kopplung miteinander in Beziehung stehen (s. Abb. 2.29). Der Abstandsbereich mit positiver Kopplung verkleinert sich, je näher die RE an der AE liegt, bleibt aber auch bei $\beta = 0$ endlich. In diesem Punkt unterscheidet sich die EC-KF deutlich von der global/lokalen Kopplung mit *negativ*-globaler Kopplung ($D_g < 0$); wird in Näherung eine Abbildung auf die GL-Gleichung durch Mittelung versucht, so liegt bei der EC-KF die Kopplung zwischen weit entfernten Punkten unterhalb der globalen Kopplung, während bei kleineren Abständen die Kopplung positiver ist.

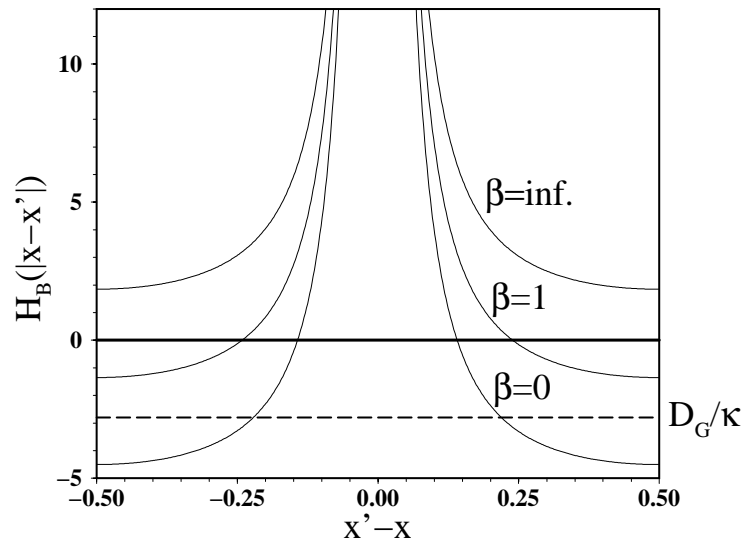


Abb. 2.29: Gesamte EC-KF bei unterschiedlichen Abständen der RE zusammen mit der globalen Näherung (gestrichelt) für $\beta = 0$ ($A=0.9$).

Dies führt wie bei positiver Kopplung auf leichte, primär quantitative Unterschiede zwischen der raumzeitlichen Dynamik in beiden Gleichungen. Trotzdem können die durch die negativ-globale Kopplung entstehenden Auswirkungen auf die elektrochemischen Fronten recht gut aus der Perspektive der global/lokalen Kopplung verstanden werden, wobei diesbezügliche Ergebnisse zur GL-Gleichung im folgenden nicht separat und detailliert dargestellt, sondern gleich im elektrochemischen Kontext diskutiert werden. Zum Ende des Kapitels wird eine weitere, dann mathematisch exakte Methode verwendet, welche die durch die globale Näherung gewonnenen, analytischen Ergebnisse ergänzt.

2.4.1 Fronten

Die Ausführungen zur positiv-globalen Kopplung zeigten, daß das raumzeitliche Verhalten durch eine effektive, mittelwertsabhängige Verschiebung der Parameter zu verstehen ist, wodurch sich während des Übergangs die effektive lokale Dynamik veränderte. Bei negativ-globaler Kopplung tritt nun zu jedem diskutierten Effekt ein Pendant auf, das sich allerdings in umgekehrter Form auf die Frontausbreitung auswirkt. Die bei positiv-globaler bzw. nichtlokaler KF diskutierten generellen Parameter-Abhängigkeiten zur Modifikation der Fronten durch globale Kopplung bleiben erhalten; d. h. unabhängig vom Vorzeichen der globalen Kopplung sollten auch bei naher RE die Effekte deutlicher bei großem κ (und somit im Kuspensbereich der lokalen Dynamik) wie auch bei Systemen mit kleinem Reaktionsstrom auftreten.

Die Front-Abbremsung

Wie in den x-t-Darstellungen (Abb. 2.32 a, c, d) dargestellt, nimmt die Frontbeschleunigung bei Verringerung des Abstandes der RE ab. Liegt β unterhalb des kritischen Abstandes β_c , führt der nun negativ-globale Kopplungsanteil zu einer Abbremsung der Front; somit entsteht analog zur Frontbeschleunigung bei positiv-globaler Kopplung durch die negativ-globale Kopplung eine mittelwertsabhängige Frontgeschwindigkeit, die nun aber während des Übergangs zu einer *Verlangsamung* der Front führt, d. h. quantitativ formuliert, gilt in linearer Näherung (s. Abb. 2.30)

$$c(\langle u \rangle) \approx c_0 + \alpha (\langle u \rangle \Leftrightarrow u_M), \quad \alpha < 0,$$

was durch die umgekehrte Veränderung der Fixpunkte der Phasen

$$0 = \Leftrightarrow i_r(u_{1,3}) + \frac{E_{eff}(t) \Leftrightarrow u_{1,3}}{\hat{\varrho}_{tot}}$$

$$E_{eff}(t) := \frac{E_0 + D_g \varrho_{tot} \langle u \rangle(t)}{1 + D_g \varrho_{tot}}, \quad \hat{\varrho}_{tot} = \frac{\varrho_{tot}}{1 + D_g \varrho_{tot}}$$

mit negativem D_g verstanden werden kann. Durch die negative Kopplung ergeben sich verschiedene Konsequenzen für die elektrochemischen Fronten bei naher RE; zum einen sind die mittleren Frontgeschwindigkeiten langsamer als bei asymptotischer Versuchsführung ($B = 0$), zum anderen sind Fronten generell und insbesondere in Nähe der Equistabilität leichter zu erzeugen, da die durch die positiv-globale Kopplung entstehende Vergrößerung der kritischen Nukleationskeime ausbleibt.

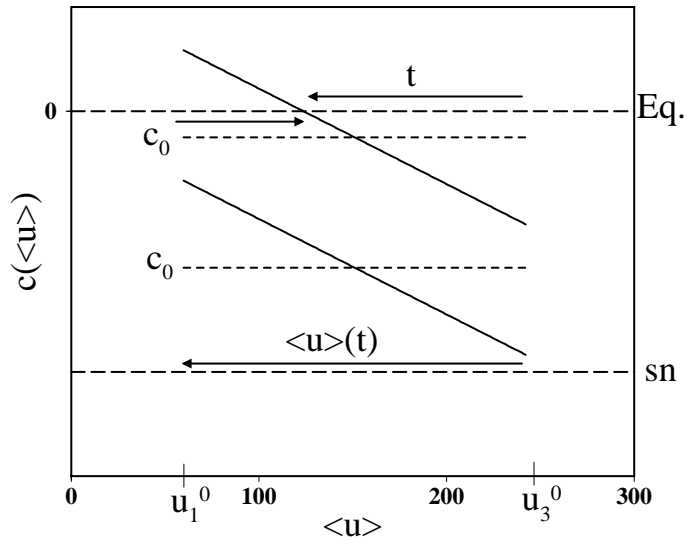


Abb. 2.30: Schematische Darstellung der mittelwertsabhängigen Frontgeschwindigkeit, die bei negativ-globaler Kopplung während des Übergangs nun abnimmt. Bei gleicher Steigung tritt in Equistabilitäts-Nähe ein nun stabiler Fixpunkt auf (nächster Abschnitt).

Startet man einen Übergang durch einen aktiven Keim bei $x = 0$ und trägt die Zeitentwicklung der Doppelschichtaufladung am Ort der Zündung wie auch am gegenüberliegenden Ringsegment über dem effektiven, zeitabhängigen Potential auf, so zeigt sich eine grobe Übereinstimmung zwischen numerischen und analytisch-globalen Ergebnissen (s. Abb. 2.31).

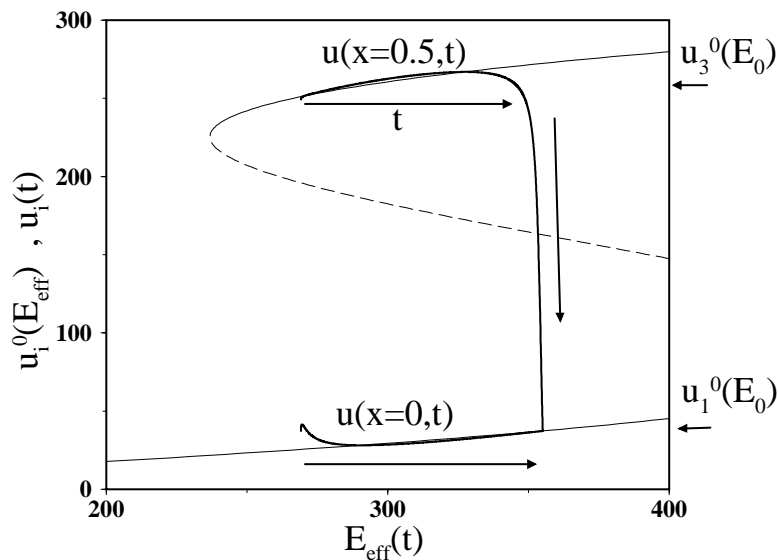


Abb. 2.31: Zeitliches Verhalten der beiden Phasen bei einem Frontübergang (analog zu Abb. 2.16) korrespondierend zur x - t -Darstellung 2.32, e; Parameter s. dort.

Während des Übergangs liegt das Potential der passiven Phase bei noch passiveren Werten im Vergleich zum homogen-passiven FP und die aktive Phase bei aktiveren Werten; die negative Kopplung führt also im Gegensatz zur positiv-globalen Kopp-

lung durch die Erhöhung von $E_{eff}(t)$ zu einer Zunahme der Potentialdifferenz zwischen beiden Phasen. Im Vergleich zum Übergang in der analogen GL-Gleichung mit negativem D_g (Abb. 2.32, f) manifestiert sich der endlich-positive Kopplungsbereich in einer etwas ungleichförmigeren Frontgeschwindigkeit (Abb. 2.32, e); kurz nach der Initialisierung liegt eine größere Geschwindigkeit vor, da die in den aktiven Zustand übergehenden Punkte im positiven Kopplungsbereich des Keims gelegen haben (aufgrund dieser Wechselwirkung springt auch $u(x=0, t)$ zum Anfang auf deutlich passivere Werte, s. Abb. 2.31). Erst danach beobachtet man eine massive Abnahme der Interface-Geschwindigkeit, die kurz vor dem Ende des Übergangs wieder etwas schneller wird, da hier der kleine, noch existierende passive Keim im steil ansteigenden positiven Kopplungsbereich der aktiven Phase liegt.

Die Abnahme der Frontgeschwindigkeit wird analog zur positiv-globalen Kopplung nun am deutlichsten bei Parameterwerten in der Nähe der sn-Bifurkation, da hier das Verhältnis zwischen anfänglicher und End-Geschwindigkeit am größten ist. Des Weiteren sind Fronten bei großer Leitfähigkeit (und somit kleinem Gesamtwiderstand) stärker gebremst (Abb. 2.32, b), während die Abbremsung mit größerem Abstand von der Kuppe abnimmt (Abb. 2.32, d). Da die für die Abbremsung verantwortliche Größe

$$\text{Abbremsung} \sim \frac{\kappa}{a_0} D_g(\beta), \quad D_g(\beta_c) = 0$$

hier klein ist, ist der Übergang vergleichbar mit dem bei einer Positionierung der RE in der Nähe des kritischen Abstandes (Abb. 2.32, c). Im Gegensatz zur GL-Gleichung zeigt sich auch bei $\beta = \beta_c$ keine gleichförmige Frontbewegung, sondern eine leichte Deformation mit anfänglich etwas schnellerer und zum Ende etwas langsamerer Front.

Abb. 2.32: x-t-Darstellung von Aktivierungs-Fronten (Aktiv-Keime am Rand), $A = 0.9 \rightarrow B_c = \Leftrightarrow 0.0635$, $l_{nuk} = 0.05$):

a): $\beta = \infty$, $E_0 = 260$, $\varrho_{tot} = 1.5$, ($B = 0$, $\kappa = 0.123$), $T_{Max} = 24$, $l_{nuk} = 0.10$.

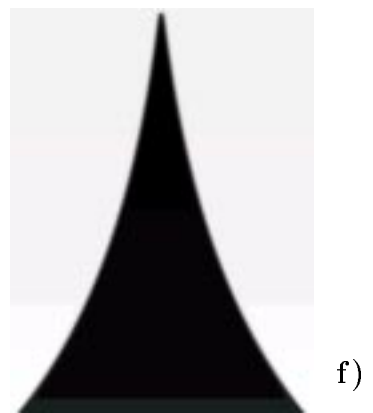
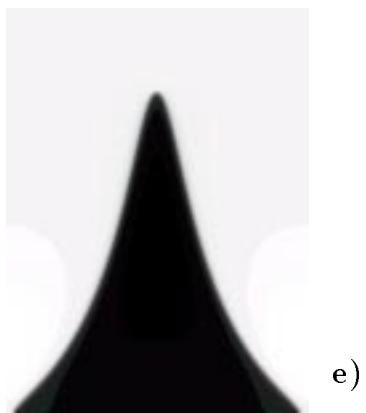
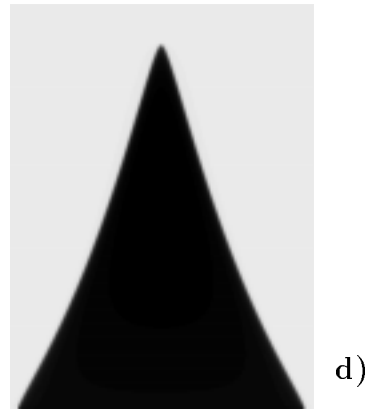
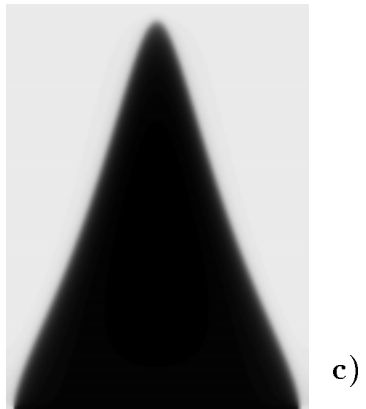
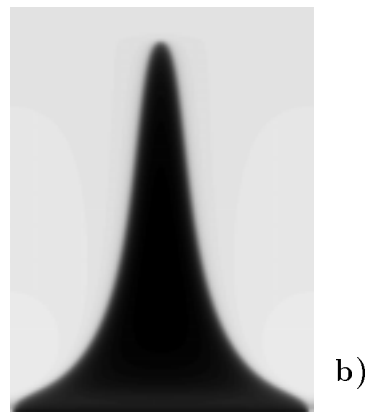
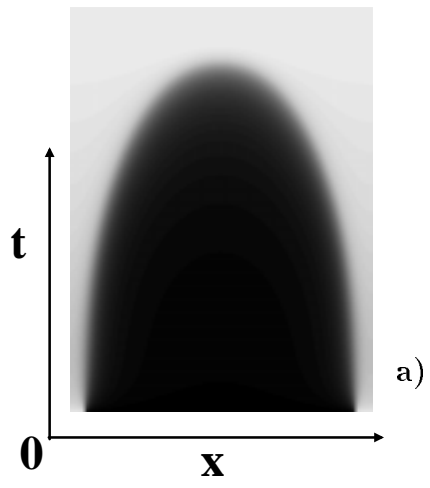
c): $\beta = 1$, $E_0 = 260$, $\varrho_{tot} = 1.5$, ($B = \Leftrightarrow 0.0688$, $\kappa = 0.077$), $T_{Max} = 54$.

e): $\beta = 0$, $E_0 = 260$, $\varrho_{tot} = 1.5$, ($B = \Leftrightarrow 0.1$, $\kappa = 0.057$), $T_{Max} = 150$.

b): Große Leitfähigkeit $\beta = 0$, $E_0 = 230$, $\varrho_{tot} = 1$, ($\kappa = 0.0855$), $T_{Max} = 120$.

d): Kleine Leitfähigkeit $\beta = 0$, $E_0 = 300$, $\varrho_{tot} = 3$, ($\kappa = 0.0285$), $T_{Max} = 150$.

f): Front mit global/lokaler Kopplung, lokale Parameter e), $D_L = 3 * 10^{-5}$, $T_{Max} = 250$.



Die koexistierenden stationären Domänen

Neben der generellen Abnahme der Frontgeschwindigkeit bei naher RE tritt ein weiterer Effekt auf, der mit der instabilen Nullstelle bei positiv-globaler Kopplung verglichen werden kann. Wie die schematische Abb. 2.30 verdeutlicht, schneidet die Geschwindigkeitsrelation $c(\langle u \rangle)$ während eines Übergangs bei Parametern in der Nähe der Equistabilität die Equistabilitätslinie $c = 0$ bei $\langle u \rangle = u_{eq}$; d. h. die Front wird langsamer und bleibt dann *stehen*, dieser Schnittpunkt ist somit eine *stabile* Nullstelle. Weil dieser kritische Mittelwert während eines Übergangs zwingenderweise angenommen wird, existieren bei diesen Parametern grundsätzlich keine Frontlösungen, die den metastabilen Zustand in den stabilen Zustand überführen; neben bzw. zwischen den beiden homogenen Fixpunkten koexistiert ein stabiler, stationär-inhomogener Zustand, der bei der Ring-Elektrode aus zwei stehenden Fronten besteht (s. Abb. 2.33) und im folgenden als stationäre Domäne (sD) bezeichnet wird.

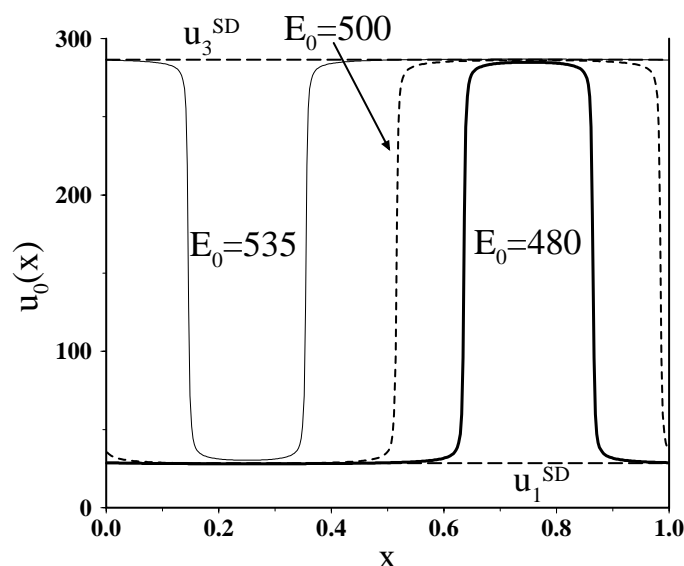


Abb. 2.33: Stationäre Domänen bei Variation von E_0 : bei fixiertem $\varrho_{tot} = 3.5$ und $\beta = 0$ vergrößert sich mit größerem E_0 auch die relative Größe der passiven Phase, die Equistabilität befindet sich hier bei $E_{eq} \approx 508$ (s. Abb. 2.34); die Phasen selbst liegen in der Nähe der gestrichelt eingezeichneten, durch Glg. 2.28 gegebenen analytischen Werte $u_{1,3}^{SD}$.

Da die Front bei kleineren Mittelwerten jenseits der Nullstelle ($\langle u \rangle < u_{eq}$) den stabilen in den inhomogenen Zustand überführt, gelangt man folglich auch durch eine überkritische passive Störung des homogenen, stabilen (und hier o. B. d. A. aktiven) Zustandes zu der inhomogen-stationären Lösung (Abb. 2.48, b); anders ausgedrückt sind *beide* homogenen Lösungen durch die negativ-globale Kopplung metastabil bzgl. inhomogener, überkritischer Störungen, was ebenfalls in der schematischen Abb. 2.30 zum Ausdruck gebracht wurde.

Das Parameter-Gebiet, im dem die mit den homogenen Zuständen koexistierenden sD auftreten, kann durch die Global-Lokal-Näherung berechnet werden; der Schnittpunkt u_{eq} folgt aus der gleichen Rechnung wie die für die Nukleationsverhinderung verantwortliche instabile Nullstelle bei $D_g > 0$, d. h. bei der Glg.

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow \dot{i}_r(u) + \frac{E_{eff}(t) \Leftrightarrow u}{\hat{\varrho}_{tot}} + \text{lokale Kopplung}$$

bleiben die Fronten bei

$$E_{eff}(t) := \frac{E_0 + D_g \varrho_{tot} \langle u \rangle (t)}{1 + D_g \varrho_{tot}} = E_{eq}(\hat{\varrho}_{tot}), \quad D_g < 0$$

stehen. Durch Auflösen der Gleichung folgt dann wiederum

$$\langle u \rangle = u_{eq} = u_{wp} + \frac{E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow E_0}{\varrho_{tot} D_g},$$

auf der 'inhomogenen' Equistabilitätslinie liegen die beiden Phasen der sD bei

$$u_{1,3}^{SD} = u_{wp} \pm \sqrt{\frac{1}{b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \Leftrightarrow D_g \right)}. \quad (2.27)$$

Diese stationären Domänen können in der EC grundsätzlich nur auftreten, wenn die geometrische Bedingung $\beta < \beta_c \Leftrightarrow D_g < 0$ erfüllt ist⁵. Setzt man Glg. 2.25 in den allgemeinen Ausdruck der GL-Gleichung (Glg. 2.27) ein, so ergibt sich bei den sD der räumliche Mittelwert des DL-Potentials nach kurzer Rechnung zu

$$\langle u \rangle = u_{eq} = u_{wp} + g_A \frac{E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow E_0}{B \Leftrightarrow B_c},$$

welches auch durch die Relationen

$$\begin{aligned} \varrho_{tot} &= \frac{f_A + B}{\kappa}, \quad B = \Leftrightarrow g_{RE}(\beta)/h = \Leftrightarrow f_A g_{RE}(\beta) \\ E_{eq}(\varrho_{tot}) &= u_{wp} + i_{eq} \varrho_{tot} = u_{wp} + i_{eq} \frac{f_A + B}{\kappa} \quad (\text{s. Glg. 1.20}) \end{aligned}$$

ebenso wie die noch folgenden Ergebnisse auf die experimentell leicht zu variierenden Parameter (β, κ) umgeschrieben werden kann. Die beiden Phasen liegen dann bei

$$\frac{1}{\varrho_{tot}} + D_g = \frac{\kappa}{g_A} \Rightarrow u_{1,3}^{SD} = u_{wp} \pm \sqrt{\frac{1}{b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right)} \quad (2.28)$$

und hängen nicht von E_0 oder β , sondern nur von der skalierten Leitfähigkeit ab. Die aktive Phase befindet sich immer, wie auch bei den Frontübergängen, bei einem

⁵Es sei denn, man verwendet den in Kap. 2.3 angesprochenen Kontroll-Mechanismus.

niedrigeren Potential als der koexistierende, homogene Zustand ($u_1^{SD} < u_1^0$) und die passive Phase bei höherem Potential ($u_3^{SD} > u_3^0$), wobei u_3^{SD} auch größer als das angelegte externe Potential E_0 sein kann. Bezeichnet man die relative Breite der aktiven Phase mit l_a , so folgt

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= l_a u_1^{SD} + (1 \Leftrightarrow l_a) u_3^{SD} = u_{eq}, \quad l_a \in [0, 1] \\ \Rightarrow l_a &= l_a(E_0) = \frac{u_3^{SD} \Leftrightarrow u_{eq}}{u_3^{SD} \Leftrightarrow u_1^{SD}} = \frac{1}{2} + \frac{(E_0 \Leftrightarrow E_{eq}(\varrho_{tot})) g_A}{2 (B \Leftrightarrow B_c) \sqrt{\frac{1}{b_0} (\lambda_{wp} \Leftrightarrow \kappa / g_A)}}; \end{aligned}$$

folglich bestimmt E_0 nur die relativen Größen der Phasen. Liegt E_0 auf der Equistabilitätslinie $E_{eq}(\varrho_{tot})$, so sind die Phasen gleich groß ($l_a = 0.5$); reduziert man E_0 und bewegt sich somit in den passiv-metastabilen Bereich ($E_0 < E_{eq}$), so wächst der aktive Anteil, bis die passive Phase verschwindet ($l_a = 1$). Unterhalb dieses Parameterwertes liegt die Nullstelle u_{eq} bei kleineren Werten als der aktiv-homogene Fixpunkt u_1^0 , und stationäre Domänen treten nicht mehr auf bzw. man erhält die bereits diskutierten Fronten mit abnehmender Geschwindigkeit, die den metastabilen Zustand in den stabilen Zustand überführen.

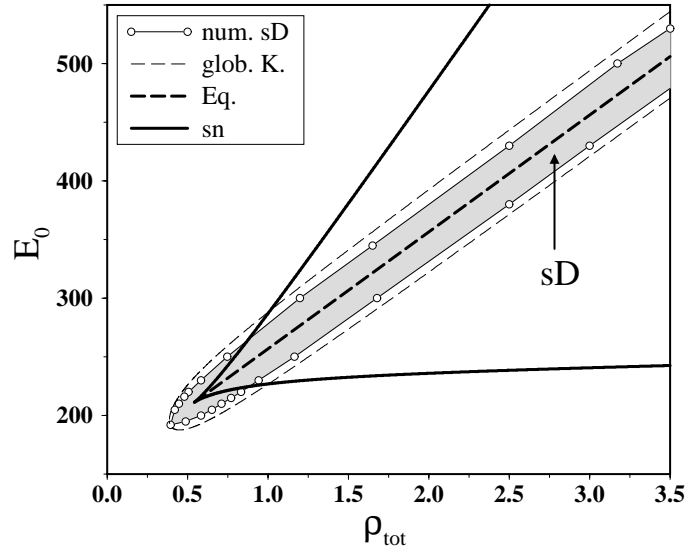


Abb. 2.34: Existenz-Band der stationären Domänen im Parameterraum (E_0, ϱ_{tot}) bei $A = 0.9$ und $\beta = 0$, der Gesamt Widerstand hängt dann über $\varrho_{tot} = (f_A + B)/\kappa$ nur von der skalierten Leitfähigkeit κ ab. Das bei der vollen Gleichung näherungsweise numerisch berechnete Gebiet (grau) wird durch die aus der globalen Näherung abgeleiteten, analytischen Abschätzung (gestrichelt, Glg. 2.29, globales Kriterium) umhüllt.

Das Existenz-Gebiet der stationären Domänen kann durch die Bedingung $l_a = 0$ bzw. $l_a = 1$ aus obiger Gleichung berechnet werden; nach elementarer Rechnung ergibt sich ein Band parallel zur Equistabilitätslinie

$$\begin{aligned} E_1^{koeex} = E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow \Delta E_{Koeex} < E_0 < E_{eq}(\varrho_{tot}) + \Delta E_{Koeex} = E_2^{koeex} \quad (2.29) \\ \text{mit } \Delta E_{Koeex} = \frac{B_c \Leftrightarrow B}{g_A} \sqrt{\frac{1}{b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right)} > 0 \end{aligned}$$

für $B < B_c$ bzw. $\beta < \beta_c$, dessen Breite bei $B = B_c$ verschwindet. Diese analytische Abschätzung beschreibt die numerischen Ergebnisse bei voller EC-Kopplungsfunktion recht gut, wie in Abb. 2.34 dargestellt ist. Unterschiede ergeben sich durch die bei der analytischen Rechnung vernachlässigte lokale Kopplung. Bei Glg. 2.29 wird von der Existenz beliebig kleiner Phasen ausgegangen und einer zu vernachlässigenden Interface-Breite zwischen den Phasen, bei numerischen Untersuchungen ohne Näherung existieren die inhomogenen Phasen nur zwischen relativen Größen von $l_a \approx 0.2$ und $l_a \approx 0.8$, bei kleineren oder größeren Phasen führt die große lokale Wechselwirkung zu einem Kollaps der stationären Domänen. Insofern wird durch den analytischen Näherungs-Ausdruck das Koexistenz-Gebiet der inhomogenen Strukturen leicht überschätzt.

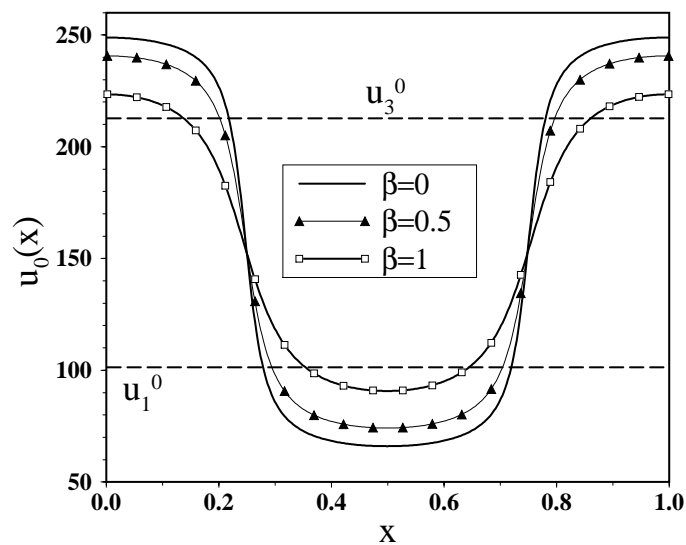


Abb. 2.35: sD bei konstanter lokaler Dynamik ($E_0 = 222, \varrho_{tot} = 0.65$) in Kuspennähe. Um ϱ_{tot} konstant zu halten, wird der Abstand der RE vergrößert und gleichzeitig die Leitfähigkeit nach $\kappa = (f_A + B(\beta))/\varrho_{tot}$ angehoben; somit herrscht bei $\beta = 1$ ein größeres κ als bei $\beta = 0$. Ein höheres κ manifestiert sich in zwei Aspekten; zum einen liegt dadurch z. B. die passive Phase u_3^{SD} bei niedrigerem Potential (siehe Glg. 2.28) und dadurch näher an dem ebenfalls eingezeichneten, homogen-passiven Fixpunkt u_3^0 . Zum anderen steigt die Interface-Breite, was zu einem sinus-artigen Aussehen führt.

Deutliche Abweichungen in der Form der stationären Strukturen treten bei großem κ in der Nähe der Kuspens aufgrund der großen Kopplungsstärke auf; die Interface-Breite kann nicht mehr vernachlässigt werden, und die sD besitzen eine eher sinus-artige Form $u_0(x) \sim \sin[2\pi(x \leftrightarrow x_0)]$ mit beliebigem x_0 (s. Abb. 2.35).

Für sehr kleine Leitfähigkeiten oder große Arbeitselektroden und somit kleines κ (und daraus folgend großes ϱ_{tot} weit entfernt von der Kusp) wird die Breite des Existenz-Gebietes wie auch die Lage der Phasen κ -unabhängig

$$\Delta E = \frac{B_c \Leftrightarrow B}{g_A} \sqrt{\frac{\lambda_{wp}}{b_0}}, \quad u_{1,3}^{SD} = u_{wp} \pm \sqrt{\frac{\lambda_{wp}}{b_0}}.$$

An obigem Ausdruck erkennt man, daß die Breite neben der geometrisch bedingten Differenz $|B \Leftrightarrow B_c|$ von der *relativen* Größe der negativen Ableitung des Reaktionsstroms $i_r(u)$ abhängt, d. h. bei EC-Systemen mit großer relativer, negativer Ableitung treten die stationären Domänen in einem größeren Parameterbereich auf und sind somit leichter experimentell zu beobachten.

Des weiteren ist ebenfalls in Abb. 2.34 zu erkennen, daß sich der Existenzbereich der stationären Domänen bis zu kleineren Elektrolyt-Widerständen außerhalb der Kusp erstreckt, was durch die Verschiebung des Bistabilitätsgebietes in der effektiven, inhomogenen Dynamik-Gleichung zu kleineren Widerständen

$$\hat{\varrho}_{tot} = \frac{\varrho_{tot}}{1 + D_g \varrho_{tot}} = \frac{g_A}{\kappa}$$

zu verstehen ist; die Kusp liegt hier bei

$$\hat{\varrho}_{tot} = \frac{g_A}{\kappa} = \varrho_{cusp} \quad \Rightarrow \quad \kappa_{cusp} = \frac{g_A}{\varrho_{cusp}}$$

und deshalb bei kleinerem Gesamt-Widerstand als bei homogenen Zuständen

$$\varrho_{tot, cusp}^{inhom} = \frac{f_A + B}{g_A} \varrho_{cusp} = \left(1 + \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A}\right) \varrho_{cusp} < \varrho_{cusp} \quad \text{wenn } B < B_c.$$

Die mittlere Stromdichte der sD besitzt in globaler Näherung

$$i_m = \frac{I_g}{F_{AE}} = \frac{\Phi_m(t) \Leftrightarrow \langle u \rangle}{\varrho_{ele}} = i_{eq} + (E_0 \Leftrightarrow E_{eq}(\varrho_{ele})) \frac{\kappa}{B \Leftrightarrow B_c} \quad (2.30)$$

ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von E_0 (s. Abb. 2.36); die Steigung verschwindet im Limes $\kappa \rightarrow \infty$, so daß die stehenden Domänen in der EC nur im Limes sehr kleiner Leitfähigkeiten oder sehr großer Arbeits-Elektroden als Mechanismus verwendet werden können, um die Stromstärke konstant zu halten.

Diese inhomogen-stationären Potentialverteilungen wurden kürzlich auch experimentell bei der Peroxodisulfat-Reduktion von P. Grauel/FHI [179] gefunden, wobei die RE nach obigen Vorgaben nah und symmetrisch an einer dünnen Ring-Elektrode positioniert wurde ($\beta = 0.17$, $A \approx 0.87$). Die beobachteten stationären Domänen sind eher sinoidal, was auf eine große effektive Kopplungsstärke κ/a_0 schließen läßt (s. Abb. 2.37); auch bei den Experimenten zeigte sich bei Variation von E_0 im zentralen Bereich eine lineare Abhängigkeit des Gesamtstroms.

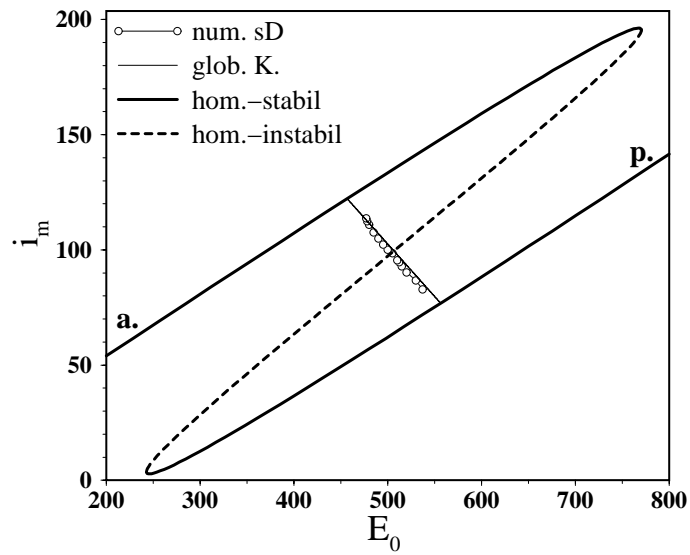


Abb. 2.36: Mittlere Stromdichte der homogenen Zustände und der stationären Domänen, welche durch den global-analytischen Ausdruck (Glg. 2.30) bis auf die Ränder recht gut beschrieben werden, bei denen keine sD existieren (Parameter $A = 0.9$, $\beta = 0$, $\varrho_{tot} = 3.5$).

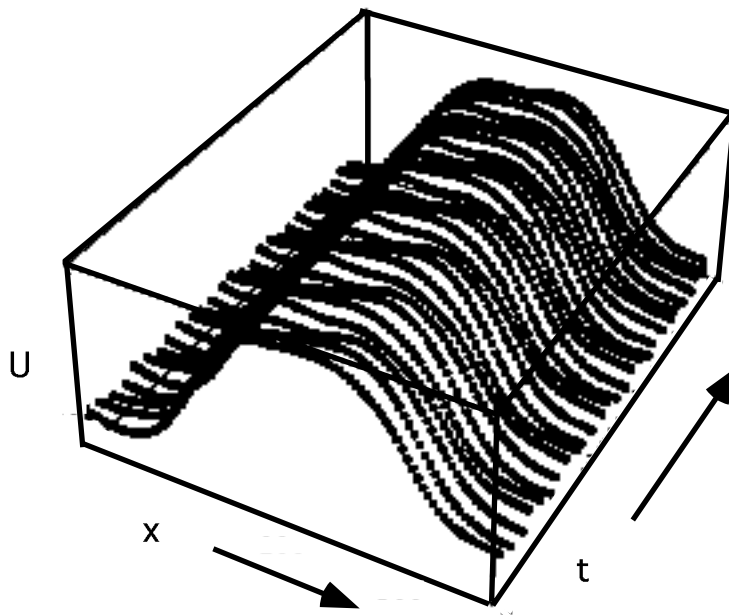


Abb. 2.37: Experimentell beobachtete stationäre Domäne bei der Peroxodisulfat-Reduktion (von P. Grauel, [179], experimentelle Details s. dort.)

2.4.2 Die räumliche Instabilität

Neben der stabilen Nullstelle in Equistabilitäts-Nähe treten auch in Nähe der sn-Bifurkation weitere global-bedingte Modifikationen auf. Während bei positiv-globaler Kopplung die dynamische Bistabilität ab einem kritischen Mittelwert verlassen wird ('unendliche' Frontgeschwindigkeit, s. Kap. 2.1), führt die negativ-globale Kopplung zu einem umgekehrten Effekt; wie in Abb. 2.38 zu erkennen, kann nun der homogen-metastabile Zustand bei hinreichend kleinem Abstand zur sn-Bifurkation bereits bei Beginn des Übergangs außerhalb des dynamischen Bistabilitätsgebietes liegen.

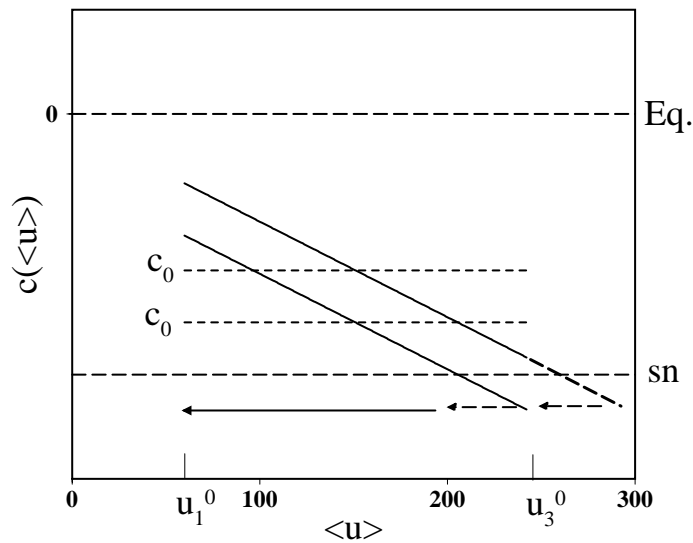


Abb. 2.38: Schematische Illustration zweier Effekte in sn-Nähe. Bei sehr kleinem Abstand zur sn-Bifurkation liegt der homogene FP außerhalb des inhomogenen Bistabilitätsgebietes und ist deshalb räumlich instabil. Bei etwas größerem Abstand zur Bifurkation ist der homogene FP stabil, kann aber durch eine zusätzliche, passiv-inhomogene Störung destabilisiert werden ('negatives Fernzündens', nächster Abschnitt).

Da dieser Befund nur für inhomogene Potentialverteilungen gilt, liegt der FP natürlich weiterhin im homogenen Bistabilitätsgebiet und ist stabil bzgl. infinitesimaler *homogener* Störungen. Bei einer beliebig kleinen, *inhomogenen* Störung liegt der Fixpunkt aber außerhalb des inhomogenen Bistabilitätsgebietes, d. h. der FP verliert seine stabilen Eigenschaften, und eine adiabatische Frontgeschwindigkeit ist zum Beginn des Übergangs nicht gegeben. Eine genauere Untersuchung zeigt ein etwas von der schematischen Darstellung abweichendes Bild; mathematisch exakt verschwindet der FP nicht, sondern liegt in der inhomogenen Dynamik-Gleichung nun auf dem instabilen Ast (s. Abb. 2.44) und verliert deshalb seine Stabilität. Somit induziert eine *beliebig kleine*, inhomogene Störung des passiven, homogenen Zustandes einen Übergang, der erst unterhalb eines kritischen Mittelwertes $\langle u \rangle(t) < u_{sn}$ in dieser Darstellung wieder in das (dynamisch-)bistabile Gebiet eintritt und dann

frontartiges Verhalten mit zwei wohldefinierten Phasen $u_{1,3}(\langle u \rangle)$ und abnehmender Geschwindigkeit zeigt. Je nach noch zu diskutierender Parameterlage führt diese Front dann entweder in den homogen-stabilen, aktiven Zustand ($u_1^0 > u_{eq}$) oder wiederum auf die stationären Domänen ($u_1^0 < u_{eq}$). Im Kuspensbereich wird dieser Effekt noch verstärkt; da die Fixpunkte hier nah beieinander liegen und gleichzeitig die globale Kopplung bzw. die Steigung durch die große Kopplungsstärke κ anwächst, kann neben dem passiv-homogenen FP bei gleicher lokaler Parameterlage auch der aktiv-homogene FP außerhalb des dynamisch-bistabilen Gebietes liegen. Somit sind dann beide homogenen Zustände räumlich instabil; d. h. auch eine beliebig kleine passive Störung des aktiv-stabilen Zustandes führt zu einer Initialisierung einer Passiv-Front, die bei der stabilen Nullstelle stehenbleibt; als einziger Attraktor verbleibt in diesem Fall die stationäre Domäne.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten stationären Domänen, die erst durch eine überkritische Störung der homogenen Zustände entstehen und mit diesen koexistieren, ist bei diesen Parameterwerten folglich zumindest einer der homogenen Zustände räumlich-inhomogen instabil. Eine derartige Instabilität ähnelt den klassisch-bekanntem Turing-Strukturen bei Reaktions-Diffusions-Modellen mit zwei Variablen und kann deshalb auch als 'Turing-ähnliche' Instabilität bezeichnet werden; diese Ähnlichkeit wird in der Zusammenfassung (Kap. 2.5) näher erörtert.

Das lineare Kriterium

Die Bedingungen für das Auftreten dieses Effektes könnten nun analog zu den 'unendlich-schnellen' Fronten durch die globale Näherung berechnet werden. Da aber der zu untersuchende homogene Zustand hier instabil bzgl. beliebig kleiner inhomogener Störungen ist, kann diese Analyse analytisch *exakt* durch eine Linearisierung durchgeführt werden. Günstig ist dabei die Verwendung der Glg. 2.22

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow \langle u \rangle}{\varrho_{tot}(B)} + \kappa \int_0^1 H_{gai}(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'.$$

Ist $u_0 = u_0(E_0, \varrho_{tot})$ der zu betrachtende homogene Fixpunkt obiger Gleichung, so folgt für eine allgemeine raumzeitliche Entwicklung

$$u(x, t) = u_0 + \delta(x, t) = u_0 + \delta_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta_n(t) \cos[2\pi n x]$$

durch eine Taylor-Entwicklung des Reaktionsstroms in der Nähe von u_0 ($\delta_n \ll 1$)

$$\begin{aligned} i_r[u(x, t)] &= i_r[u_0 + \delta(x, t)] \\ &\approx i_r[u_0] \Leftrightarrow \mu \delta(x, t), \quad \mu = \mu(E_0, \varrho_{tot}) := \Leftrightarrow \left. \frac{\partial i_r}{\partial u} \right|_{u_0(E_0, \varrho_{tot})} \end{aligned}$$

auf die Zeitentwicklung der Störung $\delta(x, t)$

$$\partial_t \delta(x, t) = \mu \delta(x, t) \Leftrightarrow \frac{\delta_0}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(|x \Leftrightarrow x'|) (\delta(x', t) \Leftrightarrow \delta(x, t)) dx'.$$

Für homogene Störungen gilt somit

$$\dot{\delta}_0 = \mu \delta_0 \Leftrightarrow \frac{\delta_0}{\varrho_{tot}} = \left(\mu \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \right) \delta_0,$$

während sich für die inhomogenen Störungsamplituden

$$\dot{\delta}_n = \mu \delta_n \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_n} \delta_n = \left(\mu \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_n} \right) \delta_n$$

mit $\frac{1}{g_n} := \int_0^1 H_{gal}(x) \cos[2\pi nx] dx$, $g_n = g_n(A) > 0$

ergibt, wobei die Dämpfungskoeffizienten der inhomogenen Moden g_n wiederum von der Ringbreite A abhängen. Da die Dämpfung monoton mit der Modenzahl n ansteigt, benötigt man für die störungstheoretische Untersuchung nur die erste Mode ($n = 1$), wobei dann mit $g_A := g_1$ für das Auftreten der räumlichen Instabilität gelten muß:

1) der homogene Fixpunkt soll nach Voraussetzung stabil bzgl. *homogener* Störungen (δ_0) sein, d. h. δ_0 sollte abklingen

$$\dot{\delta}_0 = \left(\mu \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \right) \delta_0 \Rightarrow \mu \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} < 0,$$

2) inhomogene Störungen des Fixpunktes werden verstärkt

$$\dot{\delta}_1 = \left(\mu \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right) \delta_1 \Rightarrow \mu \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} > 0.$$

Beide Bedingungen können grundsätzlich nur dann gleichzeitig erfüllt werden, wenn erstens der Fixpunkt u_0 im negativ-differenziellen Bereich liegt, d. h.

$$\text{es muß gelten} \quad \mu = \Leftrightarrow \left. \frac{\partial i_r}{\partial u} \right|_{u_0 = u_0(E_0, \varrho_{tot})} > 0,$$

da der Dämpfungsterm κ/g_A in der zweiten Bedingung positiv ist. Zweitens muß gleichzeitig aber die Dämpfung der ersten Mode kleiner sein als die der homogenen Mode, damit die erste Bedingung erfüllt werden kann, d. h. die hiermit eingeführte Differenz der ersten und nullten Mode

$$d := \frac{\kappa}{g_A} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}}$$

muß negativ sein. In Hinblick auf eine allgemeine Evolutionsgleichung der Form

$$\partial_t u(x, t) = f(u) + \text{Kopplung} , \quad f(u_0) = 0 , \quad f_u := \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{u_0}$$

kann die Instabilitätsbedingung auch wie folgt formuliert werden

$$\begin{aligned} \dot{\delta}_0 &= \left(\mu \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \right) \delta_0 = f_u \delta_0 \quad \Rightarrow \quad f_u < 0 \\ \dot{\delta}_1 &= \left(\mu \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right) \delta_1 = \left(\mu \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} + \frac{1}{\varrho_{tot}} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right) \delta_1 \\ &= (f_u \Leftrightarrow d) \delta_1 \quad \Rightarrow \quad f_u \Leftrightarrow d > 0 , \end{aligned}$$

was z. B. bei einem Einvariablen-Reaktions-Diffusions-Modell nicht erfüllt werden kann, da hier bekanntermaßen d durch $d = D_L 4 \pi^2$ gegeben ist und nicht negativ wird. Die Bedingung $d < 0$ für die Differenz der Moden-Dämpfung bedeutet dann für den Abstand der RE β bzw. generell für den potentiostatischen Faktor B

$$\begin{aligned} d = d(A, \beta) &= \frac{\kappa}{g_A} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} = \frac{\kappa}{g_A} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{f_A + B(\beta)} \\ &= \kappa \frac{B(\beta) \Leftrightarrow g_A + f_A}{g_A (f_A + B(\beta))} , \quad B_c(A) := g_A \Leftrightarrow f_A < 0 \\ &= \kappa \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A (f_A + B(\beta))} = \frac{B(\beta) \Leftrightarrow B_c}{g_A \varrho_{tot}(\beta)} , \end{aligned}$$

daß $B(\beta)$ kleiner sein muß als die nur von der Ringbreite abhängige, bereits definierte Konstante $B_c(A)$

$$d < 0 \quad \Leftrightarrow \quad B(\beta) < B_c(A) .$$

Somit kann es in der EC bei bistabiler Kinetik grundsätzlich nur zu dieser Instabilität homogen-stabiler Zustände kommen, wenn die analytisch-exakte Bedingung $d < 0$ bzw. $B < B_c$ erfüllt ist. Die bereits ausgeführten Berechnungen zum kritischen Abstand $\beta_c(\varrho_g \kappa)$, bei dem diese Bedingung erfüllt ist, werden dadurch exakt. Die Übereinstimmung zwischen linearem Kriterium und den globalen Berechnungen ist nicht zufällig, sondern explizit konstruiert, da die bisher verwendete globale Näherung für die Potential-Kopplungsfunktion $H_g = 1/g_A \Leftrightarrow 1/f_A$ eben auf die gleiche Dynamik der homogenen und ersten Mode in der GL-Gleichung führt

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow \langle u \rangle}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ H_{gal}(\delta x) &= H_0(\delta x) + \frac{1}{f_A} \approx H_g + \frac{1}{f_A} = \frac{1}{g_A} \Leftrightarrow \frac{1}{f_A} + \frac{1}{f_A} = \frac{1}{g_A} \\ \Rightarrow \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow \langle u \rangle}{\varrho_{tot}} + \frac{\kappa}{g_A} (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) \\ \Rightarrow \dot{\delta}_0 &= \left(\mu \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \right) \delta_0 , \quad \dot{\delta}_1 = \left(\mu \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right) \delta_1 . \end{aligned}$$

Demnach ist die Dynamik der nullten und ersten Mode mit EC-KF identisch mit der GL-KF bei obiger Wahl von H_g , was insbesondere bei Fragen der linearen Stabilität zu übereinstimmenden Ergebnissen führt. Quantitative Unterschiede treten bei Prozessen auf, bei denen auch höhere Moden beteiligt sind (z. B. Fronten bei kleinem κ), da deren Dynamik bzw. Dämpfungskoeffizienten nicht mehr identisch sind; bei großer Überdämpfung wie im Kuspensbereich ist die Abweichung kleiner, da hier die raumzeitliche Dynamik stärker nur durch die homogene und erste inhomogene Mode beschrieben werden kann und höhere Moden aufgrund der Dämpfung eher zu vernachlässigen sind.

Das reine Instabilitätsgebiet

Die oben formulierte erste Bedingung $\mu(E_0, \varrho_{tot}) \Leftrightarrow \kappa/g_A > 0$ für das spontane Auftreten von inhomogenen Lösungen wird allerdings nur in einem bestimmten Parametergebiet (E_0, ϱ_{tot}) erfüllt, welches von der speziellen Form des Reaktionsstroms abhängt. Bei einem kubischen Verlauf können wiederum analytische Ergebnisse erzielt werden; hier ist die explizite Abhängigkeit der Fixpunkte als Funktion von (E_0, ϱ) zwar im Prinzip durch die Cardanische Lösungsformel [238] analytisch gegeben, allerdings nur schlecht zu verwenden. Dieses technische Problem kann aber umgangen werden, indem man zuerst umgekehrt argumentiert und untersucht, welche Fixpunkte der Gleichung

$$i_r[u_0] = \frac{E_0 \Leftrightarrow u_0}{\varrho_{tot}}$$

im Fixpunkt die Ableitung κ/g_A besitzen, d. h. mit

$$\begin{aligned} i_r[u_0] &= b_0(u^3 + b_1u^2 + b_2u) \Rightarrow \mu = \Leftrightarrow \frac{di_r}{du} = \Leftrightarrow b_0(3u^2 + 2b_1u + b_2) = \frac{\kappa}{g_A} \\ \Rightarrow u_{1,2}(\kappa) &= \frac{1}{3} \left(\Leftrightarrow b_1 \pm \sqrt{b_1^2 \Leftrightarrow 3b_2 \Leftrightarrow \frac{3}{b_0} \frac{\kappa}{g_A}} \right) = u_{wp} \pm \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right)}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

somit liegen diese Fixpunkte $u_{1,2}(\kappa)$ auf der Grenze des Instabilitätsgebietes und erfüllen die Gleichung $\mu[u_{1,2}(\kappa)] \Leftrightarrow \kappa/g_A = 0$. Um die Parameter-Lage dieser kritischen Fixpunkte zu ermitteln, kann die Fixpunkt-Eigenschaft verwendet werden

$$i_r[u_{1,2}(\kappa)] = \frac{E \Leftrightarrow u_{1,2}(\kappa)}{\varrho_{tot}} \Rightarrow E = u_{1,2}(\kappa) + \varrho_{tot} i_r[u_{1,2}(\kappa)].$$

Somit ist der homogene Fixpunkt im durch $E_1 < E_0 < E_2$

$$E_1 = u_1(\kappa) + \varrho_{tot} i_r[u_1(\kappa)] \quad , \quad E_2 = u_2(\kappa) + \varrho_{tot} i_r[u_2(\kappa)] \quad (2.32)$$

aufgespannten Parametergebiet (E_0, ϱ_{tot}) räumlich instabil.

Durch Einsetzen von Glg. 2.31 in Glg. 2.32 folgt nach kurzer Rechnung für die Lage des reinen Instabilitätsgebietes

$$E_{1,2} = E_{eq}(\varrho_{tot}) \pm \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right) \left\{ 1 \Leftrightarrow \frac{\varrho_{tot}}{3} \left(2\lambda_{wp} + \frac{\kappa}{g_A} \right) \right\}},$$

welches bei

$$\begin{aligned} u_1(\kappa) = u_2(\kappa) &\Rightarrow \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right)} = 0 \\ \Rightarrow \frac{\kappa}{g_A} = \lambda_{wp} \quad \text{oder} \quad \varrho_{tot} = \varrho_{cusp} &\Leftrightarrow \frac{B_c \Leftrightarrow B}{g_A \lambda_{wp}} = \varrho_{cusp} \left(1 \Leftrightarrow \frac{B_c \Leftrightarrow B}{g_A} \right) \end{aligned}$$

beginnt, was mit dem Anfang des durch die globale Näherung ermittelten inhomogenen Bistabilitätsgebiet übereinstimmt und somit bei $B < B_c$ außerhalb der Kuppe des homogenen Bistabilitätsgebietes liegt. Ist die geometrische Instabilitäts-Bedingung erfüllt, so bifurkiert das Instabilitätsgebiet bei $B = B_c$ bzw. $\beta = \beta_c$ aus dem Kuspunktpunkt ϱ_{cusp} heraus (s. Abb. 2.39), da hier der Kuspunktpunkt mit dem Entstehungspunkt des Instabilitätsgebietes übereinstimmt; bei kleineren Abständen $\beta < \beta_c$ wächst die Größe des Gebietes. Demnach tritt die Instabilität nicht nur im bistabilen Bereich auf, sondern betrifft auch monostabile Fixpunkte vor der Kuppe.

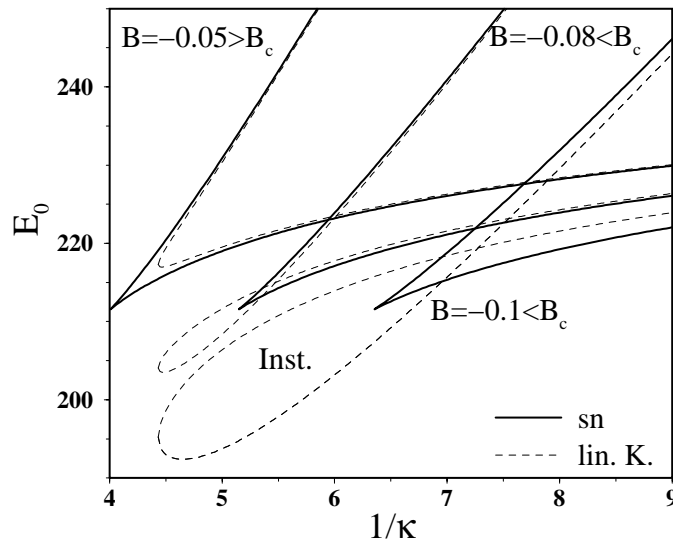


Abb. 2.39: Entstehung des Instabilitätsgebietes (lineares Kriterium, gestrichelt) bei Verringerung des Faktors B auf Werte unterhalb von B_c ($A = 0.9$, $B_c(A) = \Leftrightarrow 0.0635$). Den bei positiv-globaler Kopplung ($B = \Leftrightarrow 0.05$) eingezeichneten Linien innerhalb des homogenbistabilen Bereichs (dick) kommt keine Bedeutung zu; bei $B < B_c$ schneiden sich die Linien und ein Teil des Instabilitätsgebietes liegt außerhalb der homogenen Kuppe; gleichzeitig verschieben sich aufgrund der Verringerung des Gesamt-Elektrolyt-Widerstandes alle Gebiete zu kleineren Werten von κ .

Da sich auch komplizierte Reaktionsströme in der Nähe der Kusppe bekanntermaßen auf eine kubische Normalform bringen lassen, tritt in Kusppe-Nähe

$$\varrho_{cusp} = \frac{1}{\lambda_{wp}}, \quad \lambda_{wp} = \Leftrightarrow \left. \frac{\partial i_{r,generell}}{\partial u} \right|_{u=u_{wp,generell}}$$

generell bei $\beta < \beta_c(A)$ bei allen Reaktionsströmen mit negativ-differentiellem Bereich die räumliche Instabilität auf; dies gilt also auch für Reaktionsströme, bei denen bei größerer Aufladung der DL aufgrund von Oberflächen-Vergiftung der Reaktionsstrom nicht wieder ansteigt (wie z. B. bei Metallaufösungen). Als einfache experimentelle Richtlinie kann auch die Bedingung

$$\kappa < \lambda_{wp} g_A \quad \Rightarrow \quad \sigma < L \lambda_{wp} g_A \quad \text{neben} \quad \beta < \beta_c(A) \quad (2.33)$$

formuliert werden; diese Relation stellt aber keine zusätzliche mathematische Zwangsbedingung dar, sondern beschreibt lediglich den Sachverhalt, daß das Instabilitätsgebiet bzw. die Kusppe im experimentell zugänglichen Leitfähigkeits-Bereich liegen muß und somit erreicht werden kann. Nach obiger Relation ist dies eher der Fall, wenn eine große (L) wie auch breite (g_A) Ring-Elektrode verwendet wird und Reaktionen mit großen negativ-differenziellen Ableitungen untersucht werden (λ_{wp}).

Die Feinstruktur der stationären Domänen

Abb. 2.40 stellt das Instabilitätsgebiet zusammen mit dem numerisch berechneten Existenzgebiet der sD bei $\beta = 0$ dar. Im reinen, durch (I) gekennzeichneten Instabilitätsgebiet sind alle homogenen Zustände räumlich instabil. Da das Gebiet den Kusppe-Punkt selbst umfaßt und sich in das homogene Bistabilitätsgebiet hinein erstreckt, sind hier dann beide homogen-stabilen Zustände räumlich instabil.

Außerhalb des Instabilitätsgebietes koexistieren die sD mit den monostabil-homogenen Fixpunkten (II); hinter dem Schnittpunkt ϱ_{cusp}^{inhom} und somit bei kleinerer Leitfähigkeit erhält man bei Potentialwerten in Nähe der Equistabilität die bereits erörterten, mit beiden homogenen Zuständen koexistierenden stationären Domänen (IIa). Die beiden Instabilitäts-Linien schneiden sich auf der Equistabilitäts-Linie bei

$$\varrho_{tot} = \varrho_{cusp} + \frac{B_c \Leftrightarrow B}{2 g_A \lambda_{wp}} = \varrho_{cusp} \left(1 + \frac{B_c \Leftrightarrow B}{2} \right) =: \varrho_{cusp}^{inhom}, \quad (2.34)$$

nach dem Schnittpunkt ist nur noch der jeweils metastabil-homogene Zustand räumlich instabil, d. h. im Parametergebiet (III)

$$\begin{aligned} E_{sn,1} &> E_0 > E_2 \\ E_2 &= E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow \sqrt{\frac{1}{3 b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right)} \left\{ 1 \Leftrightarrow \frac{f_A + B}{3 \kappa} \left(2 \lambda_{wp} + \frac{\kappa}{g_A} \right) \right\} \\ E_{sn,1} &= E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow \frac{2}{3} \frac{f_A + B}{\kappa} \sqrt{\frac{1}{3 b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{f_A + B} \right)^3} \end{aligned}$$

ist der metastabile, passiv-homogene Zustand räumlich instabil, was dem bereits aus der Sichtweise der globalen Kopplung in Abb. 2.38 dargestellten Effekt exakt entspricht.

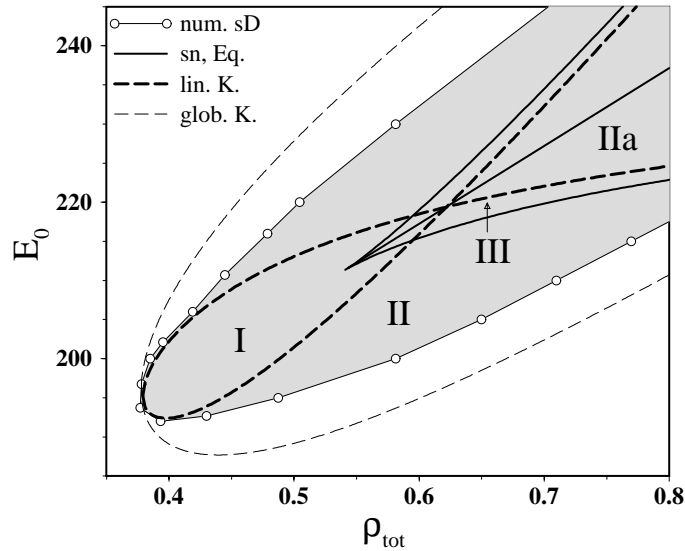


Abb. 2.40: Existenzgebiet der stationären Domänen im Kuspensbereich, die entweder als einzige Attraktoren vorliegen (I), mit dem monostabilen homogenen FP (II), mit beiden homogenen FP im bistabilen (IIa) oder mit dem stabileren der beiden FP's (III) koexistieren ($\beta = 0$).

Somit liegt faktisch bei naher RE das zu beobachtende homogene Bistabilitätsgebiet zwischen $E_2(\rho_{tot})$ und $E_1(\rho_{tot})$ mit obigem Schnittpunkt (Glg. 2.34) als Kuspens, da es z. B. bei der Verfolgung des passiv-homogenen Zustandes bei Werten von E_0 unterhalb von E_2 zu einem, durch beliebig kleine Fluktuationen bedingten, *inhomogenen* Übergang kommt. Anders ausgedrückt, verschwindet die kritische Nukleationsgröße ($l_{nuk} \rightarrow 0$) bei diesem dann autonom erfolgenden Übergang. Induziert man in diesem Bereich einen beliebig kleinen Störkeim bei $x = 0$, so wird nach obigen Ausführungen durch die negative Kopplung die nun endliche Amplitude der ersten Mode $\delta_1(0)$ verstärkt. Das Vorzeichen von $\delta_1(0)$ wird durch die Störung festgelegt; bei einer noch passiveren Störung des metastabilen passiven Zustandes bildet sich durch die Amplitudenverstärkung ein Potential-Maximum bei $x = 0$ aus, während das Potential auf der gegenüberliegenden Seite sinkt und damit aktiver wird. Dadurch entstehen bei $x = 0.5$ zwei Aktivierungsfronten, deren Geschwindigkeit im dynamisch-bistabilen Gebiet dann abnimmt (s. Abb. 2.48, e). Das raumzeitliche Verhalten bei einem kleinen, aktiven Störkeim bei $x = 0$ unterscheidet sich qualitativ von den Übergängen oberhalb von E_2 nur durch das Verschwinden der kritischen Nukleationsgröße; d. h. an der Stelle der Störung entwickeln sich zwei Aktivierungsfronten, während das Potential auf der anderen Seite des Rings steigt.

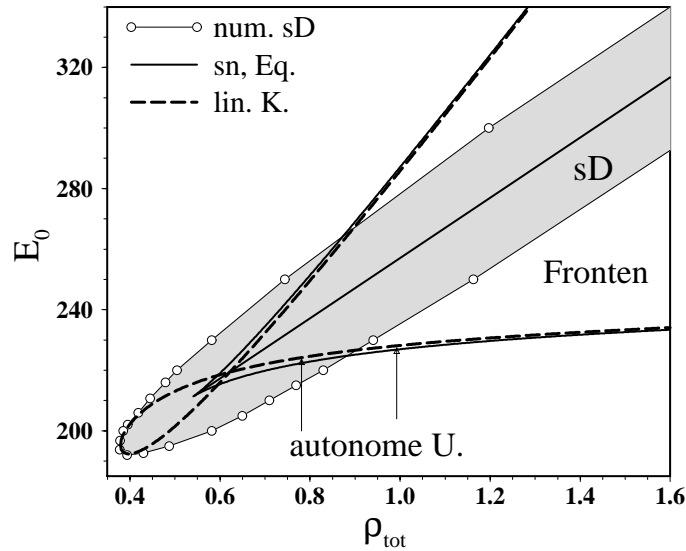


Abb. 2.41: Parameter-Gebiete mit unterschiedlicher asymptotischer Dynamik. Frontlösungen in die stabilen, homogenen Fixpunkte mit abnehmender Geschwindigkeit existieren nur außerhalb des sD-Gebietes; autonome Übergänge führen entweder auf die sD oder auf die stabilen Fixpunkte.

Das asymptotische Schicksal dieser autonomen Übergänge hängt von der lokalen Dynamik ab; bei großem κ im Kuspennbereich koexistieren die stationären Domänen, die einen Übergang in den räumlich stabilen aktiven Zustand verhindern. Bei kleinerer Leitfähigkeit überlappen das Koexistenz-Gebiet und das Instabilitätsgebiet des metastabilen Zustandes nicht mehr; folglich führt eine Fluktuation asymptotisch auf den homogenen stabilen Zustand. Die Differenz zwischen der homogenen sn-Bifurkation $E_{sn,1}$ und E_2 nimmt bei großen Widerständen bzw. kleinen Leitfähigkeiten ab, da sich E_2 asymptotisch $E_{sn,1}$ annähert (s. Abb. 2.41)

$$\begin{aligned}
 E_2 &= E_{eq}(\varrho_{tot}) + \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{f_A + B}{g_A \varrho_{tot}} \right) \left\{ 1 \Leftrightarrow \frac{\varrho_{tot}}{3} \left(2\lambda_{wp} + \frac{f_A + B}{g_A \varrho_{tot}} \right) \right\}} \\
 \Rightarrow \lim_{\varrho_{tot} \rightarrow \infty} E_2 &= E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow \sqrt{\frac{\lambda_{wp}}{3b_0}} \frac{2}{3} \varrho_{tot} \lambda_{wp} \\
 E_{sn,1} &= E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow \frac{2}{3} \varrho_{tot} \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \right)^3} \\
 \Rightarrow \lim_{\varrho_{tot} \rightarrow \infty} E_{sn,1} &= E_{eq}(\varrho_{tot}) \Leftrightarrow \frac{2}{3} \varrho_{tot} \lambda_{wp} \sqrt{\frac{\lambda_{wp}}{3b_0}} = \lim_{\varrho_{tot} \rightarrow \infty} E_2 .
 \end{aligned}$$

Folglich lassen sich diese autonom auftretenden, inhomogenen Übergänge besser in Kuspennähe beobachten, während bei kleinerer Leitfähigkeit oder größerer Systemgröße dieser Effekt quasi zu vernachlässigen ist. Auch die anderen global-bedingten Effekte nehmen dann ab; so steigt die relative Größe des Potentialintervalls, in dem normale Frontlösungen existieren, wobei deren Abbremsung abnimmt.

Die Abb. 2.42 dokumentiert die Relevanz des Widerstandes bei Variation des externen Potentials E_0 ; bei kleinem Widerstand $\varrho < \varrho_{cusp}^{inhom}$ beobachtet man zwei Hysterese-Bereiche, die durch den reinen Instabilitätsbereich getrennt werden, in dem zwangsläufig stationäre Domänen auftreten (Abb. 2.42, a). Ignoriert man bei der Interpretation von globalen Meßdaten die Positionierung der RE, so könnte man fälschlicherweise auf zwei bistabile Bereiche in der lokalen Dynamik schließen, obwohl die lokale Dynamik monostabil ist. Der Beginn des homogenen Bistabilitätsgebietes bei größerem Widerstand kann nicht beobachtet werden (Abb. 2.42, b), erst bei $\varrho > \varrho_{cusp}^{inhom}$ koexistieren dann zwei bzw. drei stationäre Zustände (Abb. 2.42, c). Innerhalb des Überlappungsgebietes gelangt man bei Variation von E_0 aufgrund der räumlichen Instabilität über die autonomen Übergänge immer auf den sD-Lösungsast, während bei großem Widerstand (Abb. 2.42, d) stationäre Domänen nur durch inhomogene Störungen in Equistabilitäts-Nähe entstehen.

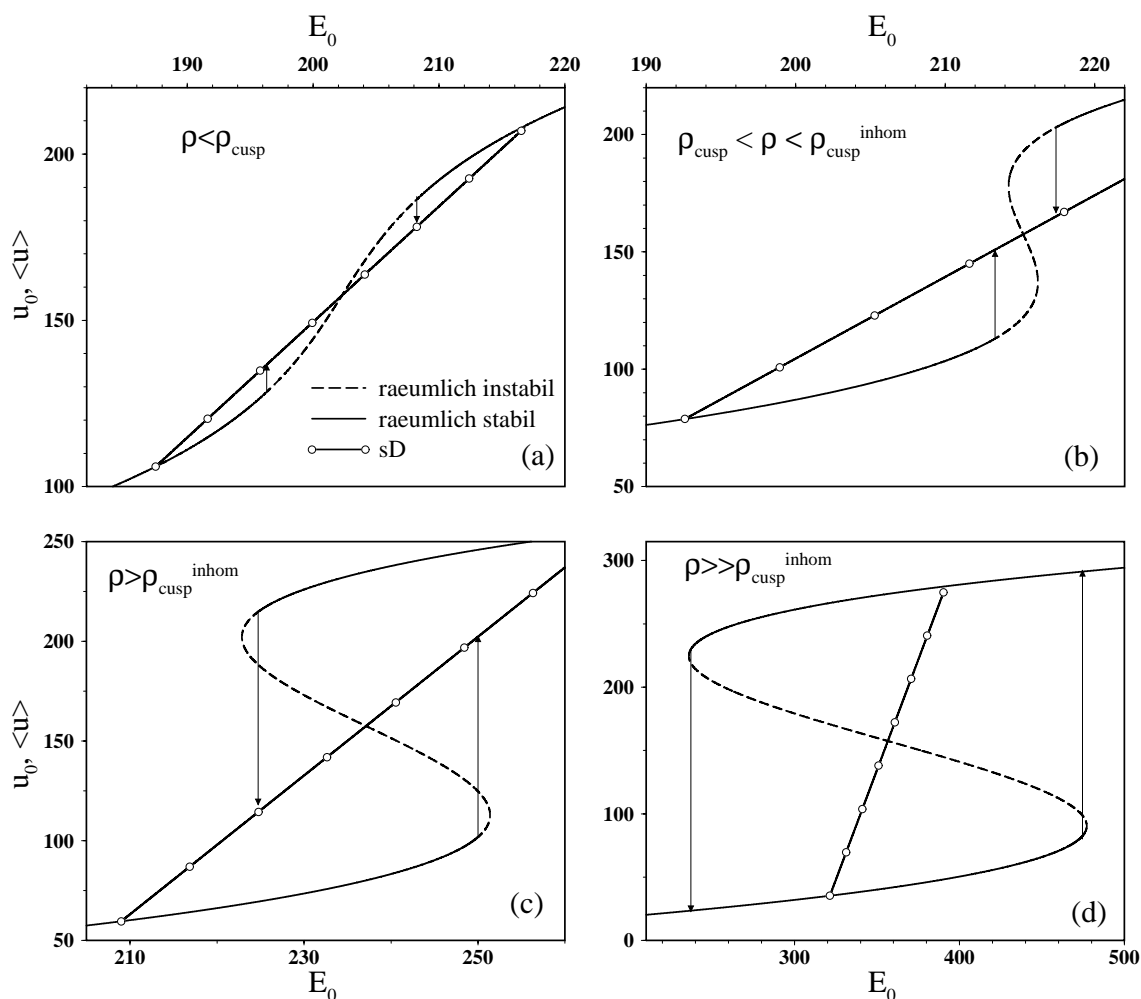


Abb. 2.42: Lokale Fixpunkte u_i^0 und die global-analytisch berechneten Mittelwerte der stationären Domänen als Funktion von E_0 bei $\varrho_{tot} = 0.45$ (a), $\varrho_{tot} = 0.58$ (b), $\varrho_{tot} = 0.8$ (c) und $\varrho_{tot} = 2$ (d); man vergleiche mit Abb. 2.40 und Abb. 2.41.

Das negative Fernzünden

Eine weitere Konsequenz der negativ-nichtlokalen Kopplungsfunktion wurde ebenfalls von P. Strasser/FHI bei räumlich aufgelösten Experimenten bei der Oxidation von Ameisensäure [183] auf einer Ring-Elektrode ($A \approx 0.76$) beobachtet. Hier wurde zur experimentellen Verifikation obiger theoretischer Ergebnisse die RE auf der Symmetrieachse bei $\beta = 0$ positioniert und die raumzeitliche Doppelschichtaufladung $u(x, t)$ durch 11 verteilte Meß-Elektroden in Nähe der Phasengrenze gemessen. Im Gegensatz zu den Untersuchungen bei der Peroxodisulfat-Reaktion konzentrierten sich diese Experimente auf die Frontstrukturen in Nähe der unteren sn-Bifurkation. Wird der metastabil-passive Zustand aktiv gestört, beobachtet man auch hier einen normalen Frontübergang in die aktive Phase, bei dem die Frontgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit den theoretischen Resultaten leicht abnimmt. Wird hingegen der passive Zustand durch einen lokalen Spannungspuls bei $x = 0$ *zusätzlich* passiviert, induziert diese Störung auf der gegenüberliegenden Seite des Rings (bei $x = 0.5$) einen Übergang ins Aktive.

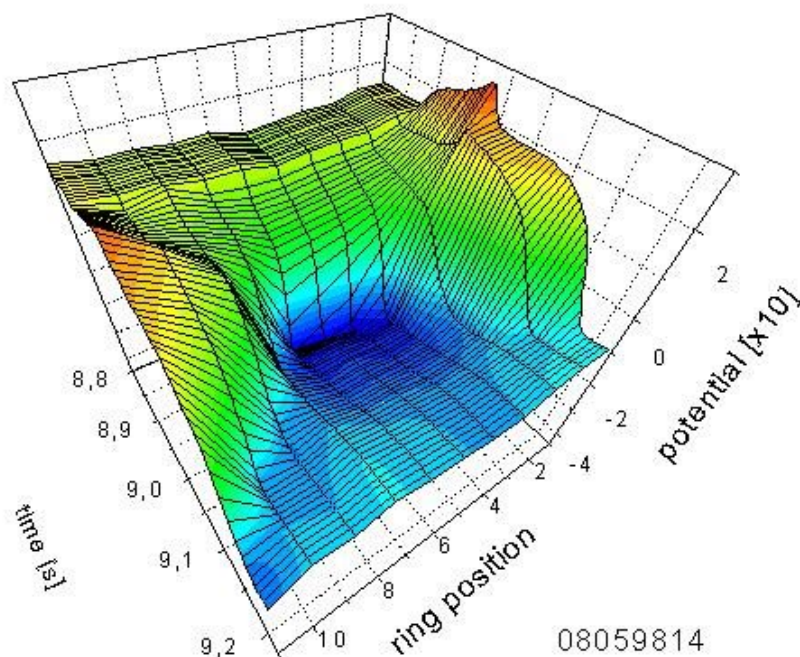


Abb. 2.43: Raumzeitliche experimentelle Messung von P. Strasser zum negativen Fernzünden (aus [183]). Die zusätzlich passive Störung erfolgte bei Ringposition 12 und somit an den Rändern der Darstellung. Nach einer kurzen Induktionsphase tritt in der Mitte ein Übergang in die aktive Phase auf.

Dieses auch im Hinblick auf Kap. 4.2.2 als 'negatives Fernzünden' zu bezeichnende Phänomen [181] ist mechanistisch stark mit den autonomen Übergängen verwandt und tritt, wie aus der schematischen Abb. 2.38 abzulesen ist, bei etwas größerem Potential $E_0 > E_2$ oberhalb des Instabilitätsgebietes in sn-Nähe auf.

Aus negativ-globaler Sicht wird durch die inhomogene Passivierung der Mittelwert und damit die lokale Dynamik aus dem inhomogenen Bistabilitätsgebiet verschoben, so daß alle nicht zusätzlich passivierten Bereiche der DL auf den monostabilen, aktiven Fixpunkt fallen. Gleichzeitig relaxiert auch der passivierte Bereich, was eine Verminderung des Mittelwertes bewirkt (s. Abb. 2.44, li). Als Konsequenz tritt eine Konkurrenz zweier Relaxationsprozesse ein; ist die passive Störung zu klein oder relaxiert sie zu schnell, wird die aktivere Phase durch den bei kleinerem Mittelwert wieder existierenden, instabilen Fixpunkt $u_2(<u>)$ eingefangen und relaxiert auf den metastabilen Fixpunkt $u_3(<u>)$ zurück. Bei größerer Passivierung gelingt das Anregen des Übergangs, der aktivere Bereich liegt bei nun inhomogen-bistabiler Dynamik im aktiven Fixpunkt $u_1(<u>)$ und zwei Aktivierungsfronten dringen in den passivierten Bereich ein (s. Abb. 2.48, d).

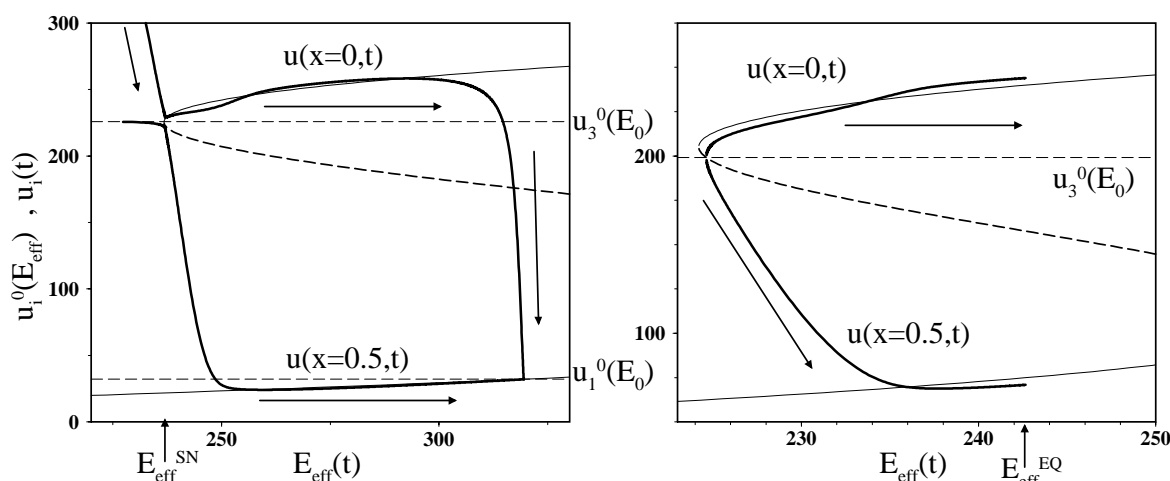


Abb. 2.44: Prozesse kurz vor und im Instabilitätsbereich aus Sicht der globalen Theorie. Die linke Abb. dokumentiert das negative Fernzünden; der Fixpunkt u_3^0 ist räumlich stabil, aber durch die zusätzliche Passivierung bei $x = 0$ liegt $E_{eff}(0)$ links von der sn-Bifurkation E_{eff}^{sn} . Dadurch relaxiert der nicht passivierte Bereich bei $x = 0.5$ auf den monostabilen, aktiven Fixpunkt, gleichzeitig verschiebt sich $E_{eff}(t)$ wieder zu größeren Werten (Parameter s. Abb. 2.45, li, c). Die rechte Abb. dokumentiert das raumzeitliche Verhalten im Instabilitätsgebiet bei etwas kleinerem E_0 : der passiv-homogene Fixpunkt liegt nun auf dem instabilen Ast. Somit erhält man bei beliebig kleiner passiver Störung bei $x = 0$ einen Übergang, der hier im Kuspensbereich auf eine sD führt ($E_0 = 217, \varrho_{tot} = 0.7, \beta = 0$).

Im Vergleich dazu zeigt sich bei der EC-KF ein qualitativ ähnliches, aber quantitativ leicht anderes Verhalten. Durch den Abfall der KF ist die Kopplung zwischen gegenüberliegenden Punkten des Rings maximal negativ. Da es bereits zu einer Front-Initialisierung kommt, wenn nur ein kleiner Raumbereich hinreichend aktiviert wird,

tritt der Effekt bei der EC-KF schon bei deutlich kleinerer Passivierung auf. Im Gegensatz zur globalen Kopplung verlagert sich nicht der gesamte nicht-passivierte Bereich zu aktiven Potentialwerten, sondern primär der gegenüberliegende Raumbereich bei $x = 0.5$, der durch den passiven Bereich bei $x = 0$ maximal ins Aktive verschoben wird. Durch die lokalisierte und hier stärkere negative Kopplung kommt dieser Raumbereich leichter am instabilen Fixpunkt vorbei und erzeugt dann zwei Aktivierungsfronten (s. Abb. 2.48, c).

Betrachtet man die Zeitentwicklung dieses Raumbereiches $u(x=0.5, t)$, so erkennt man während des Nukleationsprozesses die Wechselwirkung mit der instabilen, zeitabhängigen Nullstelle $u_2(<u>)$ (s. Abb. 2.45, li). Ist die passive Störung zu klein, wird die Aktivierung abgefangen (Fall a). In Nähe der kritischen Störstärke ist die Aktivierung zuerst nah an der Nullstelle sehr langsam, und man beobachtet erst nach einer Induktionsphase den dann schnell eintretenden Übergang in die aktive Phase $u_1(<u>)$ (Fall b); bei größeren Störstärken ist die Verzögerung deutlich geringer (Fall c).

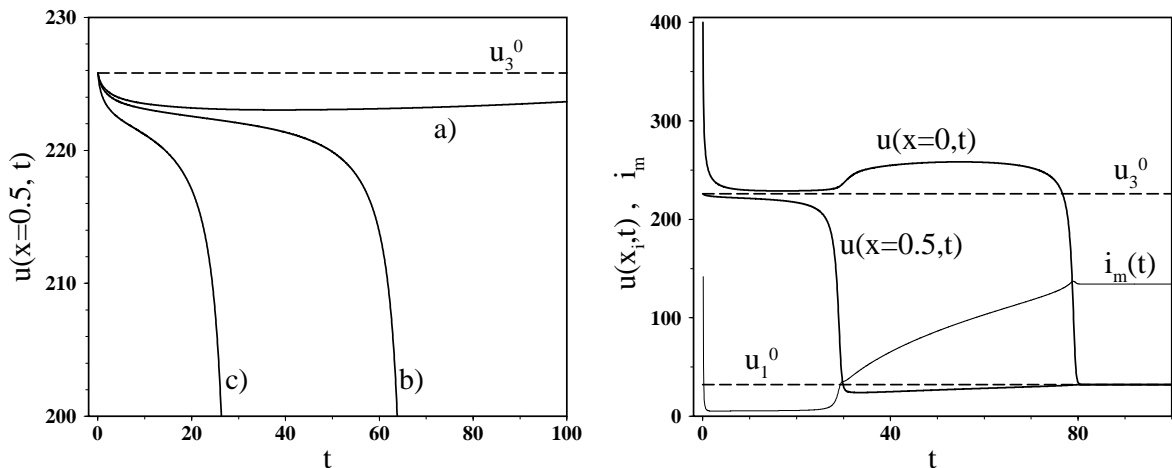


Abb. 2.45: Zeitliche Entwicklung der DL bei $x = 0.5$ während der Nukleation (links). Anfangsbedingungen waren bei ($E_0 = 233.5$, $\rho_{tot} = 1.5$, $\beta = 0$) der metastabile passive Zustand $u_3^0 = 225.8$ zusammen mit einem noch passiveren Bereich $u = 400$ der relativen Größe $l_{nuk}^{Passiv} = 0.0625$ (a), $l_{nuk}^{Passiv} = 0.075$ (b) und $l_{nuk}^{Passiv} = 0.125$ (c) um $x = 0$.

Die rechte Abb. zeigt die beiden lokalen Zeitserien während des gesamten Übergangs bei Anfangsbedingung (c) korrespondierend zur x-t-Darstellung in Abb. 2.48, d; ebenfalls eingezeichnet ist die Gesamtstromdichte $i_m(t)$ und die beiden homogenen FP's u_1^0 und u_3^0 (beide gestrichelt).

Nach der Nukleationsphase zeigt sich dann das normale Verhalten bei negativ-globaler Kopplung im dynamisch-bistabilen Gebiet; die passivierte Phase steigt wieder (s. Abb. 2.45) und liegt bei $u_3(<u>)$, und der aktive Bereich liegt bis zum Ende des Übergangs bei aktiveren Potentialwerten, die Frontgeschwindigkeit nimmt ab und je nach lokaler Parameterlage (s. Abb. 2.41) liegt asymptotisch entweder eine stationäre Domain oder der aktiv-homogene Zustand vor (s. Abb. 2.44).

Beim Ameisensäure-Experiment läßt sich ein grob ähnliches Zeitverhalten in den lokalen Zeitserien beobachten (s. Abb. 2.46). Im Vergleich zu den theoretischen Berechnungen (s. Abb. 2.45, re) zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung sowohl im Gesamtstrom wie auch im nicht-passivierten Bereich bei $x = 0.5$; das Potential liegt nach der Induktionsphase unterhalb des asymptotischen Fixpunktes u_1^0 und steigt erst im Verlauf des Übergangs. Deutliche Abweichungen treten im Bereich der zusätzlichen Passivierung $u(x=0, t)$ auf, hier wird im Gegensatz zur streng bistabilen Fernzündung kein erneuter Anstieg während des Front-Übergangs beobachtet. Dies mag auf irreversible Vergiftungs-Prozesse während der Passivierung oder auf komplexere Dynamik zurückzuführen sein, da zur Beschreibung der Oxidation von Ameisensäure eigentlich mindestens zwei raumzeitliche Variablen vonnöten sind [136].

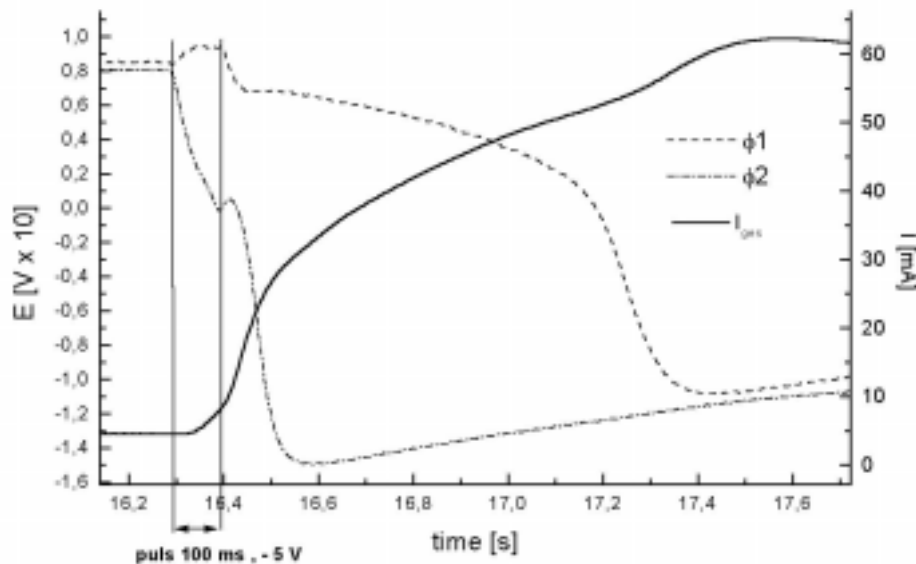


Abb. 2.46: Im Vergleich zu Abb. 2.45, re experimentell ermittelte lokale Zeitserien (von P. Strasser, aus [183]). Die Passivierung erfolgte in Nähe der Meß-Sonde 1 ($\Phi_1(t) = u(x=0, t)$, $\Phi_2(t) = u(x=0.5, t)$).

Der Mechanismus des negativen Fernzündens kann mit den autonomen Übergängen verglichen werden; auch dort tritt bei einer passiven Störung bei $x=0$ eine Aktivierung bei $x=0.5$ ein. Aufgrund der räumlichen Instabilität ist die kritische Keimgröße für diesen Effekt bei $E_0 < E_2$ aber beliebig klein, während das obige Fernzünden erst ab einer endlichen passiven Störstärke auftritt. Somit kann das Fernzünden als eine stetige Fortsetzung der autonomen Übergänge bzw. der Turing-ähnlichen Instabilität mit nun endlicher Störstärke angesehen werden.

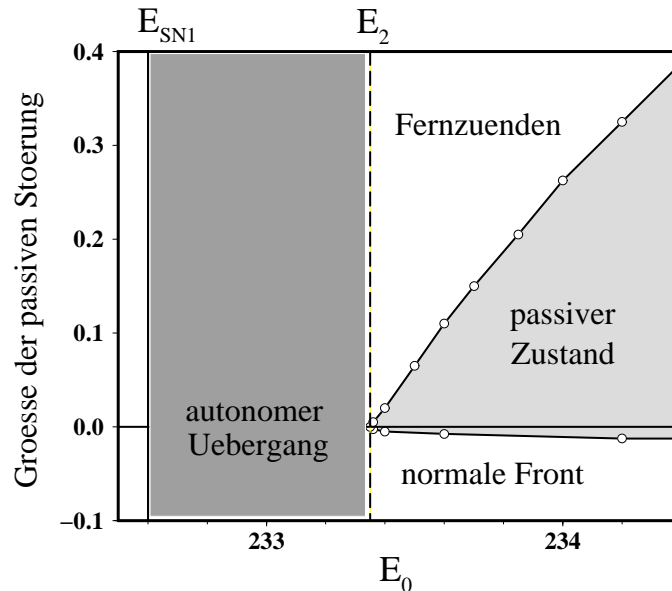


Abb. 2.47: Induzierte und autonome Übergänge bei $q_{tot} = 1.5$ in der Nähe der sn-Bifurkation $E_0 > E_{sn,1}$. Im Bereich $E_0 > E_2$ wurde der metastabile passive Zustand $u_3^0(E_0)$ mit einem passiven (rechteckigen) Keim der relativen Breite l_{nuk}^{Passiv} und der Höhe $u_3^0(E_0) + 150$ ($u_3^0(E_0) \approx 220$) gestört und numerisch bestimmt, ab welcher Breite des passiven Keims eine negative Fernzündung erfolgte. Die erforderliche Größe nimmt bei kleinerem Abstand zur sn-Bifurkation ab, bis bei $E_0 < E_2$ ohne Störung ein inhomogener Übergang in den aktiv-homogenen Zustand auftritt. Ebenfalls eingezeichnet ist das Gebiet der durch eine aktive Störung induzierten klassisch-bekannt Frontübergänge, welches bei sehr viel kleineren Störgrößen liegt (Keim $u_3^0(E_0) \Leftrightarrow 40$) und naturgemäß ebenfalls bei $E_0 = E_2$ endet.

Wie Abb. 2.47 dokumentiert, verkleinert sich die erforderliche Größe der passiven Störung, wenn das Potential E_0 näher an den bei E_2 beginnenden Instabilitätsbereich herangebracht wird; bei $E_0 = E_2$ verschwindet die kritische Störgröße, und man erhält Übergänge bei beliebig kleiner passiver oder aktiver Störung. Diese durch die räumliche Instabilität entstehenden inhomogen-autonomen Übergänge wurden im Ameisensäure-Experiment bislang nicht gefunden, was an der Kleinheit des Instabilitätsgebietes bei großem Abstand von der Kuspel liegen könnte (s. Abb. 2.41).

Außerhalb des Instabilitätsgebietes hängt die erforderliche Störgröße aufgrund der Konkurrenz der beiden Relaxationsprozesse in der Nukleationsphase stark von der räumlichen Form der Passivierung wie auch vom Reaktionsstrom ab. Da der Effekt einfacher auftritt, wenn der zusätzlich passivierte Bereich nur langsam zurück relaxiert, wird das negative Fernzünden leichter bei Systemen beobachtet, bei denen die lokale Dynamik im passiven Bereich tatsächlich 'passiver', d. h. langsamer wird. Für die hier betrachtete Standardkinetik bedeutet dies, daß zum einen die Fernzündung bei einer räumlich breiteren, aber entsprechend weniger passiven Störung bereits bei einem kleinerem Anfangsmittelwert $\langle u \rangle(0)$ erfolgt. Zum anderen tritt der analoge Effekt an der oberen sn-Bifurkation einfacher auf, da der dann zusätzlich aktivierte Bereich bei kleinem Reaktionsstrom liegt und folglich erst langsamer ansteigt. Analoges gilt auch für eine endliche Stördauer; relaxiert der zusätzlich passivierte Bereich nicht sofort wieder zurück, sondern bleibt kurzfristig 'gepinnt', wird der Konkurrenzmechanismus außer Kraft gesetzt, und die Aktivierung erfolgt leichter.

Abb. 2.48: x-t-Darstellungen des raumzeitlichen Verhaltens bei ($\beta = 0, \varrho_{tot} = 1.5$) :

a): Im Koexistenz-Bereich in Nähe der Equistabilität ($E_0 = 300$) entstehen durch eine aktive Störung im Zentrum des metastabil-passiven Zustandes zwei Aktiv-Fronten, die abbremsen und dann stehenbleiben ($l_{nuk} = 0.03, T_{Max} = 400$).

b): Stört man bei gleichen Parametern wie (a) den stabil-aktiven Zustand durch einen passiven Keim im Zentrum, so entwickeln sich *Passiv*-Fronten und asymptotisch ebenfalls eine stationäre Domaine (Breite der aktiven Phase $l_{nuk} = 0.95, T_{Max} = 400$).

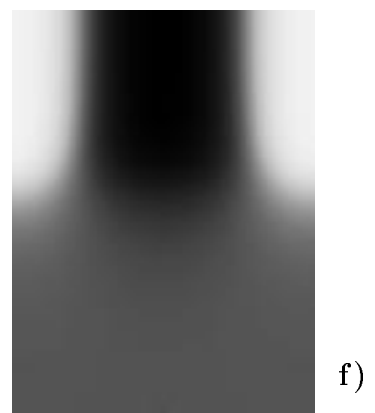
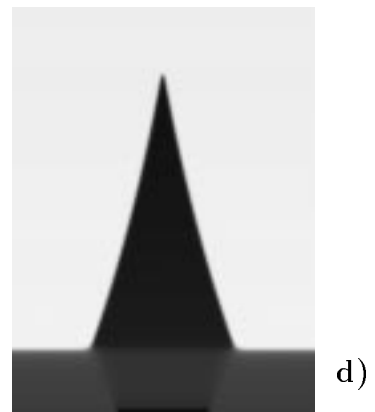
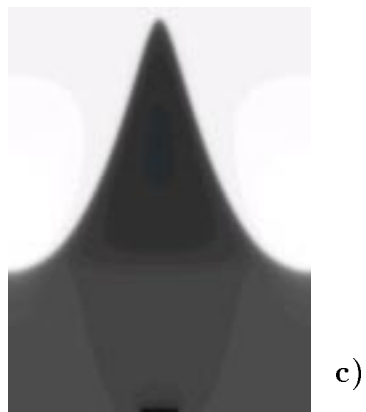
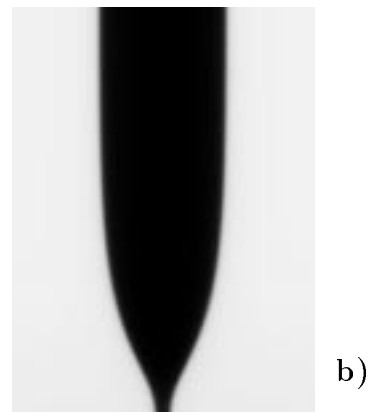
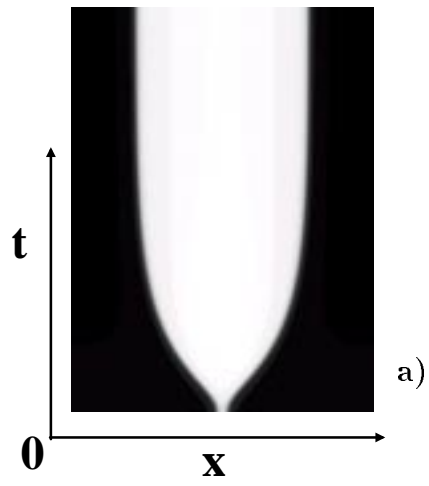
c): Negatives Fernzünden in Instabilitäts-Nähe ($E_0 = 233.5$) durch einen zusätzlich passivierten Keim im Zentrum mit Höhe $u = 400$ und Breite $l_{nuk}^{Passiv} = 0.125$; korrespondierend zu Abb. 2.45, c ($T_{Max} = 80$).

d): Negatives Fernzünden bei global/lokaler Kopplung, gleiche Parameter wie c); ($D_g \approx \epsilon 0.2$ nach Näherungsglg. 2.25, $D_L = 2 * 10^{-5}, l_{nuk}^{Passiv} = 0.30, T_{Max} = 150$).

e): Autonomer Übergang im Instabilitätsgebiet bei $E_0 = 233$; Anfangsbedingungen waren der homogen-passive Zustand und ein sehr kleiner passiver Keim im Zentrum ($T_{Max} = 120$).

Zwischen dem sD-Bereich (a, b) und den Effekten an der unteren sn-Bifurkation (c, d) existieren normale Frontlösungen mit abnehmender Geschwindigkeit (s. Abb. 2.32, e).

f): Entstehung einer stationären Domaine bei ($E_0 = 210, \varrho_{tot} = 0.5$) im reinen Instabilitätsgebiet in Kuspennähe. Anfangsbedingungen waren der monostabile Zustand und ein sehr kleiner passiver Keim im Zentrum ($T_{Max} = 40$).



2.5 Zusammenfassung und Vergleiche

In den letzten Abschnitten wurde eine systematische Untersuchung der Frontausbreitung auf dünnen 3D-Ringen bei streng bistabiler Dynamik dargestellt.

Bei asymptotischer Versuchsführung, d. h. bei weit entfernter RE und ausgeschaltetem, externem Widerstand ($B = 0$), bewirkt eine lokalisierte Potentialinhomogenität aufgrund des nichtlokalen Charakters der Potential-Kopplungsfunktion auch in größerer Entfernung eine Veränderung der effektiven Dynamik, was zu einem frontartigen und beschleunigten Übergang führt. Diese Front-Beschleunigung wurde experimentell zuerst wohl von B. Sullivan bei der Eisenauflösung [165], dann von G. Flätgen bei der Peroxodisulfat-Reaktion [159] und von R. Otterstedt bei der Kobaltauflösung [177] beobachtet und ist mittlerweile auch in vereinfachten 2D-Geometrien numerisch simuliert worden ([160], [177]).

Dabei ist der Begriff einer 'beschleunigten Front' eher gedanklich als mathematisch richtig, da eine bistabile RD-Front als lokalisierte Struktur verstanden wird, bei der im hinreichenden Abstand vom Front-Interface die beiden stabilen, unveränderten Lösungen vorliegen. Im Gegensatz dazu sind die elektrochemischen Fronten eher als Überlagerung einer frontartig-räumlichen und einer lokalen Relaxation der Phasen zu verstehen, bei der somit die gesamte Arbeitselektrode gleichzeitig am Übergang teilnimmt. Die raumzeitliche Relaxation auf die stabile Phase wird insbesondere bei großem Verhältnis der Leitfähigkeit zu Ringgröße, Ringbreite und charakteristischer Größe des Reaktionsstroms deutlich, während im entgegengesetzten Grenzfall die nichtlokalen Effekte nur schwach in Erscheinung treten und die Fronten den RD-Fronten ähneln. Durch die (nicht exakte) Abbildung der nichtlokalen Potential-KF auf die global/lokale Kopplung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad D_L \ll 1$$

können die diesbezüglich in Kap. 2.1 abgeleiteten Ergebnisse auch für die EC-Fronten verwendet werden, wobei durch die Vernachlässigung des nichtlokalen Abfalls wie auch des keineswegs beliebig kleinen lokalen Anteils die scharfen Effekte und deren analytische Berechnung bei der global/lokalen Kopplung nicht exakt übernommen werden können; trotzdem ermöglicht die gedankliche Einbeziehung des globalen Kopplungs-Anteils in die lokale Dynamik bzw. das Konzept des mittelwertsabhängigen effektiven Potentials ein zumindest qualitatives Verständnis der auftretenden Effekte.

Neben der positiv-nichtlokalen Potentialkopplung wird die Kopplung in Folge des Kontrollmodus über einen weiteren streng globalen Term ergänzt ($B \neq 0$), der sich allerdings nicht auf die Potential-KF, sondern nur auf den globalen und zeitabhängigen Parameter des Metall-Potentials $\Phi_m(t)$ auswirkt; mathematisch

läßt sich dieser entstehende Kopplungsbeitrag zusammen mit der Potential-KF H_0 zu einer Gesamt-KF H_B vereinigen, welche die raumzeitliche Entwicklung der Doppelschichtaufladung $u(x, t)$ in integraler Weise beschreibt

$$\begin{aligned}
\partial_t u(x, t) &= \dot{\varphi}_r[u] + \frac{\Phi_m(t) \leftrightarrow u}{\varrho_{elc}} + \kappa \int_0^1 H_0(|x \leftrightarrow x'|) (u(x') \leftrightarrow u(x)) dx' \quad (2.35) \\
&= \dot{\varphi}_r[u] + \frac{E_0 \leftrightarrow u}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 \left(H_0 + \frac{B}{f_A(f_A + B)} \right) (u(x') \leftrightarrow u(x)) dx' \\
\Rightarrow \partial_t u(x, t) &= f(u) + \kappa \int_0^1 H_B(|x \leftrightarrow x'|) (u(x', t) \leftrightarrow u(x, t)) dx'.
\end{aligned}$$

Durch die üblicherweise verwendete 3-Elektroden-Geometrie entsteht ein *negativer* Beitrag zur Kopplung ($B < 0$), der bei kleinerem Abstand der RE zur AE anwächst und bei hinreichend kleiner Distanz den positiven Potentialkopplungsanteil überkompensiert ($B < B_c < 0$); dadurch liegt in Näherung eine global/lokale Kopplung mit nun negativem D_g vor. Aufgrund des negativen Vorzeichens der Kopplung invertieren sich die Effekte der Global-Lokal-Gleichung; so nehmen die Frontgeschwindigkeiten während eines Übergangs ab, und anstelle der instabilen Nullstelle in Equistabilitäts-Nähe entsteht eine stabile Nullstelle, bei der die Fronten stehenbleiben und somit eine koexistierende stationäre und inhomogene DL-Aufladung vorliegt ('stationäre Domaine', sD).

In Nähe der sn-Bifurkation führt die negative Kopplung zu einer räumlichen ('Turing-ähnlichen') Instabilität des metastabilen Zustands; d. h. hier wird im Gegensatz zur positiven Kopplung das effektive Bistabilitätsgebiet nicht erst während des Übergangs verlassen ('unendliche' Frontgeschwindigkeit), sondern die metastabile Phase liegt bereits bei beliebig kleiner räumlicher Störung außerhalb des räumlichen Bistabilitätsgebietes und ein 'autonomer' Übergang tritt auf. Bei größerem Abstand zur sn-Bifurkation wird die erforderliche kritische Störstärke endlich, und ein inhomogener Übergang erfolgt demnach nur durch eine externe räumliche Störung (die entweder aus einem Keim mit der stabilen Phase oder einem Keim mit der verstärkt metastabilen Phase besteht, 'negatives Fernzünden'). In den diesbezüglich vom Autor angeregten Experimenten sind mittlerweile sowohl die stationären Domänen [179] wie auch die Geschwindigkeitsabnahme [183] und die Frontinduzierungen [181] beobachtet worden; eine systematische und vereinheitlichende experimentelle Untersuchung steht noch aus.

Die Verwendung eines externen Widerstandes führt zu einer *Erhöhung* des globalen Anteils der Kopplungsfunktion H_B ; das Vorzeichen der Rückkopplung kann neben der direkten mathematischen Berechnung auch am Verhalten des

Metall-Potentials $\Phi_m(t)$ bei einer Verbreiterung der aktiven Phase

$$\Phi_m(t) = \frac{E_0 + \langle u \rangle(t) h B}{1 + h B}, \quad B = \kappa \varrho_g \Leftrightarrow \frac{g_{RE}(\beta)}{h} \quad (2.36)$$

abgelesen werden. Im Fall einer nahen RE und $\varrho_g = 0$ führt ein Aktivierungsübergang (bei dem $\langle u \rangle(t)$ sinkt) zu einem höheren Potential an der RE

$$\Phi_{RE} = g_{RE} \langle \Phi_0 \rangle = g_{RE} (\Phi_m \Leftrightarrow \langle u \rangle), \quad \Phi_m(t) = E_0 + \Phi_{RE}(t),$$

so daß das Metall-Potential nach Glg. 2.36 mit $B < 0$ ansteigt und in der Dynamik-Glg. 2.35 die Ausbreitung der aktiven Phase abbremst (s. Abb. 2.49).

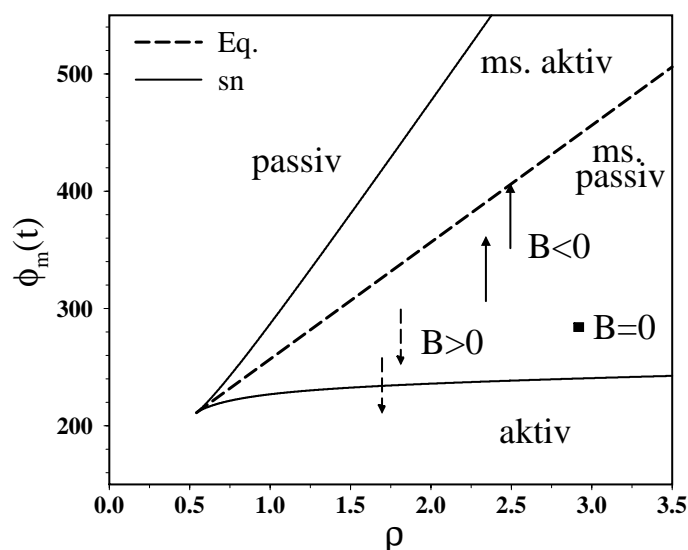


Abb. 2.49: Zur Veranschaulichung der durch den Potentiostaten entstehenden, globalen Kopplung in der EC: bei asymptotischer VF ($B = 0$) ist das Potential der AE konstant ($\Phi_m = E_0$), bei positiv-globaler Kopplung ($B > 0$) führt die Verbreiterung einer aktiven Phase zu einem kleinerem $\Phi_m(t)$ (welches dann unter Umständen außerhalb des bistabilen Gebietes liegt) und bei negativ-globaler Kopplung ($B < 0$) zu einem größeren $\Phi_m(t)$, welches die Ausbreitung der Phase abbremst bzw. die Equistabilitätslinie überqueren kann; zu beachten ist allerdings, daß durch die Potential-KF bereits eine Verschiebung zu kleinerem Φ_m entsteht.

Im Falle eines externen Widerstandes und weit entfernter RE ($g_{RE} \approx 0$) ist das Metall-Potential durch

$$\Phi_m(t) = E_0 \Leftrightarrow R_g I_g(t) = \frac{E_0 + \langle u \rangle(t) h \kappa \varrho_g}{1 + h \kappa \varrho_g}$$

gegeben und fällt bei einer Vergrößerung der aktiven Phase; deshalb verschiebt sich die effektive Dynamik zugunsten der aktiven Phase, und die Ausbreitung wird (zusätzlich) beschleunigt. Analoges gilt für den galvanostatischen Kontrollmodus,

der sich im Grenzfall eines unendlich großen externen Widerstandes ergibt und bei dem wegen

$$\Phi_m(t) = \varrho_{ele} i_m + \langle u \rangle (t)$$

ebenfalls eine *positive* Rückkopplung vorliegt. Werden sowohl eine nahe RE wie auch ein externer Widerstand verwendet, entscheidet deren Superposition im Faktor B (Glg. 2.36) über das Vorzeichen und Größe des global-potentiostatischen Offsets in der KF. So kann beispielsweise durch eine nahe RE die Musterbildung bei negativ-globaler Kopplung untersucht werden und durch stetige Vergrößerung eines externen Widerstandes bequem der Übergang zu positiv-globaler Kopplung studiert werden, wobei zu beachten ist, daß erstens negativ-globale Kopplung erst bei sehr naher RE vorliegt (s. Glg. 2.26)

$$B < B_c \Leftrightarrow \beta < \beta_c(\varrho_g), \quad D_g \approx \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A \varrho_{tot}}, \quad B_c = B_c(A) < 0, \quad (2.37)$$

da erst die positive Potentialkopplung überwunden werden muß und dafür die bei einer großen Entfernung der RE kleine negative Rückkopplung ($g_{RE}(\beta) \ll 1$, $B \approx \Leftrightarrow 0$) nicht ausreicht. Zweitens verschiebt sich bei Variation von ϱ_g und β über den Faktor B auch der Gesamtwiderstand und somit die lokale Dynamik

$$\varrho_{tot} = \frac{\kappa}{f_A + B} \Leftrightarrow \kappa = \varrho_{tot} (f_A + B), \quad (2.38)$$

welches sich durch die gleichzeitige Veränderung von κ nach Glg. 2.38 verhindern läßt. Die positive Verschiebung durch einen externen Widerstand konnte auch experimentell beobachtet werden; bei hinreichend großem Wert von $\kappa \varrho_g$ verschwanden die stationären Domänen [179], und die Dämpfung und Beschleunigung der Frontübergänge nahm zu [183].

Das untere Tableau faßt die unterschiedlichen Frontmodifikationen zusammen, die Abb. 2.50 stellt die Ergebnisse der global/lokalen Kopplung bei positiv- und negativ-globaler Kopplung D_g und kleiner lokaler Kopplung ($D_L \ll 1$) dar, während Abb. 2.51 die korrespondierenden Ergebnisse der EC-KF mit potentiostatischen Modifikationen illustriert.

	$D_g < 0, B < B_c$	$D_g > 0, B > B_c$, insb. $B = 0$
Form des Übergangs	abgebremst	beschleunigt
In Equistabilitäts-Nähe	stabile Nullstelle	instabile Nullstelle
\Rightarrow	stationäre Domäne	Nukleationsproblematik
Größerer Abstand zur sn	Fernzünden	'unendliche' Frontgeschw.
Kleiner Abstand zur sn	autonome Übergänge	"
In Kuspens-Nähe	räumliche Instabilität	dynamische Monostabilität

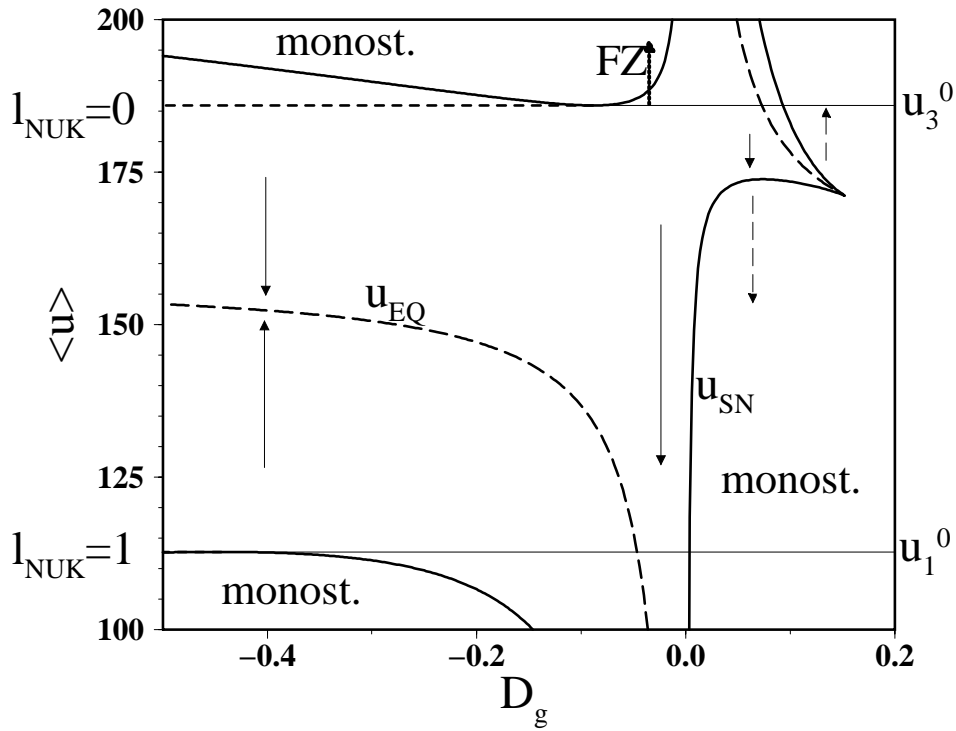


Abb. 2.50: Bistabil-inhomogene Gebiete bei global/lokaler Kopplung. Die lokale Dynamik liegt bei Metastabilität der passiven Phase u_3^0 in Kuspenn- und sn-Nähe ($E_0 = 215$, $\varrho_{tot} = 0.59$, s. Abb. 2.40); bei $l_{nuk} = 0$ ($l_{nuk} = 1$) befindet sich das System im homogenen passiven (aktiven) Zustand. Analog zu Abb. 2.23 c, d findet man bei großer positiv-globaler Kopplung das dynamisch-monostabile Gebiet wie auch die Nukleationsproblematik an der gestrichelten Equistabilitätslinie und den anschließenden Übergang in das dynamisch-monostabile Gebiet bei kleinerem Mittelwert bzw. fortgeschrittenem Übergang ('unendliche Frontgeschwindigkeit'). Bei negativ-globaler Kopplung ($D_g < 0$) kann der passive Zustand durch eine zusätzliche Passivierung kurzfristig ebenfalls in den monostabilen Bereich verschoben werden (Fernzündungen, 'FZ'), welches eine Aktivierungsfront zur Folge hat, die bei kleinerem $|D_g|$ auf die aktiv-homogene Phase führt; bei etwas größerem $|D_g|$ endet der Übergang bei dieser lokalen Dynamik an der stabilen Nullstelle $\langle u \rangle = u_{eq}$, und eine stationäre Domain liegt als asymptotische Struktur vor. Nach der Berührung der oberen sn-Linie mit der Lage des homogen-metastabilen Fixpunktes u_3^0 wird dieser räumlich instabil, und der Übergang auf die stationären Domänen erfolgt bei beliebig kleiner inhomogener Störung (autonomer Übergang).

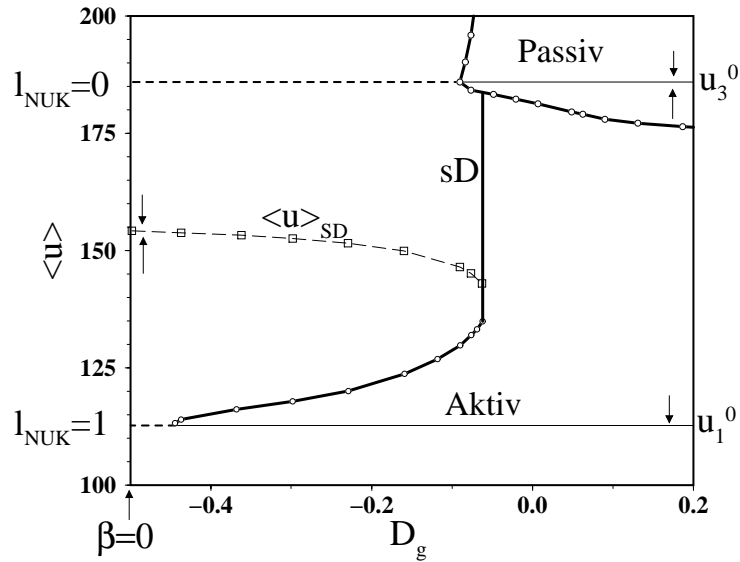


Abb. 2.51: Asymptotische Lösungen beim 3D-Ring mit potentiostatischen Modifikationen; lokale Dynamik wie in Abb. 2.50, die durch die Vorschrift in Glg. 2.38 konstant gehalten wird. Variiert wurde der Faktor B ; zum besseren Vergleich mit Abb. 2.50 ist D_g aufgetragen (durch Glg. 2.37 berechnet). Bei Verwendung eines externen Widerstandes wächst die für einen Aktivierungsübergang erforderliche aktive Störbreite. Bei negativ-globaler Kopplung ($B < B_c$, d. h. $D_g < 0$) kann auch hier das negative Fernzünden bei der metastabilen Phase beobachtet werden (verwendeter Passivkeim $u = 400$), korrespondierend zu Abb. 2.50 tritt bei gleicher Parameterlage die räumliche Instabilität auf, so daß nunmehr die aktiv-homogene Phase und die sD-Lösung koexistieren, wobei die aktive Lösung durch eine überkritische passive Störung in die stationären Domänen übergeht. Wird B weiter reduziert, verschwindet das Attraktionsgebiet der aktiven Phase, wenn in Abb. 2.50 die untere sn-Linie u_1^0 berührt. Bei $\beta = \rho_g = 0$ liegt somit ausschließlich die inhomogene Lösung vor (s. auch Abb. 2.40).

Vergleich mit anderen Kontroll-Eingriffen

Die durch eine nahe RE bedingten koexistierenden stationären Domänen ähneln deutlich anderen inhomogenen Strukturen in der physikalischen Chemie, die ebenfalls durch Kontroll-Eingriffe entstehen; am bekanntesten ist das von V. Barelko und Mitarbeitern beobachtete Auftreten von einer inhomogenen, stationären Temperaturverteilung bei einem durch einen Heizstrom erhitzten Eisendraht in Wasserstoff-Atmosphäre [90], die aus Hoch-Temperatur-Bereichen und Niedrig-Temperatur-Bereichen besteht und mathematisch durch

$$\frac{\partial T}{\partial t} = I^2 R(T) \Leftrightarrow \gamma_0 (T \Leftrightarrow T_0) + D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

mit monoton ansteigendem Widerstand $R(T)$ beschrieben wird. Da eine sich ausbreitende Hoch-Temperatur-Phase zu einem größeren gemittelten Widerstand

$\langle R(T(x)) \rangle$ führt, sinkt bei konstantem Potentialabfall U_0 der Heizstrom $I(t)$

$$I(t) = \frac{U_0}{\langle R[T(x)] \rangle}, \quad I(t) \rightarrow I_{eq},$$

und die Ausbreitung wird abgebremst, bis die Fronten beim Equistabilitätswert des Heizstroms I_{eq} stehenbleiben. Somit bewirkt die Zwangsbedingung eines konstanten Potentialabfalls eine negativ-globale (und beliebig schnelle) Rückkopplung, und die hier auftretenden stationären Domänen sind mechanistisch mit denen bei global/lokaler Kopplung verwandt, wobei hier der freie und sich einstellende Parameter durch den Heizstrom gegeben ist ('Baretter-Effekt'), während bei den elektrochemischen Domänen sich $\Phi_m(t)$ bzw. $E_{eff}(t)$ auf ihre Equistabilitätswerte einstellen und demnach kein fixierter Gesamtstrom fließt (s. Glg. 2.30).

Der einzige Unterschied zwischen den sD bei globaler und beliebig kleiner lokaler Kopplung bzw. denen bei Barelkos Experiment und den elektrochemischen Domänen liegt in der Beliebigkeit von Anordnung und Anzahl von Domänen, da die Bedingung $\langle u \rangle = u_{eq}$ naturgemäß auch von vielen kleinen aktiven und passiven Keimen erfüllt werden kann. Durch die Nichtlokalität und die große lokale Kopplung verschmelzen im EC-Fall alle aktiven Phasen asymptotisch zu einem einzigen großen Bereich, wobei die Transientenzeit von der Kopplungsstärke κ abhängt.

Auch andere Kontroll-Eingriffe lassen sich anführen, die zu ähnlichen Resultaten führen. Neben der expliziten Kontrolle, die nach Kap. 2.3 mathematisch äquivalent zu den potentiostatischen Modifikationen ist, wurden von L. Lobban et al. [91] ebenfalls stehende Temperaturfronten durch die Vorgabe eines konstanten mittleren Heiz-Widerstandes (und damit einer konstanten mittleren Temperatur) beobachtet. Kürzlich sind auch stationäre Domänen in theoretischen Modellen der Halbleiterphysik gefunden worden, die durch Kontroll-Eingriffe entstehen, die recht ähnlich zu den elektrochemischen Modifikationen sind [98]. Da hier ebenfalls die als diffusiv angesehene Kopplung durch einen kontroll-bedingten globalen Kopplungsterm ergänzt wird, besteht bei allen oben angeführten Beispielen die starke Vermutung, daß in den entsprechenden Modellen neben den koexistierenden stationären Domänen auch die räumliche Instabilität, das negative Fernzünden und die Abnahme der Frontgeschwindigkeiten bei entsprechenden Untersuchungen anzufinden sein sollten.

Vergleich mit RD-Systemen

Deutliche Parallelen ergeben sich auch zu Reaktions-Diffusions-Systemen, welches am Beispiel des einfachen und formalen RD-Modells mit *zwei* Variablen

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= f(u, v) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, & f(u, v) &= F(u) + D_g (v \Leftrightarrow u) \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \epsilon_v g(u, v) + D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, & g(u, v) &= u \Leftrightarrow v \end{aligned} \quad (2.39)$$

illustriert werden soll, wobei $F(u)$ als bistabil angenommen wird, u positiv auf v einwirkt, während das Vorzeichen der Rückkopplung in der u -Gleichung vom Vorzeichen des (lokalen) Parameters D_g abhängt. Ist die Diffusionskonstante der zweiten Variable deutlich größer als die der ersten Variable, kann zumindest im u -Interface-Bereich die Variable v als räumlich konstant angenommen werden, wobei die Dynamik des Mittelwertes $v_m(t) = \langle v(x, t) \rangle$ dann durch

$$\dot{v}_m = \epsilon_v (\langle u \rangle \Leftrightarrow v_m), \quad f(u, v_m) = F(u) + D_g (v_m \Leftrightarrow u) \quad (2.40)$$

gegeben ist. Wird des weiteren die Dynamik der zweiten Variable als hinreichend schnell angesehen, ergibt sich nach einer Adiabatisierung

$$\begin{aligned} \epsilon_v \rightarrow \infty &\Rightarrow \dot{v}_m = 0 \quad \Rightarrow \quad v_m(t) = \langle u \rangle(t) \\ &\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = F(u) + D_g (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2.41)$$

die global/lokale Kopplung, die demnach als raumzeitliche adiabatisierte Approximation auch in RD-Systemen auftritt, wenn Diffusions-Kopplung und lokale Dynamik im Vergleich zur ersten Variable deutlich größer bzw. schneller sind.

Die erste Bedingung ($D_v \gg D_L$) wird häufig bei Musterbildungsproblemen in der Oberflächenchemie erfüllt, da hier die Gasphase als durchmischt und demnach als globale Größe angesehen wird (d. h. formal gilt $D_v = \infty$). Die Auswirkungen der Gasphase auf die Fronten der durch u bezeichneten Adsorbat-Oberflächenkonzentrationen hängen vom Vorzeichen der nun globalen Kopplungskonstante D_g ab; so führt beispielsweise die Berücksichtigung der (p_{CO}, p_{O_2}) -Gasphase bei einem Modell für die $CO+O$ -Reaktion auf Platin-Einkristallflächen zu einer positiven Rückkopplung und somit ebenfalls zu beschleunigten CO - oder O -Fronten (experimentell noch nicht beobachtet), gleiches tritt bei der $NO+CO$ -Reaktion [70] unter Einbeziehung der (p_{CO}, p_{NO}) -Gasphase auf [72]. Das positive Vorzeichen kann am Beispiel der $CO+O$ -Reaktion wiederum mechanistisch bei der Verbreiterung der (reaktiven) O -Phase abgelesen werden; da dadurch der primär wesentliche p_{CO} -Partialdruck in der Gasphase fällt (s. auch [60]), wird die Sauerstoff-Phase noch stärker favorisiert und die O -Frontgeschwindigkeit nimmt zu.

Als weiteres Beispiel einer positiven Rückkopplung lassen sich die bei höheren Partialdrücken auftretenden thermischen Effekte anführen; hier spielt v die Rolle der lokalen Temperatur, deren thermische Leitfähigkeit deutlich größer ist als die Adsorbat-Diffusionskonstante von CO . Durch die Verbreiterung der reaktiven O -Phase steigt im Interface-Bereich die hier als räumlich konstant anzusehende Temperatur, welches wiederum aufgrund erhöhter CO -Desorption eine schnellere O -Front bewirkt und demnach auch hier beschleunigte Fronten vorliegen können [69].

Der primäre mechanistische Unterschied zwischen diesen Front-Beschleunigungen und denen bei nichtlokaler oder global/lokaler Kopplung liegt in der keineswegs unendlich schnellen Geschwindigkeit der Gasphasen- oder Temperatur-Dynamik ($\epsilon_v \neq \infty$); somit gilt in qualitativer Approximation eher Glg. 2.40 als Glg. 2.41, und die globale Variable tritt als zusätzlicher Freiheitsgrad auf. Dadurch verzögern sich die Rückkopplungseffekte oder bleiben gänzlich aus; reagiert beispielsweise die Temperatur des Kristalls aufgrund großer Wärmekapazität deutlich langsamer als die O-Front, die die gesamte Oberfläche in den reaktiven Zustand überführt, so bleibt die isotherme Frontgeschwindigkeit naturgemäß erhalten und die Temperatur steigt erst merklich bei homogener Oberfläche an. Anders ausgedrückt, erfolgt die die Frontmodifikation bestimmende Verschiebung des globalen Parameters ($E_{eff}(<u>)$) im Gegensatz zur global/lokalen Kopplung nicht instantan, sondern auf einer eigenen Zeitskala; dadurch hängen die Übergänge zusätzlich von ϵ_v und der System-Länge ab, während bei global/lokaler Kopplung (Glg. 2.41) das inhomogen-dynamische Bistabilitätsgebiet (Abb. 2.50) und die damit zusammenhängenden Effekte nicht von der Systemgröße abhängen.

Im Fall $D_g < 0$ des Gleichungssystems 2.39 kann eine weitere Analogie zwischen Strukturen in RD-Systemen und der räumlichen Instabilität in der EC bei naher RE entwickelt werden. Untersucht man die lineare Stabilität des monostabil-homogenen Fixpunktes (u_0, v_0)

$$v_0 = u_0, \quad f(u_0, v_0) = F(u_0) = 0, \quad \text{mit } F_u := \left. \frac{dF}{du} \right|_{u_0} < 0$$

durch den Standard-Ansatz

$$\begin{pmatrix} u(x, t) \\ v(x, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \delta u(k) \\ \delta v(k) \end{pmatrix} \exp[\lambda(k)t + i k x], \quad k = 2\pi n,$$

so erhält man nach kurzer Rechnung für den größeren, die Stabilität bestimmenden Eigenwert $\lambda(k)$ der Jakobi-Matrix \mathbf{J}

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \begin{pmatrix} f_u \Leftrightarrow D_L k^2 & f_v \\ g_u & g_v \Leftrightarrow D_v k^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_u \Leftrightarrow D_g \Leftrightarrow D_L k^2 & D_g \\ \epsilon_v & \Leftrightarrow \epsilon_v \Leftrightarrow D_v k^2 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow 2\lambda(k) &= \Leftrightarrow a_1^h \Leftrightarrow k^2 (D_L + D_v) + \\ &\quad + \sqrt{(a_1^h)^2 \Leftrightarrow 4 a_2^h + k^2 (D_v \Leftrightarrow D_L) (2(f_u + \epsilon_v) + k^2 (D_v \Leftrightarrow D_L))} \end{aligned}$$

mit $a_1^h := \Leftrightarrow \text{tr}[\mathbf{J}(k=0)] = \Leftrightarrow F_u + D_g + \epsilon_v$

und $a_2^h := \det[\mathbf{J}(k=0)] = \Leftrightarrow F_u \epsilon_v > 0$.

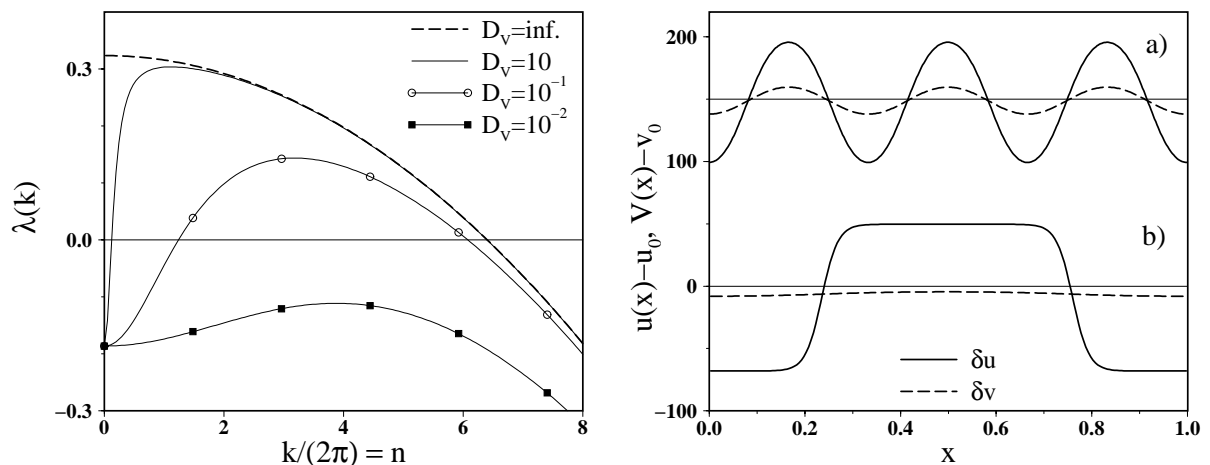


Abb. 2.52: Turing-Instabilität der Glgn. 2.39. Links ist die Entstehung eines instabilen k -Intervalls $\lambda(k) > 0$ im größeren Eigenwert λ bei Erhöhung von D_v dargestellt, im globalen Limes $D_v \rightarrow \infty$ liegt der monotone Abfall bei endlicher Wellenzahl vor (Glg. 2.42). Als $F(u)$ wird die kubische EC-Kinetik mit Parametern vor der Kuppe verwendet ($E_0 = 208$, $\varrho_{tot} = 0.5$) zusammen mit $D_g = \pm 0.5$, $\epsilon_v = 10$, $D_L = 2 \cdot 10^{-4}$. Rechts sind die Turing-Strukturen bei $D_v = 0.1$ (a, Offset +150), korrespondierend zur Maximumslage von λ bei $n = 3$ und die stationäre Domäne ($n = 1$) bei $D_v = 10$ (b) dargestellt.

Wie in Abb. 2.52 zu erkennen, wird bei überkritischer Größe von D_v und hinreichend großem ϵ_v der homogene Zustand instabil bzgl. räumlicher Störungen in einem endlichen k -Intervall (d. h. $\lambda(k) > 0$); somit liegt hier eine klassische Turing-Instabilität [45] vor. Den Übergang zur globalen Kopplung ($D_v \rightarrow \infty$) und damit zu Glg. 2.39 bzw. Glg. 2.40 erkennt man an der Verschiebung des Maximums zu kleineren Werten von k

$$2\lambda(k) \approx \pm a_1^h \pm k^2 (D_L + D_v) + \sqrt{k^4 D_v^2 + k^2 D_v (4\epsilon_v \pm 2(a_1^h + D_L k^2))}, \quad k \neq 0,$$

und im direkten Limes liegt ein von $k = +0$ an monoton abnehmender Verlauf vor

$$\begin{aligned} 2\lambda(k) &\approx \pm a_1^h \pm k^2 (D_L + D_v) + k^2 D_v \sqrt{1 + \frac{4\epsilon_v \pm 2(a_1^h + D_L k^2)}{k^2 D_v}} \\ &\approx \pm a_1^h \pm k^2 (D_L + D_v) + k^2 D_v \left(1 + \frac{2\epsilon_v \pm a_1^h \pm D_L k^2}{k^2 D_v} \right) \\ &= \pm 2(a_1^h \pm \epsilon_v + D_L k^2) = 2F_u \pm 2(D_g + D_L k^2), \end{aligned} \quad (2.42)$$

der mit dem Resultat einer analogen Untersuchung der Global-Lokal-Glg. 2.41 übereinstimmt; aufgrund des monotonen Abfalls wird grundsätzlich die erste Mode bei minimalem k ($k = 2\pi n$) maximal verstärkt, und die stationären Domänen im Instabilitätsgebiet ergeben sich mathematisch als Grenzfall einer Turing-Instabilität mit unendlicher Inhibitor-Diffusion.

Als Dämpfungsdifferenz zwischen homogener und erster Mode folgt somit

$$d = D_g + D_L 4\pi^2 \quad (\text{GL-KF}) \quad \text{im Vergleich zu} \quad d = \frac{B \Leftrightarrow B_c}{g_A \varrho_{tot}} \quad (\text{EC-KF})$$

mit gleicher Instabilitätsbedingung

$$\lambda(0) = F_u < 0, \quad \lambda(n=1) = F_u \Leftrightarrow d > 0 \quad \Rightarrow \quad d < F_u < 0.$$

Da im obigen Limes die räumliche Stabilität nicht von der Zeitkonstante ϵ_v abhängt, tritt die Instabilität auch in Glg. 2.40 bei beliebigen ϵ_v auf; allerdings bestimmt die Zeitkonstante ϵ_v die *homogene* Stabilität des Fixpunktes bei $k=0$, welches sich unterhalb eines kritischen Wertes

$$a_1^h < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Leftrightarrow F_u + D_g + \epsilon_v < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_v < \epsilon_v^{hb} = F_u \Leftrightarrow D_g$$

in einer (homogenen) Hopf-Bifurkation manifestiert; dadurch entsteht ein Überlappungsbereich von räumlicher und zeitlich-homogener Instabilität

$$d < F_u \quad (\text{Turing-Bif.}), \quad d < F_u + D_L 4\pi^2 \Leftrightarrow \epsilon_v \quad (\text{Hopf-Bif.}), \quad (2.43)$$

dessen gemischte Musterbildung in den letzten Jahren detailliert am Beispiel des räumlichen Brüsselators mit endlichem D_v untersucht worden ist [73]. Ein derartiger auch als Turing-Hopf-Kodimension-2 bezeichneter Schnittpunkt [19] beider Instabilitätslinien (hier bei $d = F_u$, $\epsilon_v = D_L 4\pi^2$) tritt bei bistabiler Dynamik im EC-Fall bzw. bei der Global-Lokal-Gleichung aufgrund des unendlich schnell angesehenen Wertes von ϵ_v nicht auf, kann aber bei langsamer und globaler zweiter Variable (Glg. 2.40), wie bei einer negativ rückkoppelnden Gasphase, eine Rolle spielen [89].

Der Übergang von klassischen Turing-Strukturen bei endlichem D_v zu denen bei globaler Kopplung kann auch im Kopplungsformalismus betrachtet werden; gleichzeitig zeigt sich hier eine weitere Ähnlichkeit zwischen RD-Systemen und der nichtlokalen KF in EC-Systemen. Wird in Glg. 2.39 sowohl ϵ_v wie auch D_v bei fixiertem Verhältnis als unendlich groß angesehen, läßt sich die Gleichung

$$0 = u(x, t) \Leftrightarrow v(x, t) + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad \text{mit} \quad := \frac{D_v}{\epsilon_v} = \frac{\tilde{D}_v}{L^2 \epsilon_v}$$

aufgrund der Linearität analytisch lösen

$$v(x, t) = u(x, t) + \int_0^1 H_\Gamma(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx'$$

$$H_\Gamma(|x \Leftrightarrow x'|) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{1 + 4\pi^2 n^2} \cos[2\pi n(x \Leftrightarrow x')]. \quad (2.44)$$

Die Abhängigkeit der adiabatischen Kopplungsfunktion H_Γ vom Verhältnisparameter γ ist in Abb. 2.53, li dargestellt; im globalen Limes gilt wiederum

$$\gamma \rightarrow \infty \Rightarrow v = \langle u \rangle \Leftrightarrow H_\Gamma(|x \Leftrightarrow x'|) = 1,$$

während im entgegengesetzten Limes die lokale Adiabatisierung auftritt

$$\gamma \rightarrow 0 \Rightarrow v = u \Leftrightarrow H_\Gamma(|x \Leftrightarrow x'|) = \delta(x \Leftrightarrow x')$$

und die Rückkopplung aufgrund der Differenzbildung verschwindet. Die Musterbildung in u wird dann von der Summe beider Kopplungsterme bestimmt

$$\begin{aligned} \partial_t u &= F(u) + D_g \int_0^1 H_\Gamma(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ &= F(u) + \int_0^1 H_{tot}(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx', \end{aligned}$$

die zu einer Gesamt-Kopplungsfunktion H_{tot} vereinigt werden können, die von den Parametern γ , D_g und D_L abhängt.

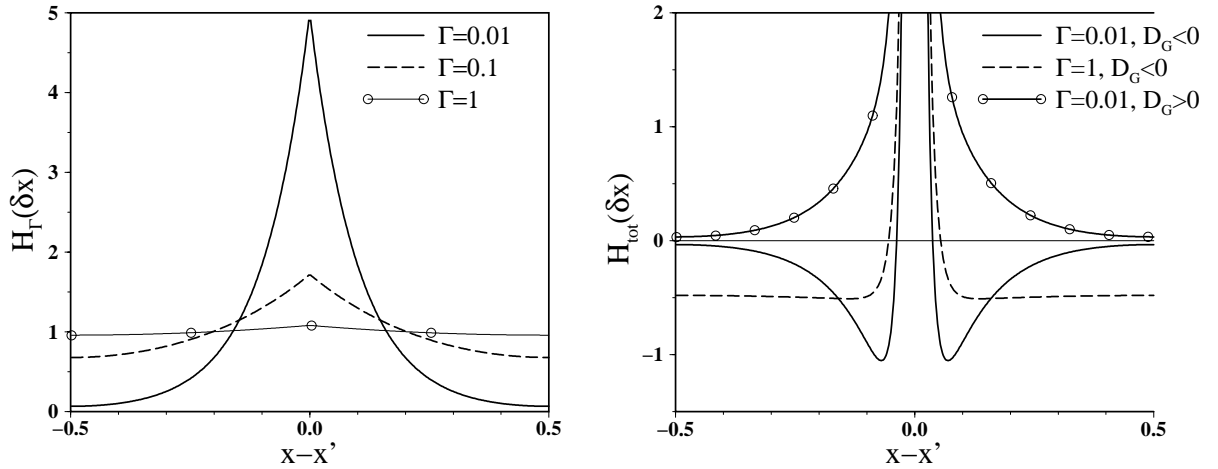


Abb. 2.53: Adiabatische KF. Links ist die KF H_Γ dargestellt, welche im Limes $\gamma \rightarrow \infty$ global wird und sich im Limes $\gamma \rightarrow 0$ zu einer Diracschen Delta-Funktion entwickelt. Die rechte Abb. zeigt die durch Überlagerung entstehende Gesamt-Kopplungsfunktion H_{tot} (wiederum $|D_g| = 0.5, D_L = 2 * 10^{-4}$); neben der monoton abfallenden KF bei $D_g > 0$ sind die zu Abb. 2.52, re korrespondierenden Kopplungsfunktionen bei $D_g < 0$ dargestellt.

Bei negativer Ankopplung ($D_g < 0$) manifestiert sich die Turing-Instabilität in einem deutlichen Minimum in der KF bzw. in einem endlichen räumlichen Abstand, bei dem die Kopplung maximal negativ ist (s. Abb. 2.53, re); dieser Abstand entspricht aber nicht exakt der räumlichen Distanz zwischen Maximum und Minimum der entstehenden Turing-Struktur, da diese von der Fourier-Transformierten

der KF abhängt. Bei großen Werten von ϵ , κ und somit in Nähe des globalen Grenzfalls verschwindet die Nichtmonotonie der KF und man gelangt wiederum zur Global-Lokal-Glg. mit Turing-ähnlichen Lösungen. Im Falle einer positiven Ankopplung bzw. Überlagerung der beiden Kopplungsterme entsteht bei kleinem ϵ , eine der Potential-KF recht ähnliche Kopplungsfunktion; somit kann also neben der global/lokalen Kopplung auch in RD-Systemen eine nichtlokale Kopplung mit monoton abfallender KF auftreten, wobei allerdings aufgrund obiger (doppelter) Grenzwertbildung diese KF im Gegensatz zur Potential-Kopplung einen eher approximativen Charakter besitzt.

Abgesehen von den offensichtlichen physikalischen Unterschieden zwischen diffundierenden Stoffen und den für die Ausbildung von elektrostatischen Feldern verantwortlichen virtuellen Photonen, besteht die Ähnlichkeit in beiden Fällen durch eine schnell auf verändernde Randbedingungen reagierende Substanz, die sich deutlich schneller als die erste Variable im Raum ausbreitet und demnach die Zustände auch weit von einer Inhomogenität beeinflusst. Dadurch kann die Veränderung der Frontdynamik bei nichtlokaler Kopplung auch als Beispiel für das gemeinsame Auftreten zweier räumlicher Kopplungs-Mechanismen mit unterschiedlicher Reichweite interpretiert werden, bei denen die kleinere eine lokalisierte Front erzeugt (hier D_L) und die größere (hier D_v) die Zustände auch weit entfernt vom Interface-Gebiet modifiziert. Durch die Endlichkeit der Frontgeschwindigkeit findet diese im Laufe des Übergangs immer stärker veränderte Zustände vor, was zu einer Veränderung von Form und Geschwindigkeit der Front führt.

Die Entstehung einer nichtlokalen KF durch obige raumzeitliche Adiabatisierung in RD-Systemen ist seit längerem bekannt und führte in jüngster Zeit zu einem verstärkten Interesse an nichtlokalen Kopplungseffekten bei RD-Systemen; so untersucht beispielsweise zur Zeit Y. Kuramoto ([83], [84]) die Auswirkungen monoton abfallender Kopplungsfunktionen auf die Turbulenz in der komplexen Ginzburg-Landau-Glg. [41]. Auch R. Goldstein verwendete die raumzeitliche Adiabatisierung mit unendlich großer Systemlänge, bei der sich Glg. 2.44 im Kontinuums-Limes zu

$$H_{\Gamma}(|x \Leftrightarrow x'|) = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}} \exp \left[\Leftrightarrow \frac{|x \Leftrightarrow x'|}{\sqrt{\epsilon}} \right] \quad (2.45)$$

vereinfacht. Bei einer negativen Ankopplung an die erste Variable traten bei bistabiler Dynamik insbesondere in zwei Raumdimensionen labyrinth-artige Muster auf, die durch die Abstoßung der beiden räumlich stabilen Phasen zu verstehen sind ([81], [82]).

Letztlich sollte bei der Diskussion von unterschiedlichen KF's auf die ältesten diesbezüglichen Untersuchungen von J. D. Murray ([47], [80]) eingegangen werden, die den Autor dieser Zeilen zumindestens indirekt bei der Entwicklung des KF-Konzepts für die EC inspirierten. Um den kooperativen Charakter der Kopplung zwischen benachbarten und feuernden (anregbaren) Nervenzellen zu modellieren, die sich bei größerem Abstand inhibieren, überlagerte Murray zwei Gauß-Funktionen mit unterschiedlichen Vorzeichen und räumlichem Abfall; d. h. mit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Trennung von lokaler Dynamik und Kopplung beschreibt dieses 'neuronal' Modell der Musterbildung die kontinuierlich-räumliche Dynamik des Aktivitätszustandes der Nervenzellen durch

$$\partial_t u(x, t) = f(u) + \int_{-\infty}^{\infty} H_M(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx' \quad (2.46)$$

$$H_M(\delta x) = A_{akt} \exp[\Leftrightarrow a_{akt} (\delta x)^2] \Leftrightarrow A_{inh} \exp[\Leftrightarrow a_{inh} (\delta x)^2]$$

$$A_{akt} > A_{inh} > 0 \quad , \quad a_{akt} > a_{inh} > 0 .$$

Durch die negative Überlappung entsteht auch hier eine nichtmonotone KF, die wiederum zur Entwicklung von Turing-Strukturen führt (s. Abb. 2.54); entsprechende Kopplungsfunktionen werden in der mathematischen Biologie mittlerweile auch in Modellen mit zwei Variablen und zwei räumlichen Dimensionen zur Modellierung von Muschel-Mustern und Halluzinationen eingesetzt [47].

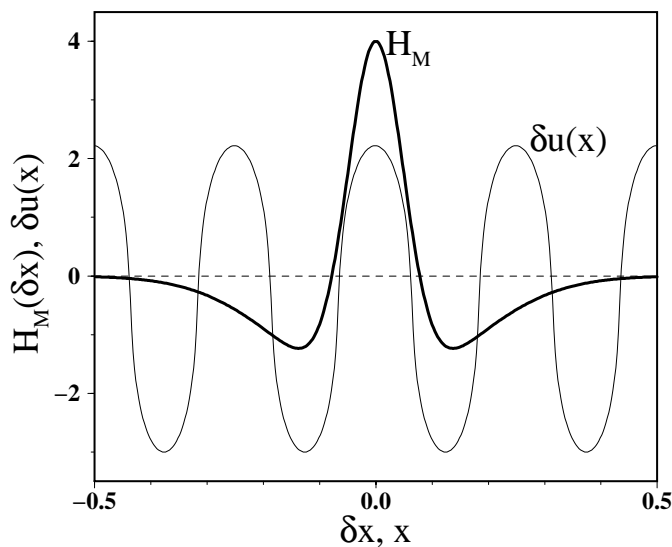


Abb. 2.54: Murray's KF H_M (dick) und entstehende Turing-Struktur bei Glg. 2.46 und periodischen Randbedingungen. Lokale (monostabile) Dynamik $f(u)$ wie in Abb. 2.52, KF-Parameter $A_{akt} = 6$, $A_{inh} = 2$, $a_{akt} = 200$, $a_{inh} = 20$.

2.6 Asymmetrische Position der Referenzelektrode

In Kap. 2.4 wurden die Auswirkungen einer auf der Symmetrie-Achse positionierten RE auf die raumzeitliche azimutale Musterbildung eines dünnen Rings diskutiert. Aufgrund des gleichen Abstandes aller an der Musterbildung teilnehmenden Oberflächenelemente zum Ort der Referenzelektrode tragen alle Punkte zum Potential $\Phi_{RE}(t)$ in identischer Weise bei; so entsteht eine globale und negative Rückkopplungsschleife, bei der der Mittelwert $\langle u \rangle$ in linearer Weise auf den Parameter $\Phi_m(t)$ einwirkt. Eine derartige globale Rückkopplung

$$\partial_t u(x, t) = f(u, p(t)) + \text{Kopplung} , \quad p(t) = F \left\{ \int_0^1 u(x', t) dx' \right\}$$

stellt mathematisch in räumlichen Modellen mit Rückkopplung einen Spezialfall der allgemeinen Beziehung

$$\partial_t u(x, t) = f(u, p(t)) + \text{Kopplung} , \quad p(t) = F \left\{ \int_0^1 w(x') u(x', t) dx' \right\} ,$$

dar, bei welcher der zurückgekoppelte Parameter $p(t)$ nicht in globaler Weise ($w(x) = 1$) vom räumlichen Zustand abhängt, sondern mit einer explizit vom Ort abhängigen Gewichtsfunktion $w(x) \neq 1$ gewichtet wird; eben dieser allgemeine Fall tritt auch in der Elektrochemie bei asymmetrischer Positionierung der RE auf, welches im folgenden erörtert wird.

Das Potential im Elektrolyten folgt aus den Randbedingungen

$$\Phi(\vec{r}, t) = \int_0^1 G(\vec{r}, x') \Phi_0(x', t) dx'$$

und insofern auch das Potential am Ort der RE \vec{r}_{RE}

$$\Phi_{RE}(t) = \Phi(\vec{r}_{RE}, t) = \int_0^1 G(\vec{r}_{RE}, x') \Phi_0(x', t) dx'$$

in integraler Weise. Wird nun beim dünnen 3D-Ring die RE aus der symmetrischen Position $\vec{r}_{RE} = (0, 0, \beta)$ entfernt und z. B. in Nähe der azimutalen Ring-Position $x_{RE} = 0.5$ plaziert, so wird die Dynamik weiterhin durch

$$\partial_t u(x, t) = \Leftrightarrow_r[u] + \kappa h (\Phi_m(t) \Leftrightarrow u) + \kappa \int_0^1 H_0(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx'$$

beschrieben, das Metall-Potential hängt aber über

$$\Phi_m(t) = \Phi_{RE}(t) + E_0, \quad \Phi_{RE}(t) = \int_0^1 G(x_{RE}, x') \Phi_0(x', t) dx'$$

stärker vom Zustand der AE um $x_{RE} \approx 0.5$ ab, da das dort herrschende und von der RE gemessene Potential deutlich vom Potentialverlauf $\Phi_0(x, t)$ um $x = 0.5$ bestimmt wird. Insofern entsteht durch die asymmetrische Positionierung eine zwar immer noch lineare, aber nicht globale Rückkopplung, weil im Gegensatz zur symmetrisch positionierte RE die Gewichtsfunktion $G(\vec{r}_{RE}, x')$ nicht mehr konstant ist, sondern den stärkeren Einfluß der sich in der Nähe der RE befindlichen Oberflächenelemente beschreibt, d. h. die Formulierungen unterscheiden sich mathematisch durch

$$\begin{aligned} \text{asym. Pos.} \quad \Phi_{RE}(t) &= \int_0^1 G(\vec{r}_{RE}, x') \Phi_0(x', t) dx', \quad G(\vec{r}_{RE}, x') \neq \text{const.} \\ \text{sym. Pos.} \quad \Phi_{RE}(t) &= \int_0^1 G(\vec{r}_{RE}, x') \Phi_0(x', t) dx' = g_{RE}(\beta) \langle \Phi_0 \rangle (t). \end{aligned}$$

Der asymmetrisch-allgemeine Fall spielt in der Elektrochemie eine relativ große Rolle, da der bislang diskutierte symmetrische Fall grundsätzlich nur bei einer dünnen Ring-Elektrode auftreten kann. Bei anderen Elektroden-Geometrien wie einer Scheibe oder einem Streifen bzw. einem Draht existiert aus geometrischen Gründen keine Position der RE, bei der diese den gleichen Abstand zu allen an der Musterbildung teilnehmenden Oberflächenelementen besitzt; insofern liegt hier *immer* der Fall einer asymmetrischen (oder nichtglobalen) Rückkopplung vor, falls die RE hinreichend nah an der AE plaziert ist; gleiches gilt generell auch für theoretische Untersuchungen bei zweidimensionalen Elektrolyt-Modellen [177].

Deutliche Ähnlichkeiten bestehen zwischen dieser elektrochemischen Problemstellung und einer anschaulicheren Versuchsanordnung in der Oberflächen-Katalyse. Versucht man bei einer exothermen Oberflächenreaktion die auftretende räumliche Temperaturverteilung $T(x, t)$ durch den globalen Parameter der Heizrate zu kontrollieren, indem man eine Temperatur-Meßsonde z. B. an der Rückseite des Kristalls bei $x = x_{MS}$ anbringt (z. B. [68]), so tritt auch hier eine nichtglobale Rückkopplung auf, da die am Ort der Sonde gemessene Temperatur naturgemäß stärker von der lokalen Temperatur $T(x_{MS}, t)$ an der Vorderseite des Kristalls abhängt. Ist der Kristall sehr dünn, wird dann analog zur sehr nahen RE die lokale Temperatur $T(x_{MS}, t)$ global rückgekoppelt. Gedanklich wird bei dieser Analogie⁶ wie in der Elektrochemie von einer unendlich schnellen Reaktionszeit des Kontrollprozesses ausgegangen, um die sonst entstehenden Verzögerungs-Instabilitäten (s. z. B. [47]) auszuschließen.

⁶Liegt die Meßsonde innerhalb der Gasphase und wird die Temperaturverteilung hier durch die Wärmeleitungsgleichung beschrieben, ist die Analogie bei stationären Bedingungen exakt.

Neben der Asymmetrie in der Rückkopplung wird die Musterbildung bei derartigen Kontroll-Mechanismen ebenfalls vom negativen Vorzeichen der Rückkopplung beeinflusst, d. h. hier überlappt sich die durch negativ-globale Kopplung entstehende Musterbildung (wie bei einer symmetrischen RE) mit einer zusätzlichen Asymmetrie und der nichtlokalen Potentialkopplung. Dies führt zu einem recht komplexen Verhalten der Doppelschichtaufladung, was im folgenden am Beispiel des dünnen Rings diskutiert werden soll, da bei dieser einfachsten Elektroden-Geometrie eine weitere Überlagerung mit den Randeffekten bei Scheibe und Streifen (s. Kap. 4) nicht auftritt. Im folgenden wird die RE bei

$$\vec{r}_{RE} = (\Leftrightarrow r_{RE} \cos(2\pi x_{RE}), \Leftrightarrow r_{RE} \sin(2\pi x_{RE}), z = \beta) \quad (2.47)$$

positioniert und o. B. d. A. die azimutale Position auf $x_{RE} = 0.5$ fixiert; d. h. die RE befindet sich bei $\vec{r}_{RE} = (r_{RE}, 0, \beta)$. Die Asymmetrie verschwindet bei symmetrischer Plazierung ($r_{RE} = 0$) und ist maximal, wenn die RE auf der Isolator-Ebene liegt (d. h. $\beta = 0$ und $r_{RE} \neq [A, 1]$).

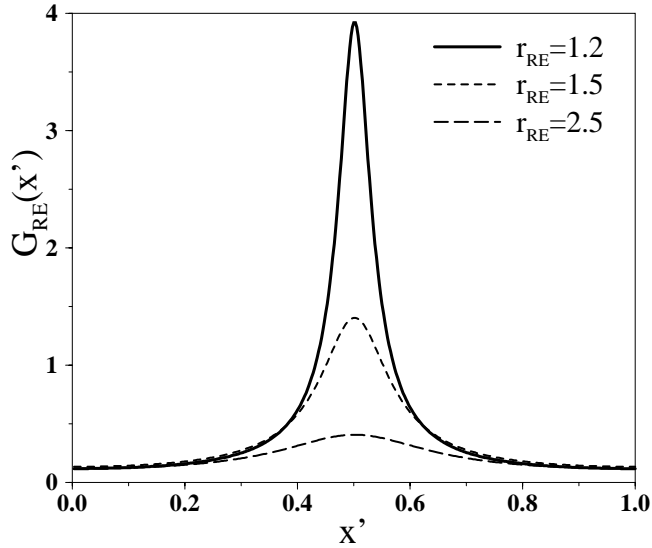


Abb. 2.55: Greensche Funktion des dünnen Rings ($A = 0.9$) bei drei unterschiedlichen Werten der radialen Koordinate r_{RE} bei einer azimutalen Position der RE von $x_{RE} = 0.5$ auf der äußeren Isolator-Ebene ($\beta=0$).

Das am Ort der RE gemessene Potential ist dann in integraler Weise durch

$$\Phi_{RE}(t) = \int_0^1 G_{RE}(x') \Phi_0(x', t) dx' \quad , \quad G_{RE}(x') = G_{RE}(r_{RE}, \beta, x') = G(\vec{r}_{RE}, x')$$

bestimmt, wobei die hier als 'Gewichtsfunktion' auftretende Greensche Funktion von der Position der RE abhängt. Legt man diese auf den Isolator und bewegt sie auf den Ring zu ($r_{RE} > 1$, $\beta = 0$), so hängt das Potential außerhalb des Ringes in großer Entfernung nicht essentiell von der genauen Potential-Verteilung $\Phi_0(x)$ auf dem

Ring ab (sondern nur von $\langle \Phi_0(x) \rangle$); bei kleinerem Abstand wird die Feinstruktur sichtbar, was sich in der Ausbildung eines Maximums um $x = 0.5$ äußert (s. Abb. 2.55). Das Maximum wird ausgeprägter, je näher die RE an der AE liegt, und im Limes $r_{RE} \rightarrow 1$ entwickelt sich G_{RE} zu einer Delta-Funktion δ_D

$$\lim_{r_{RE} \rightarrow 1} G_{RE}(x') = \delta_D(x \Leftrightarrow x_{RE}) \Rightarrow \Phi_{RE} = \int_0^1 \delta_D(x \Leftrightarrow x_{RE}) \Phi_0(x') dx' = \Phi_0(x_{RE}),$$

was einer mathematischen Formulierung des trivialen Sachverhaltes entspricht, daß das bei $x = x_{RE}$ an der Elektrode gemessene Potential tatsächlich durch $\Phi_0(x_{RE}, t)$ gegeben ist.

Um das stationäre und dynamische Verhalten bei dieser Überlagerung von negativer und asymmetrischer Rückkopplung zu verstehen, erweist sich eine formale Aufspaltung beider Effekte als sinnvoll. Teilt man die Greensche Funktion in einen homogenen und einen inhomogenen Beitrag auf

$$\begin{aligned} G_{RE}(x') &= G_{RE}(x') \Leftrightarrow g_{RE} + g_{RE} =: \delta G_{RE}(x') + g_{RE} \\ g_{RE} &= \langle G_{RE}(x') \rangle = g_{RE}(r_{RE}, \beta), \quad \delta G_{RE}(x') := G_{RE}(x') \Leftrightarrow g_{RE}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

so folgt das Potential der RE zu

$$\begin{aligned} \Phi_{RE}(t) &= \int_0^1 G_{RE}(x') \Phi_0(x', t) dx' \\ &= g_{RE} \langle \Phi_0(x) \rangle + \int_0^1 \delta G_{RE}(x') \Phi_0(x', t) dx' \end{aligned}$$

und das Metall-Potential nach kurzer Rechnung zu

$$\Phi_m(t) = \frac{E_0 \Leftrightarrow g_{RE} \langle u \rangle \Leftrightarrow \int_0^1 \delta G_{RE}(x') u(x', t) dx'}{1 \Leftrightarrow g_{RE}}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Dynamik-Gleichung ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \partial_t u &= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \kappa h (\Phi_m(t) \Leftrightarrow u(x)) + \kappa \int_0^1 H_0(x \Leftrightarrow x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ &= \Leftrightarrow \dot{i}_r[u] + \frac{E_{eff}(t) \Leftrightarrow u(x)}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 H_B(|x \Leftrightarrow x'|) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ E_{eff}(t) &:= E_0 \Leftrightarrow \int_0^1 \delta G_{RE}(x') u(x', t) dx'. \end{aligned}$$

Die negativ-globale Rückkopplung manifestiert sich in dieser Formulierung exakt wie bei symmetrischer Positionierung durch den potentiostatische Faktor B

$$B = \Leftrightarrow f_A g_{RE}(r_{RE}, \beta) + \kappa \varrho_{tot}, \quad \varrho_{tot} = \frac{f_A + B}{\kappa},$$

der nun über $g_{RE}(r_{RE}, \beta)$ neben β auch von r_{RE} abhängt. Wie Abb. 2.56, li darstellt, ist der potentiostatische Faktor $B(\beta, r_{RE})$ am negativsten bei einer sehr nahen Positionierung am Ring ($\beta = 0, r_{RE} \rightarrow A$ oder $r_{RE} \rightarrow 1$); hier werden B -Werte erreicht, die absolut betrachtet deutlich größer sind als die bei symmetrischer Position ($r_{RE} = 0$). Die Modifikation der lokalen Dynamik bzw. des Gesamtwiderstand ϱ_{tot} hängt über B in ähnlicher Form von der Positionierung der RE ab; je negativer B ist, desto kleiner ist ϱ_{tot} . Im Limes eines beliebig kleinen Abstandes der RE ist der Potentialabfall zwischen AE und RE Null und der Gesamtwiderstand verschwindet ebenfalls; d. h. mathematisch formuliert, gilt hier ohne externen Widerstand

$$\lim_{r_{RE} \rightarrow 1} G_{RE}(x') = \delta_D(x \Leftrightarrow x_{RE}) \Rightarrow g_{RE} = \int_0^1 \delta_D(x \Leftrightarrow x_{RE}) dx' = 1$$

$$\Rightarrow B = \Leftrightarrow f_A, \quad \varrho_{tot} = \frac{f_A + B}{\kappa} = 0.$$

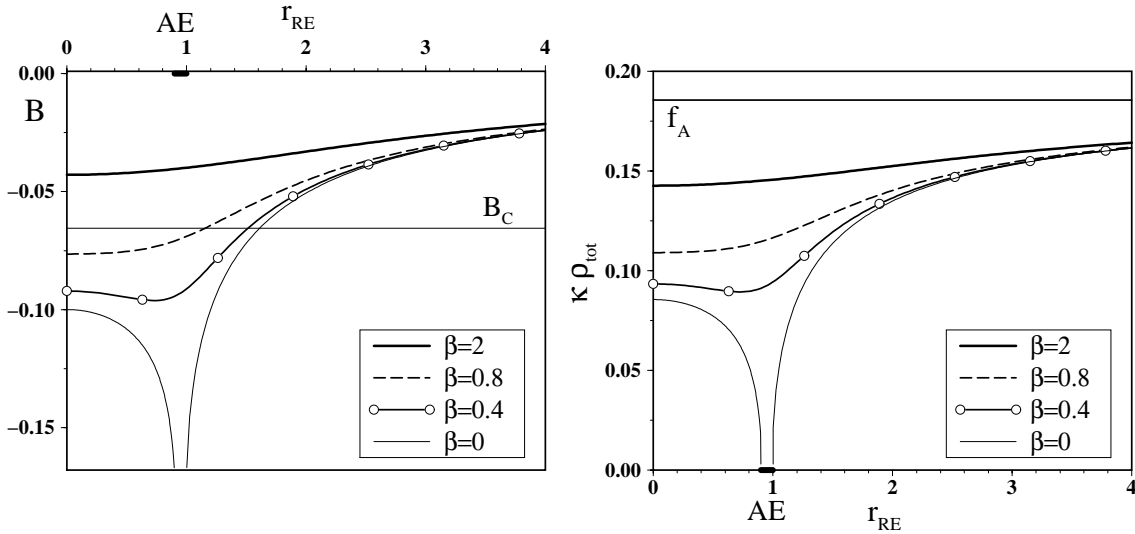


Abb. 2.56: Abhängigkeit des potentiostatischen Faktors B von der radialen (r_{RE}) und vertikalen (β) Positionierung der RE (links, $A = 0.9$); B verschwindet sowohl bei $\beta \rightarrow \infty$ wie auch bei $r_{RE} \rightarrow \infty$, die bei $\beta = 0$ zwischen $0.9 < r_{RE} < 1$ befindliche AE ist dick eingezeichnet. Die rechte Abb. zeigt die Beeinflussung des Gesamtwiderstandes (bzw. des rein geometrieabhängigen Produktes $\varrho_{tot} \kappa$) durch die RE; bei großem Abstand $\sqrt{r_{RE}^2 + \beta^2}$ ergibt sich der asymptotische Wert $\varrho_{tot} \kappa = f_A$, bei kleinem Abstand zum Ring verschwindet ϱ_{tot} . Beide Abbildungen sind bis auf den Offset f_A identisch.

Die Asymmetrie äußert sich in der Evolutionsgleichung lediglich im zustands-abhängigen Term $E_{eff}(t)$

$$E_{eff}(t) := E_0 \Leftrightarrow \int_0^1 \delta G_{RE}(r_{RE}, \beta, x') u(x', t) dx',$$

wobei die Gewichtsfunktion $\delta G_{RE}(r_{RE}, \beta, x')$ durch obige Definition (Glg. 2.48) bei symmetrischer Positionierung verschwindet (d. h. $\delta G_{RE}(r_{RE} = 0, \beta, x') = 0$) und somit den Grad der Asymmetrie beschreibt (s. Abb. 2.57).

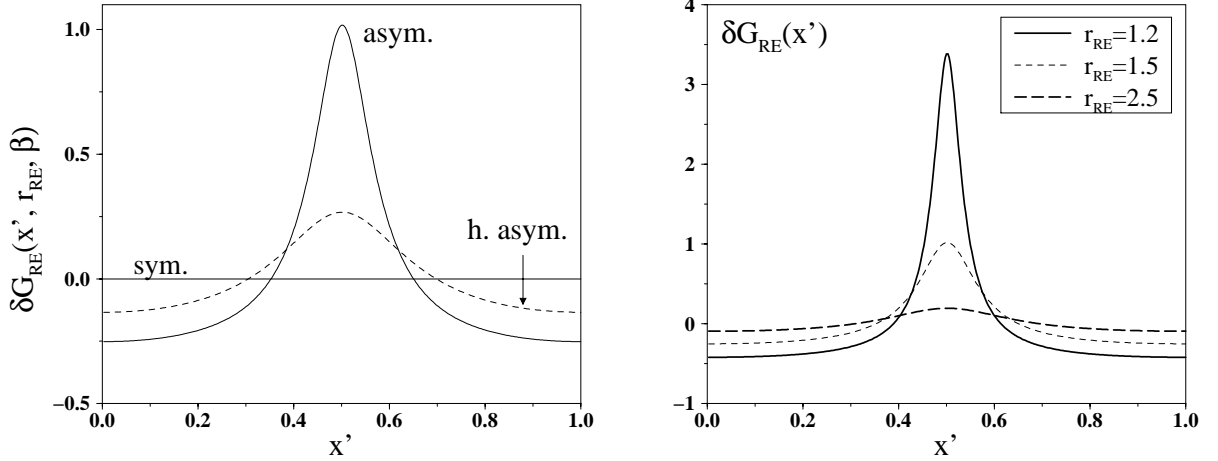


Abb. 2.57: Gewichtsfunktion $\delta G_{RE}(r_{RE}, \beta, x')$ für drei Positionen der RE mit $x_{RE} = 0.5$ und gleichem Abstand $\sqrt{r_{RE}^2 + \beta^2} = 1.5$ zum Koordinaten-Nullpunkt (links); bei $r_{RE} = 0$ verschwindet sie (sym.), bei $\beta = 0$ ist sie maximal (asym.), und bei $r_{RE} = \beta$ (halb asym.) liegt sie bei intermediären Werten. Die rechte Abb. zeigt die Gewichtsfunktion $\delta G_{RE}(r_{RE}, \beta=0, x')$ für drei RE-Positionen auf der Isolator-Ebene.

Des weiteren folgt aus obiger Beschreibung, daß das effektive Potential $E_{eff}(t)$ nur durch eine inhomogene Doppelschichtaufladung beeinflusst wird; bei einer homogenen Doppelschicht reduziert sich $E_{eff}(t)$ auf den konstanten Potentialwert E_0

$$\frac{\partial u_0}{\partial x} = 0 \Leftrightarrow \int_0^1 \delta G_{RE}(x') u_0 dx' = u_0 \int_0^1 \delta G_{RE}(x') dx' = 0.$$

Als Konsequenz existieren somit trotz asymmetrischer Rückkopplung weiterhin homogen-stationäre Lösungen u_0

$$\frac{\partial u_0}{\partial x} = 0 \Leftrightarrow 0 = \Leftrightarrow i_r(u_0) + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_0}{\varrho_{tot}}$$

auf dem Ring, und in der Dynamik-Gleichung tritt *keine* explizite Ortsabhängigkeit in der lokalen Dynamik auf ⁷.

⁷ Anderslautenden Vermutungen in [177] muß widersprochen werden.

2.6.1 Stationäre Lösungen

Die im Kap. 2.4 diskutierten stationären Domänen können naturgemäß auch bei naher und asymmetrischer Position der RE auftreten. Das Instabilitätsgebiet um die Kuppe, in dem die homogenen Zustände instabil sind (und in dem somit ausschließlich nur inhomogene stationäre Lösungen existieren), kann wiederum analog durch eine lineare Stabilitätsanalyse (vgl. Kap 2.4.2) berechnet werden, indem man die homogene Lösung u_0 durch eine inhomogene Mode stört

$$u(x, t) = u_0 + \delta_0(t) + \delta_1(t) \cos[2\pi (x \Leftrightarrow x_0)] , \quad \delta_i \ll 1 ,$$

wobei die fehlende azimutale Translations-Invarianz durch die Phase der Störung x_0 berücksichtigt wird. Wie in der linearisierten Gleichung zu erkennen ist,

$$\begin{aligned} \dot{\delta}_0 &= \mu \delta_0 \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \left(\delta_0 + \frac{\delta_1}{2} g_{RE,1} \cos[2\pi (x_{RE} \Leftrightarrow x_0)] \right) \\ &= \left(\mu \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{tot}} \right) \delta_0 + \frac{\delta_1}{2 \varrho_{tot}} g_{RE,1} \cos[2\pi (x_{RE} \Leftrightarrow x_0)] \\ \dot{\delta}_1 &= \mu \delta_1 \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \delta_1 = \left(\mu \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right) \delta_1 , \quad \mu = \mu(E_0, \varrho_{tot}) := \Leftrightarrow \frac{\partial i_r}{\partial u} \Big|_{u_0(E_0, \varrho_{tot})} \\ g_{RE,1} &:= g_{RE,1}(r_{RE}, \beta) = 2 \int_0^1 \delta G_{RE}(x') \cos[2\pi (x' \Leftrightarrow x_{RE})] dx' , \end{aligned}$$

spielt die Phase der Störung x_0 wie auch die Gewichtsfunktion $\delta G_{RE}(x)$ bzw. deren erstes Moment $g_{RE,1}$ bei der Frage der Stabilität bzgl. inhomogener Störungen keine Rolle. Die Asymmetrie äußert sich lediglich bei räumlicher Instabilität ($\delta_1 \neq 0$) in der Lage der homogenen Mode der stationären Domäne δ_0 , die im Gegensatz zur globalen Kopplung bereits in linearer Näherung von δ_1 und der Phase x_0 abhängt und ungleich Null ist. Demnach wird die Existenz und Lage des Instabilitätsgebietes mit $\mu(E_0, \varrho_{tot}) \Leftrightarrow \kappa / g_A > 0$ ausschließlich in gleicher, bereits diskutierter Form vom potentiostatischen Faktor B bestimmt, und alle diesbezüglichen Ergebnisse können übertragen werden. Folglich sind die homogenen Lösungen im Kuppen-Bereich dann instabil, wenn bei hinreichend naher RE wiederum die rein geometrieabhängige Instabilitäts-Bedingung $B(r_{RE}, \beta) < B_c$ erfüllt ist; Abb. 2.58, li zeigt die kritische Geometrieordnung (r_{RE}, β) , die den symmetrischen Spezialfall $r_{RE} = 0$, $\beta_c \approx 1.1$ beinhaltet.

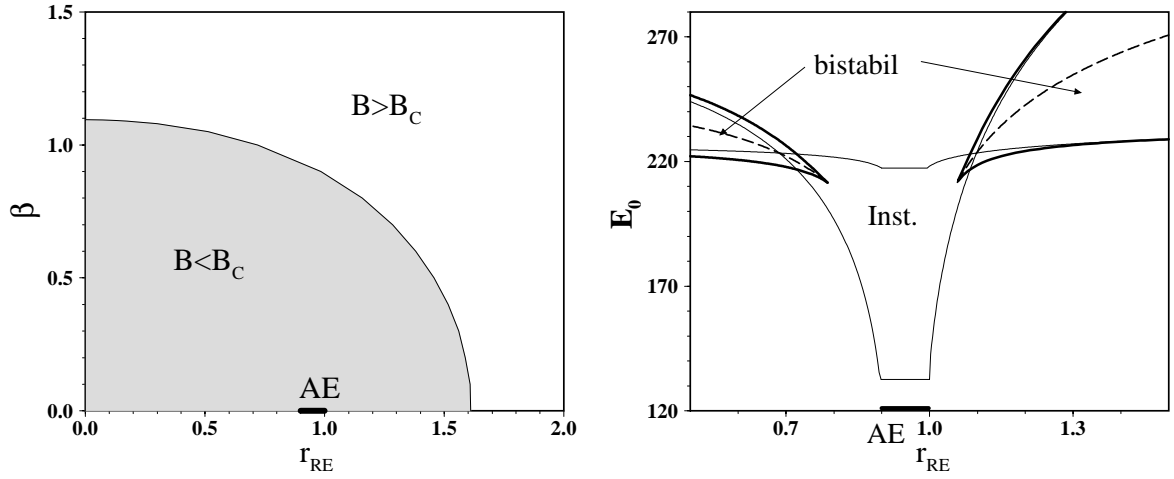


Abb. 2.58: Numerisch berechnetes Gebiet mit effektiver negativ-globaler Kopplung (links, $A = 0.9$). Die kritische Instabilitätslinie $B = B_c$ entspricht einer Equipotentialfläche des Rings mit konstantem Φ_0 und wird zuerst bei symmetrischer Position erreicht; bei maximal asymmetrischer Lage wird die Bedingung erst bei $r_{RE} < 1.6$ und damit nur 0.6 Längeneinheiten entfernt vom Ring erfüllt, da die gegenüberliegende Seite des Rings nur schwach zum Potential der RE beiträgt. Die rechte Abb. stellt das Instabilitätsgebiet zusammen mit den homogenen sn-Bifurkationen (dick) und den Equistabilitätslinien (gestrichelt) im Parameterraum (E_0, r_{RE}) dar; Parameter: $\kappa = 0.1, \beta = 0$.

Ein quantitativer Unterschied zur symmetrischen RE-Lage ergibt sich, wenn die RE nahe am Ring positioniert wird. Dadurch ist die Rückkopplung bzw. der Faktor B deutlich negativer als das bei $\beta = 0, r_{RE} = 0$ erreichte Minimum bei symmetrischer Position (s. Abb. 2.56, li). Folglich sind die von der Instabilität betroffenen Gebiete

$$E_1 < E_0 < E_2, \quad \varrho_{tot} = \frac{f_A + B(r_{RE}, \beta)}{\kappa}$$

$$E_{1,2} = E_{eq}(\varrho_{tot}) \pm \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{f_A + B}{\varrho_{tot} g_A} \right) \left\{ 1 \Leftrightarrow \frac{\varrho_{tot}}{3} \left(2\lambda_{wp} + \frac{f_A + B}{\varrho_{tot} g_A} \right) \right\}}$$

bei naher Position größer (s. Abb. 2.58, re). Hier wurde bei konstanter Leitfähigkeit die RE auf den Isolator gelegt und die radiale Koordinate variiert. Links und rechts von der AE-Position bei $r_{RE} \in [A, 1]$ liegen zwei Bistabilitätsgebiete, da der Gesamtwiderstand zu beiden Seiten nach Abb. 2.56, re ansteigt. Beide homogenen Kuppen sind vom Instabilitätsgebiet umschlossen, welches sich (wie in Kap. 2.4 diskutiert) nach den Überschneidungspunkten nur noch auf die jeweils metastabile Phase bezieht und sich asymptotisch den homogenen sn-Bifurkationen nähert.

Die streng potentiostatische Versuchsführung

Ist die RE sehr nah an der AE fixiert, so wird damit der sogenannte streng potentiostatische Limes erreicht, bei dem der Potentialabfall im Elektrolyten vollständig vernachlässigt werden kann und dadurch die Doppelschichtaufladung gedanklich auf den

konstanten Wert $u_0 = E_0$ fixiert ist (z. B. um andere Prozesse zu untersuchen oder den elektrochemischen Charakter einer beobachteten Oszillation auszuschließen). Diese Hypothese kann aber bei Reaktionsströmen mit negativem Ableitungsbereich zu einer massiven Fehlinterpretation globaler Daten führen, da eben durch die Art der Versuchsführung in einem bestimmten Potentialintervall

$$\varrho_{tot} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{1,2} = u_{wp} \pm \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left(\lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{\kappa}{g_A} \right)}$$

der homogene Zustand destabilisiert wird (s. auch Abb. 2.58, re) und somit hier inhomogene Doppelschichtaufladungen vorliegen müssen. Aus der erzeugten Inhomogenität folgt im Instabilitätsbereich wiederum das Versagen des Versuchsmodus; zwar ist der mit der RE übereinstimmende Punkt der AE tatsächlich auf das externe Potential fixiert, aber eben nur dieser Bereich. Mathematisch wird die 'streng potentiostatische' Versuchsführung beschrieben durch

$$\begin{aligned} r_{RE} \in [A, 1] &\Rightarrow \varrho_{tot} \rightarrow 0, \quad B \rightarrow \Leftrightarrow f_A \\ &\Rightarrow G_{RE}(x') = \delta_D(x \Leftrightarrow x_{RE}), \quad \delta G_{RE}(x') = \delta_D(x \Leftrightarrow x_{RE}) \Leftrightarrow 1. \end{aligned}$$

Für die Potential-Größen folgt

$$\begin{aligned} E_{eff}(t) &= E_0 \Leftrightarrow \int_0^1 \delta G_{RE}(x') u(x', t) dx' = E_0 \Leftrightarrow u(x_{RE}) + \langle u \rangle \\ \Phi_m(t) &= \frac{E_0 \Leftrightarrow g_{RE} \langle u \rangle \Leftrightarrow u(x_{RE}) + \langle u \rangle}{1 \Leftrightarrow g_{RE}} = \langle u \rangle + \frac{E_0 \Leftrightarrow u(x_{RE})}{1 \Leftrightarrow g_{RE}}, \end{aligned}$$

und in der Dynamik-Gleichung gilt somit

$$\begin{aligned} \Rightarrow \partial_t u &= \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h (\Phi_m(t) \Leftrightarrow u(x)) + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u(x_{RE})}{\varrho_{tot}} + \kappa h (\langle u \rangle \Leftrightarrow u) + \\ &\quad + \kappa \int_0^1 H_0(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \\ &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u(x_{RE})}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_0^1 H_{gal}(\delta x) (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx', \end{aligned}$$

welches im formalen Limes $\varrho_{tot} \rightarrow 0$ zwingend zu einer Fixierung von $u(x_{RE}, t)$ führt

$$\varrho_{tot} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad u(x_{RE}) = E_0.$$

Stationäre Domänen

Bei obigen Betrachtungen sowohl zur Modifikation der lokalen Dynamik bei homogener Doppelschicht wie auch zur räumlichen Instabilität trat der asymmetrische Charakter der Rückkopplung nicht essentiell zum Vorschein. Dies ändert sich deutlich bei der Form der inhomogenen Zustände, bei denen die zustandsabhängige Größe $E_{eff}(t)$ ungleich dem eingestellten Potential E_0 ist. Um den dabei auftretenden Mechanismus besser zu verstehen, kann in grober und eher gedanklicher Näherung die Gewichtsfunktion bei nicht zu nahem Abstand durch

$$\delta G_{RE}(x') \approx g_{RE,1}(r_{RE}, \beta) \cos[2\pi(x \leftrightarrow x_{RE})], \quad g_{RE,1} \geq 0, \quad g_{RE,1}(0, \beta) = 0$$

approximiert werden, wie man an Abb. 2.57, li erkennt. Wird nun die durch die negativ-globale Kopplung entstehende stationäre Domäne ebenfalls sinoidal

$$u_{SD}(x, x_0) = u_0 \leftrightarrow \delta_1 \cos[2\pi(x \leftrightarrow x_0)] \quad (2.49)$$

beschrieben, wobei sich das Zentrum des aktiven Bereiches bei x_0 befindet ($\delta_1 > 0$), so liegt bei symmetrischer RE eine Entartung vor: die Phase x_0 bzw. die stationäre Domäne kann beliebig auf dem Ring hin- und hergeschoben werden, ohne daß sich Form oder gar Existenzgebiet verändern. Diese Entartung wird bei asymmetrischer Rückkopplung aufgehoben, das effektive Potential

$$\begin{aligned} E_{eff} &= E_0 \leftrightarrow \int_0^1 \delta G_{RE}(x') u_{SD}(x', x_0) dx' \\ &\approx E_0 + g_{RE,1} \delta_1 \int_0^1 \cos[2\pi(x \leftrightarrow x_{RE})] \cos[2\pi(x \leftrightarrow x_0)] dx' \\ &= E_0 + \frac{g_{RE,1} \delta_1}{2} \cos[2\pi(x_{RE} \leftrightarrow x_0)] \end{aligned}$$

hängt nun von der azimutalen Lage der stationären Domäne ab. Da die Form und die relativen Breiten der beiden Phasen vom Potential E_0 und in diesem Fall von E_{eff} bestimmt werden, hängt die Form der stationären Domänen bei konstantem E_0 empfindlich vom Ort der Fluktuation bzw. von der sich dann entwickelnden Lage der aktiven x_0 und passiven Phase ab. So erhält man für eine stationäre Domäne, deren aktiver Schwerpunkt sich auf der der RE gegenüberliegenden Seite des Rings befindet, ein kleineres E_{eff}

$$x_0 = x_{RE} + 0.5 \quad \Rightarrow \quad E_{eff} = E_0 \leftrightarrow \frac{g_{RE,1} \delta_1}{2} < E_0.$$

Als Konsequenz liegt die Doppelschicht bei aktiveren Werten mit einer kleineren passiven Phase. Bei einer Nukleation des aktiven Bereichs in der Nähe der RE

($x_0 = x_{RE}$) besitzt die aus dieser Störung entstehende asymptotische Lösung einen kleineren aktiven Bereich und liegt mit einem effektiven Potential von $E_0 + g_{RE,1} \delta_1/2$ generell bei passiveren Werten (s. Abb. 2.59, li); bei Nukleationsorten zwischen diesen beiden Extrema existieren beliebig viele Lösungen, deren E_{eff} -Werte bzw. deren Form in stetiger Weise zwischen den beiden obigen liegen.

Somit existieren wie auch bei negativ-globaler Kopplung unendlich viele, aber in diesem Fall nicht identische (translations-invariante) Lösungen. Jede sich durch x_0 unterscheidende stationäre Lösung wird durch die Rückkopplung des dazugehörigen Wertes von Φ_{RE} verschieden bewertet, was zu unterschiedlichem Metall-Potential bzw. Form der stationären Domäne führt. Bei sehr kleinen Abständen der RE bricht die sinoidale Näherung in quantitativer Hinsicht zusammen; sowohl die Gewichtsfunktion, wie auch die zu beobachtende inhomogene Doppelschichtaufladung sind in diesem 'streng potentiostatischen' Grenzfall deutlich nichtsinoidaler Natur. Das bereits diskutierte Fixieren der Doppelschicht am Ort der RE wird deutlicher, hebt aber nicht die Multiplizität der Strukturen auf (s. Abb. 2.59, re).

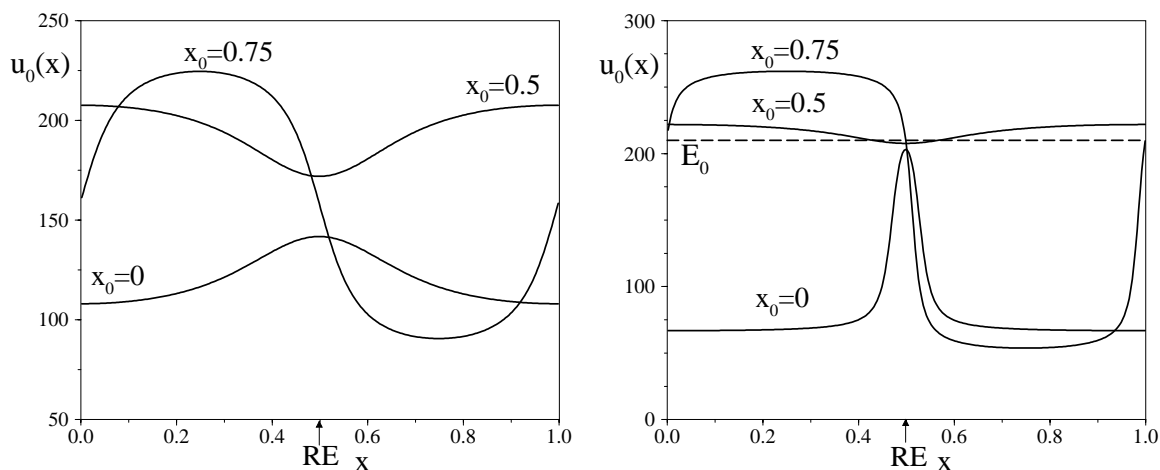


Abb. 2.59: Drei unterschiedliche stationäre Domänen im reinen Instabilitätsbereich, die sich ausschließlich durch die verschiedenen Nukleationsorte der aktiven Phase x_0 unterscheiden (links, Parameter $E_0 = 205$, $\kappa = 0.178$, Geometrie $r_{RE} = 1.2$, $\beta = 0$). Die rechte Abb. zeigt drei sD bei sehr kleinem Abstand der RE ($x_{RE} = 0.5$, $r_{RE} = 1.02$, $\beta = 0$). Alle Lösungen erfüllen fast exakt die Fixierungsbedingung $u(x_{RE}) = E_0$; E_0 ist gestrichelt eingezeichnet ($E_0 = 210$, $\kappa = 0.1$).

Koexistierende stationäre Domänen

Nach den Ausführungen des Kapitels 2.4 wird das Instabilitätsgebiet von einem Koexistenz-Band umgeben, welches im bistabilen Gebiet die Equistabilitätslinie umhüllt. In diesem Bereich (s. Glg. 2.29)

$$E_1^{koeex}(\varrho_{tot}) < E_0 < E_2^{koeex}(\varrho_{tot})$$

koexistieren die stationären Domänen mit dem homogenen monostabilen Fixpunkt bzw. mit einem oder zwei homogenen Fixpunkten der bistabilen Dynamik, da die negativ-globale Kopplung bei stationär-inhomogenen Lösungen das Potential des Metalls auf den Equistabilitätswert steuert. Bei asymmetrischer Kopplung hängt das effektive Potential einer stationären Domäne von der genauen azimutalen Lage ab; mit obiger sinusoidaler Näherung (Glg. 2.49) existieren inhomogene Lösungen, wenn

$$E_1^{koeex} < E_{eff} < E_2^{koeex} \quad , \quad E_{eff} = E_0 + \frac{g_{RE,1} \delta_1}{2} \cos[2\pi (x_{RE} \Leftrightarrow x_0)] \quad ;$$

somit hängt das Existenz-Gebiet der sD im Koexistenz-Gebiet im Gegensatz zum Instabilitätsgebiet sehr wohl von der azimutalen Position ab (s. Abb. 2.60).

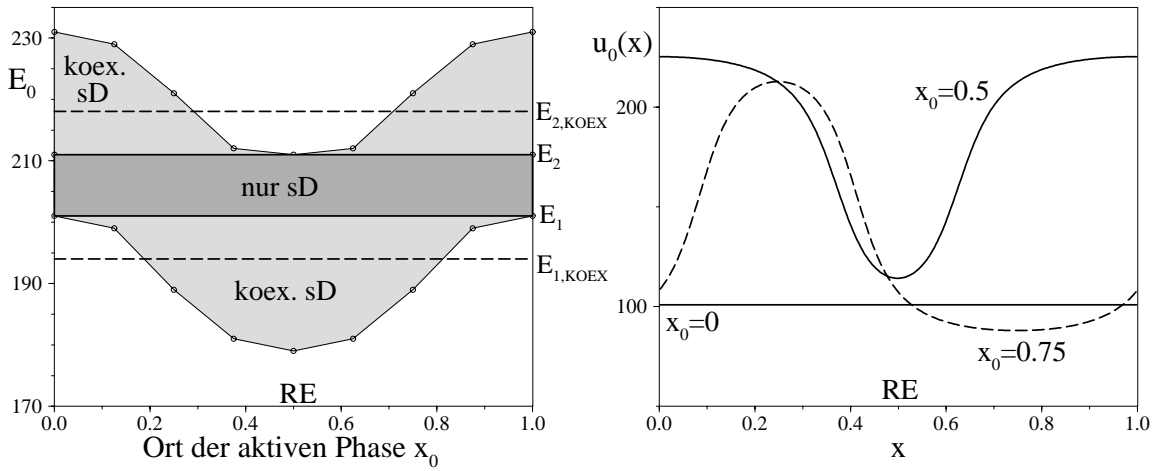


Abb. 2.60: Existenz-Gebiet der sD im Parameterraum (E_0, x_0) in Abhängigkeit der azimutalen Lage x_0 der aktiven Phase bei monostabiler Dynamik vor der Kuppe ($\varrho_{tot} = 0.48$, s. Abb. 2.40, links). Die numerisch berechneten Gebiete zeigen eine leicht sinusoidale Modifikation der beiden Koexistenz-Linien E_i^{koeex} (gestrichelt), die grob mit der sinusoidalen Näherung (Glg. 2.50) übereinstimmt; im Instabilitätsgebiet führen alle Nukleationskeime auf inhomogene Lösungen. Die rechte Abb. zeigt zwei, bei $E_0 = 190$ im Intervall $x_0 \in [0.23, 0.77]$ mit der homogenen Lösung koexistierende, inhomogene Lösungen. Liegt der aktive Keim zu weit von der RE entfernt, existiert nur der monostabile, homogene Zustand ($x_0 = 0$). Sonstige Parameter: $x_{RE} = 0.5$, $r_{RE} = 1.2$, $\beta = 0$, $\kappa = 0.178$.

Befindet man sich z. B. am unteren Ende des Koexistenz-Gebietes $E_0 \approx E_1^{koeex}$, so existieren nur solche inhomogenen Lösungen, welche die Bedingung

$$E_{eff} > E_1^{koeex} \quad \Rightarrow \quad g_{RE,1} \delta_1 \cos[2\pi (x_{RE} \Leftrightarrow x_0)] < 2 (E_0 \Leftrightarrow E_1^{koeex}) \quad (2.50)$$

erfüllen. Bei einer Lösung mit passivem Keim in Nähe der RE ($x_0 = x_{RE} + 0.5$) wird obige Bedingung nicht erfüllt, da das sich einstellende effektive Potential außerhalb des Koexistenz-Gebietes liegt; befindet sich die aktive Phase in der Nähe der RE ($x_0 \approx x_{RE}$), so existiert diese inhomogene Lösung bis zu Potential-Werten von

$$E_0 > E_1^{koeex} \Leftrightarrow \frac{g_{RE,1} \delta_1}{2} \quad ;$$

d. h. das Koexistenz-Gebiet ist am unteren Ende bei $x_0 = x_{RE}$ größer und bei $x_0 = x_{RE} + 0.5$ kleiner als das translations-invariante Gebiet bei global-negativer Kopplung; am oberen Ende gilt das umgekehrte.

2.6.2 Übergänge bei bistabiler Dynamik

Die durch die Asymmetrie entstehende Modifikation des effektiven Potentials äußert sich auch bei Frontübergängen im bistabilen Gebiet. Wählt man einen Gesamtwiderstand, der größer ist als der Überschneidungspunkt der beiden Instabilitätslinien, so zerfällt der Bereich zwischen unterer sn-Bifurkation und Equistabilität bei global-negativer Kopplung in die drei in Kapitel 2.4 diskutierten Bereiche

$$E_{sn,1} \underbrace{<}_I E_2 \underbrace{<}_{II} E_1^{K_{oex}} \underbrace{<}_{III} < E_{eq}.$$

Im Bereich (I) ist der metastabile, passive Zustand räumlich instabil, und es treten autonomen Übergänge auf, im Bereich (II) herrscht normales bistabiles Verhalten mit Aktiv-Frontübergängen, die im Bereich (III) nicht auf den aktiv-homogenen Zustand, sondern auf die koexistierenden stationären Domänen führen; bei Potentialwerten oberhalb der Equistabilität gilt das analoge für den dann metastabilen aktiven Zustand.

Eine Asymmetrie führt zu einer ortsabhängigen Verschiebung bzw. Mischung dieser Gebiete. Fixiert man das Potential im Bereich (III) unterhalb der Equistabilitätslinie und stört den passiven Zustand durch einen aktiven Puls (bzw. durch einen kleinen Bereich mit der aktiv-stabilen Phase), so hängt der asymptotisch erreichte Zustand vom Ort der Störung ab, wie Abb. 2.61, li dokumentiert. In einem breiten Orts-Intervall bleibt die induzierte Front stehen (III, sD); erfolgt die Störung aber auf der gegenüberliegenden Seite der RE ($x_0 = 0$), liegt und bleibt das effektive Potential während des Übergangs durchgehend unterhalb des Koexistenz-Gebietes (II, $E_{eff} < E_1^{K_{oex}}$); d. h. die Front bleibt nicht stehen, und asymptotisch liegt der aktiv-homogene Zustand vor.

Versucht man eine Aktiv-Front in Nähe der RE ($x_0 = 0.5$) zu induzieren, beobachtet man ein Schrumpfen und dann ein Verschwinden der aktiven Phase. Da das zurückgekoppelte Potential E_{eff} bei einer derartigen Störung bei Werten *oberhalb* des gesamten Koexistenz-Gebietes ($E_1^{K_{oex}}, E_2^{K_{oex}}$) liegt, ist die metastabile, passive Phase *stabil*, und eine Aktiv-Front kann sich nicht entwickeln. Als Konsequenz dieser Equistabilitätsverschiebung erhält man auch einen Frontübergang der eigentlich stabilen aktiven Phase in den passiven Zustand, wenn man den homogen-aktiven Zustand ebenfalls bei $x_0 = 0$ passiv stört (dies entspricht einer großen aktiven Phase bei $x_0 = 0.5 = x_{RE}$). Folglich kann es bei asymmetrischer Kopplung in Equistabilitäts-Nähe zu irregulär-oszillatorischem Verhalten kommen, da Fluktuationen bei $x_0 = 0$ sowohl einen Übergang in die aktive wie auch in die passive Phase verursachen.

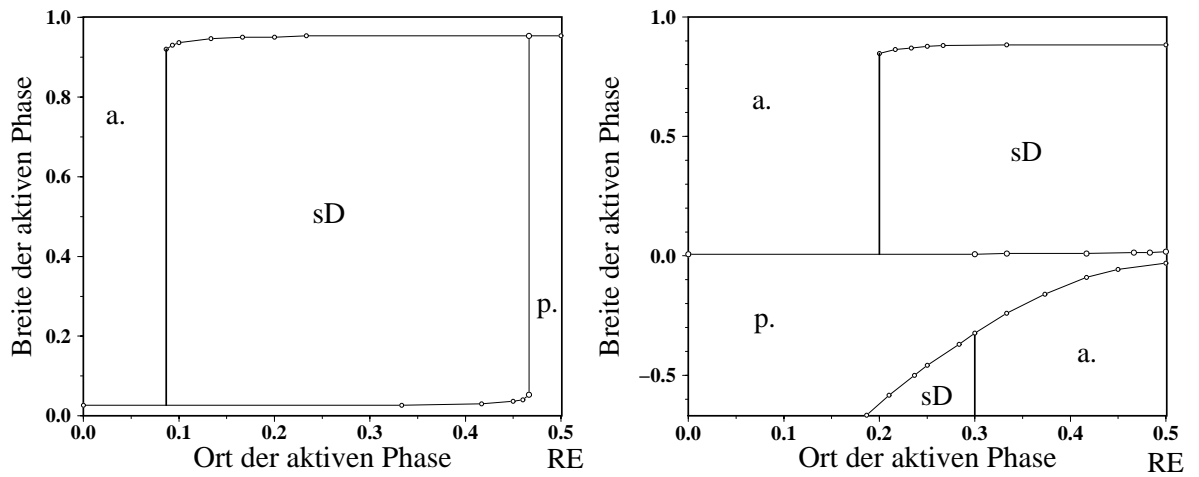


Abb. 2.61: Asymptotische Zustände bei inhomogenen Anfangsbedingungen. Diese bestehen aus dem passiv-metastabilen Fixpunkt und einem Bereich des aktiven Fixpunktes, dessen Breite und Schwerpunkts-Position variiert wurde (d. h. bei einer Breite von Eins bzw. Null liegt der homogen-aktive bzw. homogen-passive Zustand vor). Die linke Abb. stellt die Attraktionsgebiete der stationären Zustände (aktiv-homogen (a.), passiv-homogen (p.) und sD) in Equistabilitäts-Nähe bei $E_0=250$ dar. Die rechte Abb. stellt die analogen Ergebnisse in Nähe der sn-Bifurkation dar ($E_0 = 230$). Die zusätzliche passive Störung wurde als negativ-aktive Störung interpretiert; die Höhe der Störung ist gleich dem Potentialabstand zwischen aktivem und passivem Fixpunkt (d. h. die Störung liegt bei $u = u_3^0 + (u_3^0 \Leftrightarrow u_1^0)$ und Position x_0). Sonstige Parameter: $x_{RE}=0.5$, $\beta=0$, $\kappa^{-1}=12 \Rightarrow \rho_{tot} \approx 1.02$, globale Größen dann $E_{sn,1} \approx 227$, $E_1^{Koex} \approx 237$, $E_{eq} \approx 258$.

Bei kleineren Werten von E_0 im Bereich (II) (s. Abb. 2.61, re) ist der Abstand zum passiv-stabilen Gebiet zu groß, um Passiv-Fronten zu induzieren; kleine aktive Störungen im Bereich der RE wie auch passive Störungen bei $x_0 = 0$ führen hier auf inhomogene Lösungen. Die für normale Aktiv-Frontübergänge erforderliche minimale Nukleationsbreite liegt naturgemäß wegen des kleineren Abstandes zur sn-Bifurkation bei sehr kleinen Werten, hängt aber kaum von dem Ort der Störung ab; insbesondere treten keine durch beliebig kleine Fluktuationen bedingte autonome Übergänge bei $x_0=0$ auf, da das Instabilitätsgebiet (I) nicht ortsabhängig ist; d. h. die minimale Nukleationsgröße bleibt endlich.

Stört man den passiven Zustand durch eine noch passivere Störung, so zeigt sich bei diesem als 'negatives Fernzünden' bezeichneten Effekt ebenfalls eine Ortsabhängigkeit. Ein zusätzlich passiver Bereich in Nähe der RE entspricht einer aktiven Störung bei $x_0 = 0$ und führt auf eine Verminderung des effektiven Potentials, welches den Frontübergang unterstützt; deshalb ist die erforderliche Breite (oder Größe) der passiven Störung für das Fernzünden minimal, wenn dieses in Nähe der RE erfolgt. Bei größerer Entfernung zur RE steigt das effektive Potential, was zu einer Zunahme der erforderlichen Störbreite wie auch zu einem Anhalten der ferngezündeten Aktiv-Fronten führt.

Reine Asymmetrie

Das gemeinsame Auftreten von asymmetrischer und negativer Kopplung kann durch das Einschalten eines externen Widerstandes ϱ_g unterbunden werden, da sich dieser nur auf den Faktor B und damit auf Größe und Vorzeichen der globalen Kopplung auswirkt, nicht aber auf die asymmetrie-bedingte Modifikation des effektiven Potentials. Verwendet man bei fixierter Geometrie und Leitfähigkeit einen Widerstand der Größe

$$B = \Leftrightarrow f_A g_{RE}(r_{RE}, \beta) + \kappa \varrho_g \geq B_c \quad \Leftrightarrow \quad \varrho_g \geq \frac{B_c + f_A g_{RE}(r_{RE}, \beta)}{\kappa},$$

so liegt die effektive globale Kopplung (D_g) bei Null oder positiven Werten, welches zum Verschwinden aller Instabilitätsgebiete führt; bei symmetrischer Kopplung existieren auch keine koexistierenden sD mehr. Dies gilt allerdings nicht bei asymmetrischer Kopplung im Bereich $B \approx B_c$, da in Equistabilitäts-Nähe immer noch ortsabhängige Verschiebungen und stationäre Domänen auftreten. Dieser Befund kann in einer eher gedanklichen als quantitativ zu bezeichnenden Näherung visualisiert werden, wenn man zum einen die Kopplungsfunktion H_B in diesem Bereich durch eine Diffusions-Kopplung

$$\partial_t u \approx \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{\kappa}{g_A} \left(E_0 \Leftrightarrow u(x) \Leftrightarrow \int_0^1 \delta G_{RE}(x') u(x', t) dx' \right) + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

nähert und zum zweiten eine sich verbreiternde, stabile aktive Phase durch

$$\begin{aligned} u(x, t) &= u_1^0, \quad x \in \left[x_0 \Leftrightarrow \frac{\Delta x(t)}{2}, x_0 + \frac{\Delta x(t)}{2} \right] \\ &= u_3^0, \quad x \notin \left[x_0 \Leftrightarrow \frac{\Delta x(t)}{2}, x_0 + \frac{\Delta x(t)}{2} \right] \end{aligned}$$

beschreibt, deren Breite $\Delta x(t)$ bzw. Interface-Position sich mit

$$\Delta \dot{x} = \Leftrightarrow 2 c(E_0), \quad c(E_0) \sim E_0 \Leftrightarrow E_{eq}$$

bei symmetrischer bzw. lokaler Kopplung unabhängig vom Schwerpunkt x_0 vergrößert bzw. verschiebt. Bei asymmetrischer Kopplung erhält man für obige inhomogene Keimstruktur in sinoidaler Näherung

$$\begin{aligned} E_{eff}(t) &= E_0 + (u_3^0 \Leftrightarrow u_1^0) \frac{g_{RE,1}}{2\pi} \left(\sin [2\pi (x_0 + \Delta x(t) / 2 \Leftrightarrow x_{RE})] \right. \\ &\quad \left. \Leftrightarrow \sin [2\pi (x_0 \Leftrightarrow \Delta x(t) / 2 \Leftrightarrow x_{RE})] \right), \end{aligned} \quad (2.51)$$

deren Ausbreitungsgeschwindigkeit

$$\Delta \dot{x} = \Leftrightarrow 2 c(E_{eff}) , \quad c(E_{eff}) \sim E_{eff}(\Delta x, x_0) \Leftrightarrow E_{eq} \quad (2.52)$$

nun explizit von Lage und Breite des aktiven Bereiches abhängt (s. Abb. 2.62).

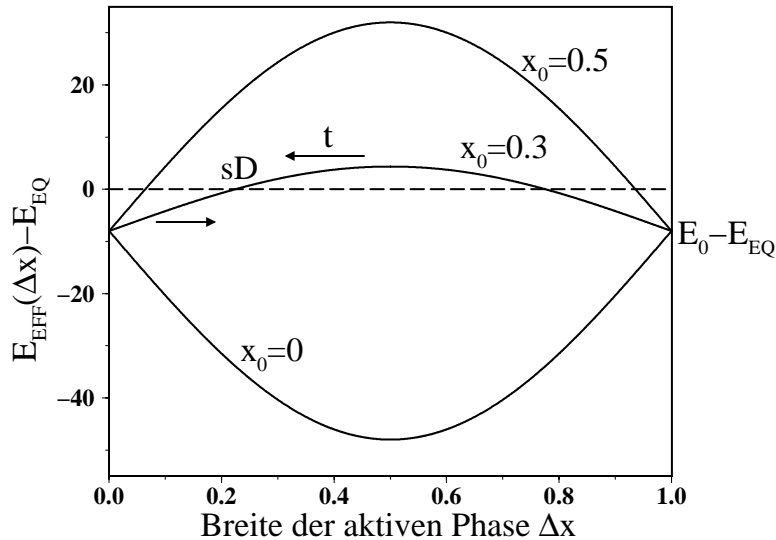


Abb. 2.62: Analytischer Näherungsausdruck (Gln. 2.51, 2.52) für das effektive Potential bzw. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der aktiven Phase als Funktion der Breite für drei Nukleationsorte x_0 (Vorfaktor ≈ 20 , $E_0 = 250$, $E_{eq} = 258$). Die Pfeile deuten den Zeitfluß an, unterhalb der gestrichelten Equistabilitätslinie breitet sich die aktive Phase aus, oberhalb der Linie schrumpft sie. Sowohl im homogen-passiven ($\Delta x = 0$) wie auch im homogen-aktiven Zustand ($\Delta x = 1$) verschwindet die Modulation ($E_{eff} = E_0$).

Wird ein aktiver Übergang weit entfernt von der RE gezündet ($x_0 = 0$, $x_{RE} = 0.5$), so liegt E_{eff} durchgehend unterhalb des Equistabilitäts-Potentials, und man beobachtet auch numerisch (s. Abb. 2.64, b) einen gewöhnlichen Aktiv-Frontübergang.

Wird die aktive Phase näher an der RE induziert ($x_0 = 0.3$, s. Abb. 2.64, c), folgt aus obiger Abschätzung die Entstehung zweier räumlich-inhomogener Fixpunkte, bei denen E_{eff} die Equistabilität schneidet. Dabei besitzt der stationäre Zustand bei kleinerer aktiver Phase stabile Eigenschaften und beschreibt somit das Auftreten einer stationären Domäne, die trotz metastabiler Charakter der passiven Phase einen kleineren aktiven Anteil besitzt. Der zweite, instabile Fixpunkt fungiert als Grenze zwischen dem Einzugsgebiet des aktiven-homogenen Zustandes ($\Delta x = 1$) und dem der inhomogenen Lösung.

Bei einer Nukleation der aktiven Phase direkt am Ort der RE ($x_0 = 0.5$) liegt der stabile Fixpunkt bei noch kleinerem Δx . Die in obiger Näherung nicht

auftretende Front-Front-Wechselwirkung verhindert die Ausbildung einer inhomogenen Lösung mit zu kleiner aktiver Breite und führt auf einen homogen-passiven Zustand ($\Delta x = 0$); d. h. bei einer Breite der aktiven Phase bis zum zweiten, instabilen Fixpunkt liegt asymptotisch immer die passive Phase vor. Dies entspricht wiederum den bereits diskutierten Passiv-Übergängen, wenn der aktive Zustand bei $x_0 = 0$ passiv gestört wird (s. Abb. 2.64, d); somit beschreibt der zweite Fixpunkt in dieser Näherung die dafür erforderliche Nukleationsgröße des passiven Keims. Folglich treten auch bei rein asymmetrischer Kopplung stationäre Domänen und unterschiedliche Frontübergänge auf.

Wird die Größe des externen Widerstandes erhöht, so verschwindet aufgrund der nun positiv-globalen Kopplung das Existenz-Gebiet der inhomogenen Lösungen, wie Abb. 2.63 zusammenfassend dokumentiert. Gleichzeitig steigt generell die für Frontübergänge erforderliche Nukleationsgröße, deren Ortsabhängigkeit bei zunehmender positiv-globaler Kopplung abgeschwächt wird.

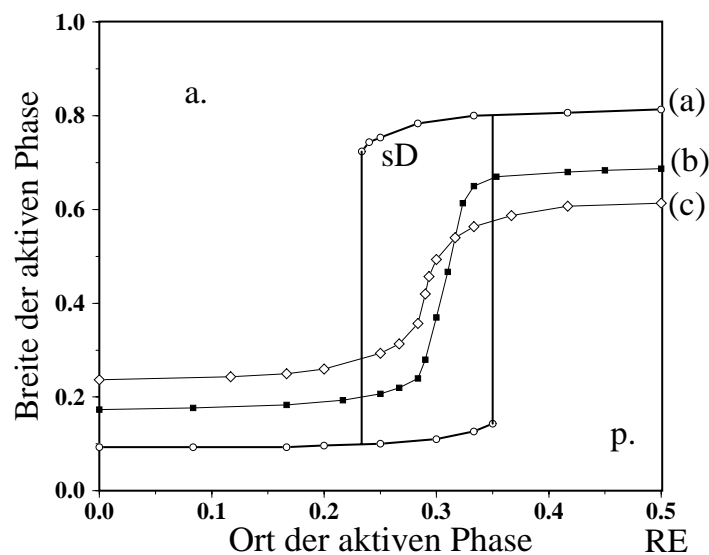


Abb. 2.63: Ergebnis einer zu Abb. 2.61 analogen Untersuchung mit unterschiedlichen externen Widerständen in Equistabilitäts-Nähe; die lokale Dynamik wurde wie in Abb. 2.61, re bei $E_0 = 250$, $q_{tot} \approx 1.02$ fixiert und die Leitfähigkeit entsprechend eingestellt. Bei (a) liegt die effektive globale Kopplung bei einem kleinen positiven Wert ($q_g \approx 0.37$, $B \Leftrightarrow B_c = 0.01$), was die im Text diskutierten Effekte (sD, Passiv-Fronten) ermöglicht. Bei (b) ($q_g \approx 0.52$, $B \Leftrightarrow B_c = 0.05$) und (c) ($q_g \approx 0.61$, $B \Leftrightarrow B_c = 0.08$) verschwindet der sD-Bereich, und die für die Passiv- (und Aktiv-) Fronten erforderliche Störgröße steigt.

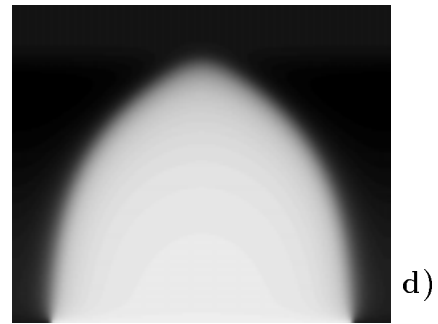
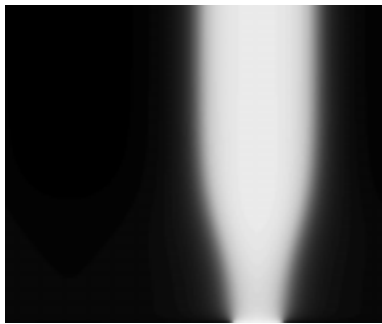
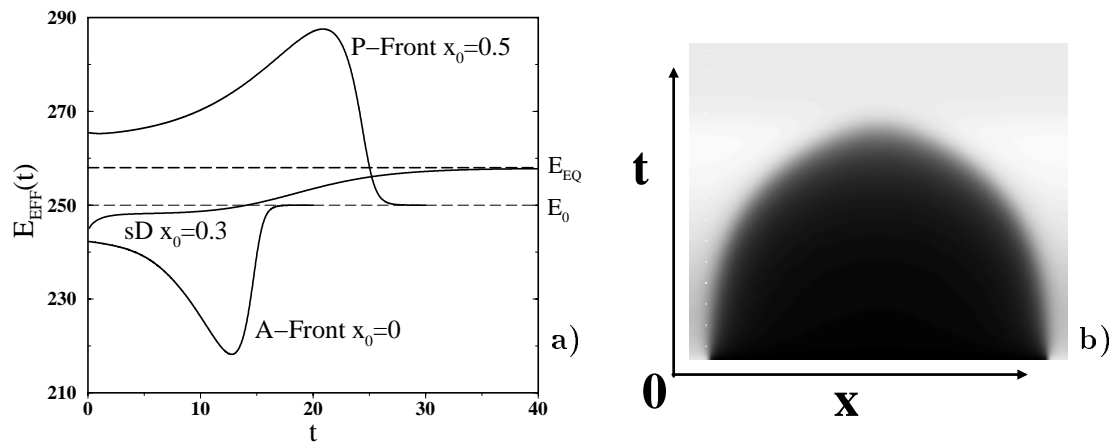


Abb. 2.64: x - t -Darstellung der Fronten bei zu vernachlässigender globaler Kopplung, Parameter wie in Abb. 2.63, (a) ($E_0=250$, $q_{tot} \approx 1.02$, $q_g \approx 0.37$, $B \Leftrightarrow B_c = 0.01$). Die RE befindet sich in der Mitte des x -Intervalls ($x_{RE} = 0.5$).

b): Aktiv-Übergang nach Aktiv-Störung bei $x_0 = 0$ (und somit an beiden Rändern).

c): Entstehung einer stationären Domäne nach Aktiv-Störung bei $x_0 = 0.3$.

d): Passiv-Übergang nach Passiv-Störung des stabilen aktiven Zustandes bei $x_0 = 0$, was einer großen aktiven Phase bei $x_0 = 0.5$ entspricht.

a): Zeitentwicklung $E_{eff}(t)$ dieser drei Simulationen (man vergleiche mit Abb. 2.62); das Ruhepotential E_0 und das Equistabilitäts-Potential E_{eq} sind gestrichelt eingezeichnet.

Zusammenfassung

Bei dieser ersten Untersuchung zur Auswirkung von asymmetrischer Rückkopplung auf bistabile Musterbildung zeigen sich einige wesentliche Unterschiede zur globalen Kopplung. So manifestiert sich die Asymmetrie in einer fehlenden Translationsinvarianz der stationären Domänen; bei Koexistenz treten diese nur bei bestimmten räumlichen Anregungen auf. Interessant ist hier die unterschiedliche Bewertung des Rückkopplungs-Prozesses, durch den die inhomogenen Lösungen unterschiedliche Form besitzen. Da dies auch für die Zustände im Instabilitätsgebiet gilt, existiert folglich ein Parameterbereich, bei dem unendlich viele und unterschiedliche Lösungen auftreten; je nach Ort der beliebig kleinen Fluktuation entsteht eine stationäre Domäne mit unterschiedlicher Form. Daraus ergibt sich der leicht kuriose Befund, daß für Parameter in dem in Abb. 2.58 dargestellten Gebiet kein konstanter Wert des stationären Stroms $i_m(E_0, \varrho_{tot})$ angegeben werden kann, da unendlich viele Attraktoren mit unterschiedlichem i_m existieren; dies ist ungewöhnlich für dissipative Systeme und erinnert an die konservative Theorie [10]. Anders ausgedrückt, verhindert die Asymmetrie der Kopplung eine strikte Reproduzierbarkeit der globalen Größen; dies gilt allgemein und somit auch für entsprechende Kontrollmechanismen in der Oberflächenchemie.

Speziell für die Elektrochemie bedeutet die Instabilität bei sehr naher RE das Versagen des 'streng potentiostatischen' Kontrollmodus, falls dieser durch eine RE realisiert wird; dies gilt im übrigen auch für den oszillatorischen Fall (s. Kap. 3.1.4). Werden hier Oszillationen im Strom trotz sehr naher RE gemessen, kann daraus keineswegs auf das Vorliegen eines rein chemischen Oszillators geschlossen werden; analog zum bistabilen Fall beobachtet man hier beliebig viele unterschiedliche und nun nichtstationäre Zeitverläufe des Gesamtstroms $i_m(t)$.

Bei dynamischen Prozessen führt die Asymmetrie ebenfalls auf ein neuartiges Verhalten, da bei konstanten Parametern auf der der RE gegenüberliegenden Seite des Rings sowohl Aktivierungs- wie auch Passivierungsfronten induziert werden können; deshalb lassen sich die homogenen Zustände nicht mehr eindeutig als stabile bzw. metastabile Phase klassifizieren. Somit könnten, wie bei komplex-bistabiler Dynamik im doppelt-metastabilen Bereich (s. Kap. 3), auch ohne zweite Variable defektbedingte irreguläre Oszillationen entstehen. Die Verwendung eines externen Widerstandes vermag den negativ-globalen Offset in der Kopplungsfunktion zu kompensieren, die Asymmetrie der Rückkopplung bleibt indes erhalten; wie auch in einer analytischen Behandlung gezeigt wurde, verschwindet bei 'reiner' Asymmetrie die räumliche Instabilität, nicht aber der scheinbar doppelt-metastabile Charakter und das Existenzgebiet der koexistierenden stationären Domänen.