



Μεταπτυχιακή Εργασία
ΔΠΜΣ Υπολογιστική Μηχανική

Συντονισμός ηλεκτροχημικών διεπιφανειών σε
ποτενσιοστατικές και γαλβανοστατικές συνθήκες
υπό την επίδραση περιοδικών και χαοτικών
διαταραχών

Πάυλος Χρυσαφίδης
Επιβλέπων: Επίκ.Καθ. Αντώνης Καραντώνης

Φεβρουάριος , 2015

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Περίληψη

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων από την σκοπιά των μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων. Τα εργαλεία της μη γραμμικής δυναμικής ανάλυσης παρέχουν μια πληθώρα συμπερασμάτων σχετικά με την ποιοτική συμπεριφορά των συστημάτων αυτών κάτω από την επίδραση συγκεκριμένου τύπου εξωτερικού ελέγχου. Τα ηλεκτροχημικά συστήματα μπορούν να περιγραφούν από δύο έως και περισσότερες συνήθεις μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις οι οποίες περιέχουν παραμέτρους, η μεταβολή των οποίων επηρεάζει τις δυναμικές τους μεταβλητές με τρόπο τέτοιο ώστε είτε να μεταβάλλουν την περιοχή της ευστάθειάς τους είτε να τις οδηγούν σε περιοχές όπου εμφανίζονται αυτόνομες ταλαντώσεις. Έτσι, υπό την επίδραση γαλβανοστατικού ή ποτενσιοστατικού ελέγχου, παρατηρούνται στοιχειώδεις διακλαδώσεις γνωστές από την περιοχή των δυναμικών συστημάτων με συχνότερα εμφανιζόμενες αυτές του τύπου Hopf και saddle-node. Ένα φαινόμενο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος παρουσιάζεται εγγύς αυτών των περιοχών, συγκεκριμένα λίγο πριν οι στοιχειώδεις αυτές διακλαδώσεις εμφανιστούν όπου παρατηρείται η μεγιστοποίηση (ή ελαχιστοποίηση) του πλάτους των υπό μελέτη μεταβλητών (ρεύμα ή δυναμικό) κάτω από την επίδραση της εφαρμογής μιας ταλαντωτικού τύπου διαταραχής. Την συγκεκριμένη αυτή απόκριση ονομάζουμε ηλεκτροχημικό συντονισμό (ή αντισυντονισμό), η παρουσία του οποίου δύναται να έχει ενδιαφέρουσες πρακτικές εφαρμογές κατ'αντιστοιχία με τον ρόλο που φέρεται να έχει στα νευροφυσιολογικά συστήματα ως προϋπόθεση αγωγής ή όχι κάποιου σημαίνοντος νευροδιαβιβαστικού σήματος. Ο ηλεκτροχημικός συντονισμός (ή αντισυντονισμός) εγγυάται την εξασφάλιση της ύπαρξης μιας ζωνοπερατής περιοχής (χυματοπαγίδας για την περίπτωση του αντισυντονισμού) συγκεκριμένων συχνοτήτων γύρω από την ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης του ηλεκτροχημικού συστήματος. Αξίζει να αναφέρουμε πως αυτή η συντονιστικού τύπου συμπεριφορά εμφανίζεται όχι μόνο κάτω από την εφαρμογή αρμονικών ταλαντωτικών σημάτων αλλά και χαοτικών. Οι ποιοτικές αναλογίες ανάμεσα στην συμπεριφορά συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών και νευροφυσιολογικών συστημάτων αλλά και η μίμηση της συμπεριφοράς των ηλεκτρονικών φίλτρων καθιστά την περαιτέρω μελέτη τους αρκετά ελπιδοφόρα.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	3
1.0.1	Συντονισμός στη νευροφυσιολογική λειτουργία	4
1.0.2	Συσχέτιση νευροφυσιολογικών και ηλεκτροχημικών συστημάτων	6
1.0.3	Συντονισμός σε ηλεκτροχημικά	9
1.0.4	Έλεγχος του χάους	9
1.0.5	Στόχος της εργασίας, διάρθρωση της διατριβής	10
1.0.6	Αριθμητικές μέθοδοι και τεχνικές / Το υπολογιστικό πακέτο XPP-AUTO	11
2	Ηλεκτροχημικός συντονισμός σε ποτενσιοστατικές συνθήκες	12
2.1	Απλουστευμένο μοντέλο ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης .	12
2.1.1	Συντονισμός με αρμονικές διαταραχές	16
2.1.2	Συντονισμός με χαοτικές διαταραχές	23
2.2	Πλήρες μοντέλο ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης	33
2.2.1	Περιγραφή του μοντέλου - εξισώσεις	33
2.2.2	Αρχή διατήρησης του φορτίου	34
2.2.3	Κινητικές εξισώσεις	35
2.2.4	Ισοζύγιο μάζας	37
2.2.5	Αριθμητική μελέτη του πλήρους μοντέλου	39
3	Ηλεκτροχημικός συντονισμός σε γαλβανοστατικές συνθήκες	55
3.1	Συνθήκες συντονισμού	55
3.2	Πειραματικά αποτελέσματα	64
4	Συμπεράσματα	69

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

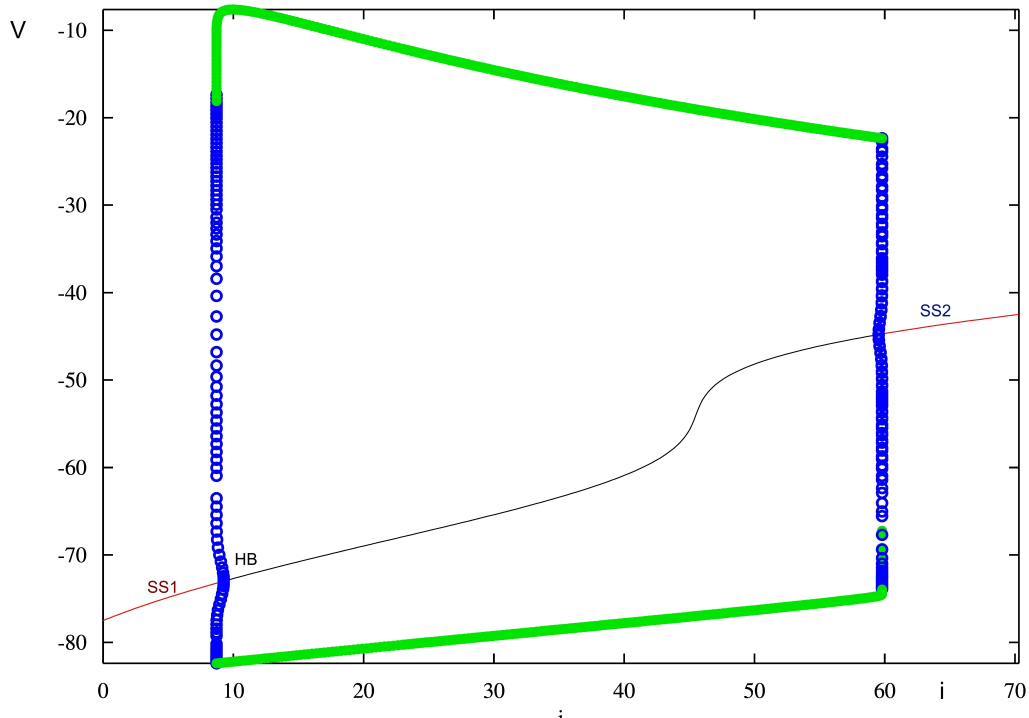
Συντονισμός στα φυσικά συστήματα

Συντονισμός είναι η τάση ενός συστήματος να ταλαντώνεται με μεγαλύτερο πλάτος σε κάποια περιοχή συχνοτήτων σε σχέση με τις υπόλοιπες. Οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζεται αυτή η τοπική μεγιστοποίηση του πλάτους είναι χαρακτηριστικές του κάθε συστήματος και ονομάζονται συχνότητες συντονισμού. Για αυτές τις συχνότητες, ακόμη και η εφαρμογή μίας μικρής περιοδικής διαταραχής στο σύστημα μπορεί να επάγει ταλαντώσεις μεγάλου πλάτους. Μέσω του φαινομένου του συντονισμού, το διαταρασσόμενο σύστημα απορροφά την ενέργεια της ταλάντωσης που δέχεται και τη μετατρέπει σε μία άλλη μορφή (για παράδειγμα στα μηχανικά συστήματα έχουμε μετατροπή της κινητικής ενέργειας σε δυναμική και εναλλάξ). Παρόλα αυτά, από τον ένα κύκλο ταλάντωσης στον επόμενο υπάρχουν απώλειες λόγω απόσβεσης με αποτέλεσμα να μειώνεται το πλάτος της ταλάντωσης. Όταν η απόσβεση είναι μικρή, η συχνότητα του επαγόμενου συντονισμού είναι σχεδόν ίση με την ιδιοσυχνότητα του συστήματος. Μερικά συστήματα έχουν πολλαπλές, διακριτές συχνότητες συντονισμού. Φαινόμενα συντονισμού μπορούν να επάγουν όλοι οι τύποι ταλαντώσεων ή ταλαντωτικού τύπου διαταραχών. Συντονισμός παρατηρείται στα μηχανικά συστήματα, στην ακουστική, στα ηλεκτρικά κυκλώματα, στα κβαντικά κύματα. Υπάρχει πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR), ηλεκτρομαγνητικός συντονισμός, συντονισμός *spin* ηλεκτρονίου (ESR). Τα συστήματα που εμφανίζουν συντονισμό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν ταλαντώσεις συγκεκριμένης συχνότητας, απαλείφοντας τις υπόλοιπες (λειτουργώντας έτσι ως ζωνοπερατά φίλτρα). Το ακριβώς αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή η απαλοιφή μίας συγκεκριμένης συχνότητας και η ελαχιστοποίηση του πλάτους ταλάντωσης ονομάζεται αντισυντονισμός. Μπορεί να εμφανιστεί στα ίδια συστήματα που εμφανίζουν συντονισμό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκοπή συγκεκριμένων συχνοτήτων, κάνοντας τα συστήματα στα οποία εμφανίζεται να

λειτουργούν ως κυματοπαγίδες.

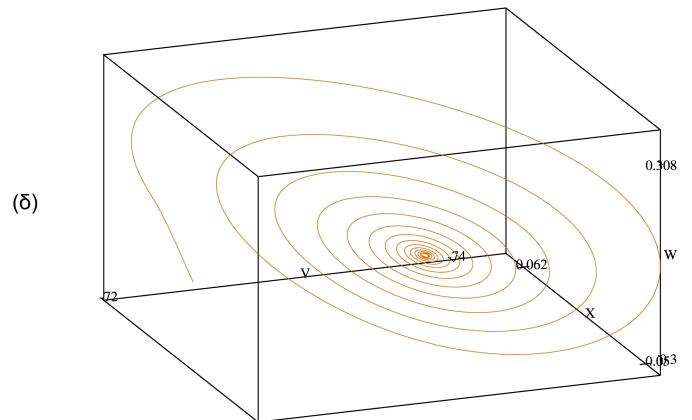
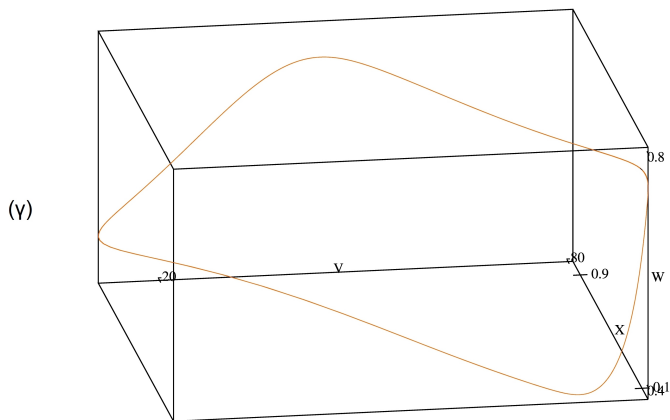
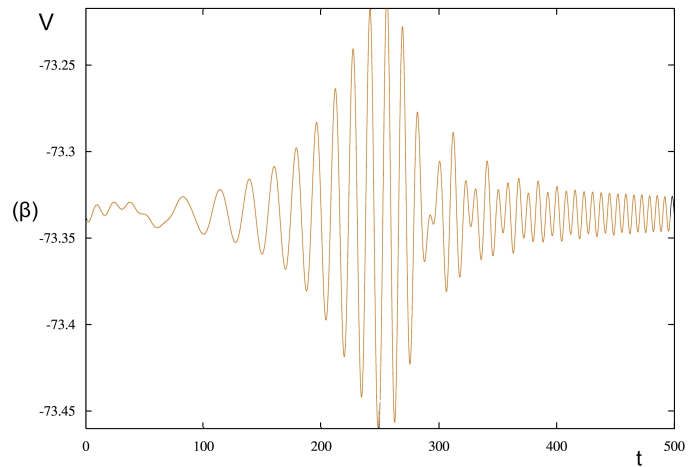
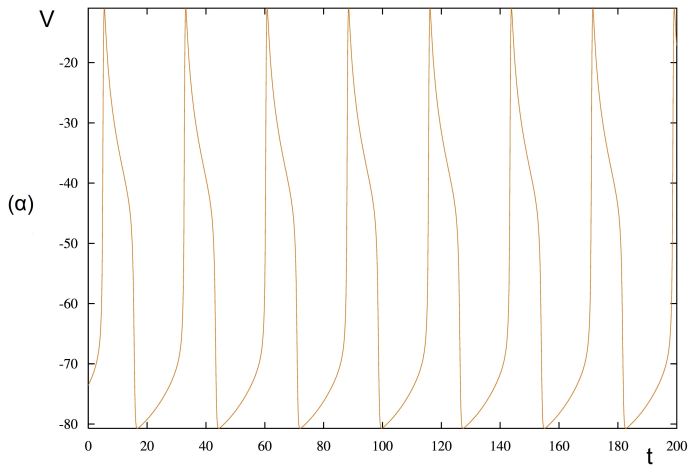
1.0.1 Συντονισμός στη νευροφυσιολογική λειτουργία

Τα νευρικά κύτταρα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες όσον αφορά την συμπεριφορά τους στο πεδίο των συχνοτήτων. Πρόκειται για τους ολοκληρωτές (*integrators*) και τους συντονιστές (*resonators*). Η δεύτερη κατηγορία διαδραματίζει ιδιαίτερο ρόλο στην δημιουργία και αγωγή δυναμικών δράσης τα οποία αποτελούν την κύρια αιτία μεταβίβασης σημαίνουσας πληροφορίας προς άλλους νευρώνες ή δίκτυα που οι τελευταίοι σχηματίζουν. Ταυτόχρονα, δύνανται να λειτουργούν σαν ζωνοπερατά φίλτρα, αποκλείοντας όλες τις συχνότητες που βρίσκονται εκατέρωθεν ενός σημαίνοντος φάσματος συχνοτήτων [19, 8, 5, 18, 6, 3, 20, 7]. Η δυναμική συμπεριφορά των συντονιστών εμφανίζει πολλές ομοιότητες με εκείνη των ηλεκτροχημικών συστημάτων που εξετάζονται στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Η μεθοδολογία εύρεσης περιοχών στις οποίες εμφανίζεται συντονισμός είναι κοινή και συνίσταται αρχικά στην εύρεση μίας διακλάδωσης Hopf. Η τελευταία χαρακτηρίζεται αλγεβρικά από ένα ζεύγος συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών με αμιγώς φανταστικό μέρος και δυναμικά από την εμφάνιση αυτόνομων ταλαντώσεων σταθερού πλάτους μέχρι την εξαφάνισή της και τη μετάβαση του συστήματος σε μία έταιρη κατάσταση. Εγγύς της διακλάδωσης Hopf και πριν την εμφάνισή της, το σύστημα βρίσκεται σε στατική κατάσταση στην οποία καταλήγει συνεχώς μέσω φθινουσών ευσταθών εστιών. Δηλαδή το σύστημα εγγύς της Hopf διαθέτει τουλάχιστον ένα ζεύγος συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών με αρνητικό πραγματικό μέρος. Το πραγματικό μέρος αποτελεί τον παράγοντα απόσβεσης μιας αποσβενούμενης ταλάντωσης ενώ το φανταστικό μέρος αντιπροσωπεύει την ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης του συστήματος στο συγκεκριμένο σημείο. Στο σχήμα (1.1) παρουσιάζεται το διάγραμμα διακλάδωσης του νευροφυσιολογικού μοντέλου $I_{Na,p}$ (*persistent sodium model*),



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα διακλάδωσης $V-i$. Σημείο Hopf στο $i_0 = 9.13\text{mA}$

Εάν στην περιοχή εγγύς της διακλάδωσης Hopf εφαρμοσθεί μία “μικρή” διαταραχή αρμονικού τύπου της μορφής $A_0 \sin \omega t$ μεταβλητής συχνότητας ($\omega = 0.001t$) και πλάτους $A_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mA}$ τότε το σύστημα θα εμφανίσει συντονισμό ο οποίος εκφράζεται μέσω της μεγιστοποίησης του πλάτους της ταλάντωσης για ένα μικρό εύρος συχνοτήτων περίξ της ιδιοσυχνότητας του νευροφυσιολογικού συστήματος. Ο συντονισμός, οι αυτόνομες ταλαντώσεις στη μία διάσταση αλλά και στις τρεις διαστάσεις (οριακός κύκλος στον χώρο των φάσεων) που εμφανίζονται στην περιοχή που αντιστοιχεί εντός της διακλάδωσης Hopf καθώς και οι φθίνουσες ταλαντώσεις εγγύς της διακλάδωσης Hopf (ευσταθής εστία στον χώρο των φάσεων) παρουσιάζονται στο σχήμα (1.2)



Σχήμα 1.2: (α) Αυτόνομες ταλαντώσεις εντός της διακλάδωσης Hopf. (β) Συντονισμός. (γ) Οριακός κύκλος εντός της διακλάδωσης Hopf. (δ) Ευσταθής εστία στον χώρο των φάσεων.

1.0.2 Συσχέτιση νευροφυσιολογικών και ηλεκτροχημικών συστημάτων

Μη γραμμική δυναμική συμπεριφορά, ανάλογη αυτής που εμφανίζουν τα ηλεκτροχημικά συστήματα, παρατηρείται και σε μία πληθώρα συστημάτων που ανήκουν στον τομέα της νευροφυσιολογίας. Πρόκειται για μια ιδιαίτερη κατηγορία δυναμικών συστημάτων, η λειτουργία των οποίων ακολουθεί σε μεγάλο βαθμό τα κυρίαρχα πρότυπα δυναμικής συμπεριφοράς των μη γραμμικών ηλεκτροχημικών ταλαντούμενων συστημάτων. Ταλαντώσεις (αυτόνομες, εξαναγκασμένες)

κασμένες, αποσβεστικού τύπου, χαοτικού τύπου, τρένα ώσεων κ.α), φαινόμενα συντονισμού και αντισυντονισμού, είναι κοινός τόπος για τα δύο αυτά, φαινομενικά διακριτά, φυσικά πεδία. Αρκετές ομοιότητες σε επίπεδο κινητικής συμπεριφοράς και φαινομενολογίας συνηγορούν στον κοινό τρόπο μελέτης και επεξεργασίας τους. Η φύση και των δύο συστημάτων είναι χημική μιας και οι φορείς των μεταβολών και στις δύο περιπτώσεις είναι ιόντα (φορτία / χημικά είδη) [1, 22, 17, 14, 21]. Επιπλέον, και τα δύο συστήματα διαθέτουν μία εκλεκτικά διαπερατή περιοχή (ηλεκτροχημική διεπιφάνεια ηλεκτροχημικών συστημάτων / κυτταρική μεμβράνη νευρομυικών κυττάρων) που επιτρέπει την διαμεσολαβούμενη από τα ιόντα μεταφορά των όποιων σημάτων τους. Τέλος, οι εξισώσεις περιγραφής της κίνησης των ιόντων μέσω ταλαντώσεων και διάδοσης αυτών στον χώρο, είναι παρόμοιες. Προκειμένου να γίνει σαφής μία αντιστοιχία στον τρόπο λειτουργίας των δύο αυτών συστημάτων πρέπει αρχικά να παρουσιαστούν τα κοινά φυσικά μεγέθη που τα περιγράφουν. Στην συνέχεια, πρέπει να μοντελοποιηθεί το περιβάλλον εντός του οποίου τα τελευταία αλληλεπιδρούν έτσι ώστε στο τέλος να καταστρωθούν οι ποιοτικά κοινές εξισώσεις που καθορίζουν τον μηχανισμό δράσης τους.

Καταρχήν, και τα δύο συστήματα περιγράφουν μετακινήσεις ιόντων και φορτισμένων χημικών ειδών, οι συγκεντρώσεις των οποίων μεταβάλλονται με τον χρόνο στα όρια μιας δεδομένης πτώσης τάσης E που καθορίζεται από την διαφορά αυτών των συγκεντρώσεων ανάμεσα σε δύο θέσεις ενδιαφέροντος. Ανάλογα με το είδος των συστημάτων αυτές μπορούν να αφορούν για παράδειγμα συγκεντρώσεις Fe^{2+} , Cu^{2+} (στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών) και συγκεντρώσεις Ca^{2+} , K^+ , Na^+ (στην περίπτωση των νευροφυσιολογικών). Παράλληλα με την βαθμίδα συγκέντρωσης η οποία επιτρέπει την αυθόρμητη μετακίνησή τους, η εφαρμογή ενός εξωτερικού δυναμικού δράσης V μπορεί να επηρεάσει την συμπεριφορά του κάθε συστήματος αναγκάζοντας τα χημικά είδη να κινηθούν διαταράσσοντας την κατάσταση ισορροπίας στην οποία έχουν βρεθεί και στην οποία ένα δυναμικό ισορροπίας έχει αποκατασταθεί. Χαρακτηριστικά δυναμικά ισορροπίας για την περίπτωση των νευρώνων είναι για παράδειγμα για το Na το $V_{\text{Na}^+} = +56\text{mV}$, για το K το $V_{\text{K}^+} = -105\text{mV}$. Αν η ισορροπία που έχει αποκατασταθεί στο νευροφυσιολογικό και στο ηλεκτροχημικό σύστημα διαταραχτεί λόγω της επιβολής ενός εξωτερικού δυναμικού V θα υπάρξει μετακίνηση ιόντων λόγω ηλεκτρικού πεδίου. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει την ύπαρξη ενός μέσου μετακίνησης αυτών των φορτίων, η συνεχής ροή των οποίων εισάγει την έννοια του συνολικού ρεύματος I . Το μέσο αυτό στην περίπτωση των νευροφυσιολογικών συστημάτων είναι ο χώρος εντός της νευροφυσιολογικής διεπιφάνειας και ο εξωκυττάριος αυτής χώρος, ενώ στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών συστημάτων η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια και ο ηλεκτρολύτης που περιέχεται στο ηλεκτροχημικό κελί.

Η ανάγκη για την περιγραφή της ευκολίας / δυσκολίας μετακίνησης των

φορτισμένων χημικών ειδών εντός και των δύο συστημάτων εισάγει τις έννοιες της αντίστασης R (ή αγωγιμότητας $g = \frac{1}{R}$ για τα νευροφυσιολογικά) και της χωρητικότητας του πυκνωτή C . Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών συστημάτων η αντίσταση εκφράζει την δυσκολία που συναντάει το ρεύμα κατά την διακίνησή του μέσω της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και του διαλύματος του ηλεκτρολύτη και η χωρητικότητα του πυκνωτή εκφράζει την χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας. Αντίστοιχα, στα νευροφυσιολογικά, η αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία μετακίνησης των ιόντων εντός του συστήματος της κυτταρικής μεμβράνης του νευρώνα και του εξωκυττάριου υγρού, ενώ η χωρητικότητα του πυκνωτή αφορά την χωρητικότητα ανάμεσα στις δύο επίπεδες πλάκες που ορίζουν τα όρια της κυτταρικής μεμβράνης. Από δυναμικής πλευράς και χωρίς βλάβη της γενικότητας, τα περισσότερα νευροφυσιολογικά μοντέλα μπορούν να περιγραφούν από ένα σύστημα δύο μη γραμμικών πεπλεγμένων διαφορικών εξισώσεων,

$$C\dot{V} = I - \sum_i g_i(V - E_i) \quad (1.1)$$

$$\dot{n} = (n_\infty(V) - n) / \tau(V) \quad (1.2)$$

όπου $n_\infty = \frac{a_n}{a_n + \beta_n}$ και $\tau = \frac{1}{a_n + \beta_n}$. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (1.2), η τελευταία λαμβάνει τη μορφή,

$$\dot{n} = a_n(V)(1-n) - \beta_n(V)n \quad (1.3)$$

Συγκεκριμένα, για τις τιμές των $a_n(V)$ και $\beta_n(V)$ ενός ευρέως μελετημένου νευροφυσιολογικού μοντέλου, του $I_{Na,p} + I_K^+$ (*persistent sodium plus potassium model*) ισχύει [9]

$$a_n(V) = 0.01 \frac{10 - V}{e^{\frac{10-V}{V}} - 1}$$

$$\beta_n(V) = 0.125e^{-V/80}$$

όπως έχει προκύψει από πειραματικές μετρήσεις. Αντικαθιστώντας τις παραπάνω σχέσεις στην εξίσωση (1.3), η τελευταία λαμβάνει τη μορφή,

$$\dot{n} \equiv i_j = k_j(1 - \theta)e^{au} - k_{-j}\theta e^{-au} \quad (1.4)$$

η οποία είναι ίδια με την εξίσωση (2.7) στην περίπτωση που η τελευταία αφορά σε δισδιάστατο σύστημα οπότε η δυναμική μεταβλητή c απουσιάζει. Συγκρίνοντας τις παραπάνω εξισώσεις με αυτές που περιγράφουν το απλουστευμένο ηλεκτροχημικό μοντέλο ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης που παρουσιάζεται στην συνέχεια, επιβεβαιώνουμε την ποιοτική συσχέτιση ανάμεσα στα δύο φυσικά συστήματα.

1.0.3 Συντονισμός σε ηλεκτροχημικά

Η δυνατότητα ηλεκτροχημικών συστημάτων να παρουσιάζουν συντονισμό κάτω από ποτενσιοστατικές συνθήκες μελετήθηκε πειραματικά για το σύστημα της ηλεκτροδιάλυσης του χαλκού σε διάλυμα τριφθοροοξικού οξέος [11] συγκέντρωσης 0.5 M. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει μία υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf σε δυναμικό 530 mV. Η ευσταθής στατική κατάσταση που υπάρχει για δυναμικά μικρότερα των 530 mV προβλέπεται να είναι μία ευταθής εστία. Η δυνατότητα αυτής της στατικής κατάστασης να παρουσιάζει συντονισμό μελετήθηκε πειραματικά με δύο τεχνικές (α) με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και (β) με την τεχνική ZAP. Από τα πειράματα αυτά αποδείχθηκε ότι το σύστημα συντονίζεται σε συχνότητα περίπου 1 Hz. Ο συντονισμός εμφανίζεται ως ελαχιστοποίηση της εμπέδησης σε αυτή την συχνότητα ή ως μεγιστοποίηση της απόκρισης του ρεύματος.

Αντίστοιχα πειράματα έγιναν και στο σύστημα ηλεκτροδιάλυσης του σιδήρου σε διάλυμα θειικού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων από 0.3 έως 2 M [10]. Το σύστημα αυτό εμφανίζει μία υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf σε δυναμικό περίπου 200 mV. Δείχτηκε πειραματικά ότι στο σύστημα αυτό μπορεί να παρατηρηθεί συντονισμός και αντισυντονισμός. Στην πρώτη περίπτωση η εμπέδηση του συστήματος εμφανίζει ελάχιστο σε συχνότητες κοντά στα 10 Hz ενώ στην δεύτερη περίπτωση εμφανίζει μέγιστο στην ίδια συχνότητα. Η ακριβής τιμή της συχνότητας εξαρτάται από την συγκέντρωση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Ειδικότερα η συχνότητα συντονισμού και αντισυντονισμού αυξάνει με μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος. Η δυνατότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας να δρα είτε συντονιστικά είτε αντισυντονιστικά δύνατο να ρυθμιστεί συνδέοντας μία εξωτερική ωμική αντίσταση μεταξύ του ηλεκτροδίου σιδήρου και του ποτενσιοστάτη. Στην περίπτωση αυτή, διατηρώντας σταθερό το δυναμικό και μεταβάλλοντας την εξωτερική αντίσταση το ηλεκτροχημικό σύστημα φέρονταν είτε σαν συντονιστής, είτε σαν αντισυντονιστής.

Οι συνθήκες ηλεκτροχημικού συντονισμού, συντονισμού φάσης και αντισυντονισμού υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες βρέθηκαν θεωρητικά θεωρώντας ένα γενικό ηλεκτροχημικό μοντέλο. Οι προβλέψεις των συνθηκών αυτών παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με τα πειραματικά αποτελέσματα [12, 13].

1.0.4 Έλεγχος του χάους

Οι χαοτικοί ελκυστές περιέχουν έναν άπειρο αριθμό ασταθών, περιοδικών τροχιών. Κάθε σύστημα που εμφανίζει χαοτική συμπεριφορά κινείται στην γειτονική περιοχή μίας εξ αυτών των περιοδικών τροχιών για λίγο, για να μεταβεί

στην συνέχεια σε μία γειτονική, εξίσου ασταθή, στην οποία παραμένει για λίγο και ούτω καθεξής. Το αποτέλεσμα είναι να “περιπλανιέται” έτσι για πάντα σε μία περίπλοκη και απρόβλεπτη τροχιά για άπειρο χρόνο. Ένα αρκετά μελετημένο χαοτικό σύστημα που παράγει απεριοδικές τροχιές με ευαισθησία στις αρχικές συνθήκες είναι το ηλεκτρικό κύκλωμα του Chua. Στο σχήμα (2.15) διακρίνεται ο χαοτικός ελκυστής του Chua. Ένας τρόπος σταθεροποίησης αυτών των χαοτικών τροχιών σε πιο προβλέψιμες είναι η εισαγωγή μιας μικρής διαταραχής στο σύστημα τέτοιας ώστε να μην αλλάξει δραματικά η εγγενής δυναμική του συστήματος [24]. Η διαταραχή αυτή μπορεί να είναι μία ταλάντωση αποσβεστικού τύπου με πλάτος κοντά στο πλάτος ταλάντωσης του χαοτικού σήματος. Κάτι τέτοιο, όπως φαίνεται στην συνέχεια, καθίσταται εφικτό και στα ηλεκτροχημικά συστήματα. Εφόσον δε, τα τελευταία προσομοιάζουν την συμπεριφορά των νευροφυσιολογικών, αναμένεται και αυτά να επιτελούν ανάλογη λειτουργία. Στα φυσικά συστήματα ο έλεγχος του χάους επιτυγχάνεται παθητικά με την έννοια ότι δεν επιβάλλονται αυτά σαν διαταραχή επί της χαοτικής δυναμικής κίνησης αλλά τα χαοτικά σήματα δρουν ως μικρές διαταραχές επί της προβλεπόμενης φυσικής λειτουργίας. Με την έννοια αυτή, φυσικά συστήματα όπως τα ηλεκτροχημικά και τα νευροφυσιολογικά λειτουργούν παθητικά ως σταθεροποιητές του χάους ενώ από τη μελέτη τους γίνεται ενθαρρυντικά σαφές πως θα μπορούσαν να λειτουργήσουν και ενεργητικά σαν μικρές διαταραχές επί χαοτικών σημάτων. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να τα καταστήσει ιδανικά ζωνοπερατά φίλτρα για διάφορους σκοπούς και λειτουργίες όπου η παρουσία ενός χαοτικού σήματος αποτελεί εμπόδιο για την ομαλή λειτουργία ενός συστήματος είτε του ίδιου, είτε κάποιου άλλου.

1.0.5 Στόχος της εργασίας, διάρθρωση της διατριβής

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αναζήτηση των θεωρητικών προϋποθέσεων και η μετέπειτα πειραματική και αριθμητική επαλήθευση της εμφάνισης συντονισμού στα ηλεκτροχημικά συστήματα. Για την εκτενέστερη επεξεργασία του φαινομένου, το οποίο μέχρι σήμερα δεν χαίρει ευρείας μελέτης στο πεδίο της ηλεκτροχημείας, η εργασία χωρίστηκε σε τέσσερα μέρη τα οποία καλύπτονται από τα κεφάλαια 2 και 3. Στο πρώτο μέρος (2.1) μελετάται αριθμητικά, από την σκοπιά των δυναμικών συστημάτων, η εμφάνιση συντονισμού σε ένα απλουστευμένο ηλεκτροχημικό μοντέλο το οποίο διαταράσσεται αρμονικά υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Στο δεύτερο μέρος (2.1.2), μελετάται η απόκριση του ίδιου συστήματος κάτω από την επίδραση δύο διαφορετικών χαοτικών σημάτων υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Εδώ παρατηρείται ένα ενδιαφέρον φαινόμενο το οποίο εφαρμόζεται συνήθως σε άλλους επιστημονικούς κλάδους όπως της ηλεκτρονικής και της μηχανολογίας και σχετίζεται με τον “έλεγχο”

του χάους μέσω της ομαλοποίησης του σήματος το οποίο λαμβάνεται ως έξοδος από το ηλεκτροχημικό σύστημα. Στο τρίτο μέρος (2.2), μελετάται υπό ποτενσιοστατικές παλι συνθήκες ένα πληρέστερο και ρεαλιστικότερο ηλεκτροχημικό μοντέλο, αυτό της ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης του σιδήρου σε διάλυμα H_2SO_4 από την σκοπιά της μη γραμμικής δυναμικής ανάλυσης. Εντοπίζονται οι στατικές καταστάσεις και τα στατικά σημεία του, υπολογίζεται το διάγραμμα διακλάδωσής του, διερευνώνονται οι συνθήκες υπό τις οποίες εμφανίζει συντονισμό. Στο τέταρτο μέρος το οποίο καλύπτεται από το κεφάλαιο 3 καταστρώνονται οι θεωρητικές προϋποθέσεις μέσω αναλυτικών σχέσεων της εμφάνισης συντονισμού σε ένα γενικό ηλεκτροχημικό σύστημα το οποίο τελεί υπό γαλβανοστατικές συνθήκες. Στην συνέχεια αυτό επαληθεύεται αριθμητικά και επιβεβαιώνεται πειραματικά μέσω του ηλεκτροχημικού συστήματος $Ni | 1 M H_2SO_4$. Στο κεφάλαιο 4 ακολουθεί σχολιασμός επί των αποτελεσμάτων.

1.0.6 Αριθμητικές μέθοδοι και τεχνικές / Το υπολογιστικό πακέτο XPP-AUTO

Τα μη γραμμικά δυναμικά συστήματα που αντιμετωπίζονται στην παρούσα εργασία είναι της μορφής,

$$\dot{\mathbf{x}} = f(\mathbf{x}, \mu), \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \mu \in \mathbb{R}^p \quad (1.5)$$

των οποίων η επίλυση απαιτεί παράλληλα :

- Τον υπολογισμό των στατικών καταστάσεων.
- Την εύρεση της ευστάθειας των στατικών σημείων.
- Την εύρεση των οριακών κύκλων και των διακλαδώσεων των στατικών σημείων.
- Τον χαρακτηρισμό της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος.

Λόγω των στιβαρών μητρώων (stiff) που εμφανίζουν τα προς επίλυση συστήματα χρησιμοποιήθηκαν αλγόριθμοι προσαρμοστικού βήματος (adaptive methods). Για την επίλυση αυτών των μητρώων οι αριθμητικές ολοκληρώσεις που απαιτήθηκαν έγιναν με την βοήθεια του πακέτου XPP-AUTO [4] το οποίο λήφθηκε από την ιστοσελίδα του τμήματος μαθηματικών του πανεπιστημίου του [Pittsbourg](#).

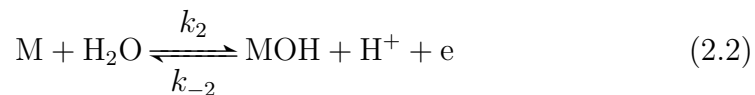
Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται έγιναν με την βοήθεια της πλατφόρμας γραφικών του ίδιου πακέτου ενώ για ορισμένα διαγράμματα χρησιμοποιήθηκε η πλατφόρμα γραφικών του λογισμικού Matlab (MATLAB version 7.10.0. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2010) .

Κεφάλαιο 2

Ηλεκτροχημικός συντονισμός σε πο- τενσιοστατικές συνθήκες

2.1 Απλουστευμένο μοντέλο ηλεκτροδιάλυσης / πα- θητικοποίησης

Προκειμένου να εξετάσουμε με αριθμητικές μεθόδους μια ρεαλιστική εκδοχή ενός δυναμικού ηλεκτροχημικού συστήματος θα εισάγουμε αρχικά το ακόλου-
θο απλό μόντελο [16] στο οποίο η ηλεκτροδιάλυση και η παθητικοποίηση του
μετάλλου περιγράφονται από τις ακόλουθες σχέσεις,



Η πρώτη εξίσωση περιγράφει την ηλεκτροδιάλυση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου
προς τα ιόντα του, ενώ η δεύτερη περιγράφει την παθητικοποίηση της μεταλλικής
επιφάνειας λόγω του σχηματισμού του οξειδίου MOH.

Οι αναλυτικές σχέσεις που περιγράφουν τις παραπάνω δράσεις θεωρούν ότι
:

- Η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα θεωρείται μηδενική.
- Όλο το ρεύμα στο διάλυμα μεταφέρεται από τα πρωτόνια
- Οι μεταβολές της συγκέντρωσης συμβαίνουν σε μια περιοχή κοντά στο
ηλεκτρόδιο μήκους δ (μήκος στοιβάδας Nernst)
- Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων εντός της στοιβάδας Nernst θεωρούν-
ται γραμμικές.

- Οι συγκεντρώσεις και το ηλεκτρικό δυναμικό μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια θεωρούνται σταθερές.
- Η στοιβάδα του οξειδίου θεωρείται μηδενικού πάχους.

Θέτοντας U , C , θ και V την πτώση τάσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, την συγκέντρωση των πρωτονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τον βαθμό καλυπτικότητας της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από οξείδια και το εφαρμοζόμενο δυναμικό, αντίστοιχα, τότε το προτεινόμενο μοντέλο περιγράφεται από τις ακόλουθες τρεις, συνήθεις, συζευγμένες, μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις,

$$\varepsilon \frac{du}{d\tau} = \frac{v - u}{\rho} - i_1(u, c, \theta) - i_2(u, c, \theta) \quad (2.3)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = 1 - c - \frac{v - u}{\rho} + i_2(u, c, \theta) \quad (2.4)$$

$$\kappa \frac{d\theta}{d\tau} = i_2(u, c, \theta) \quad (2.5)$$

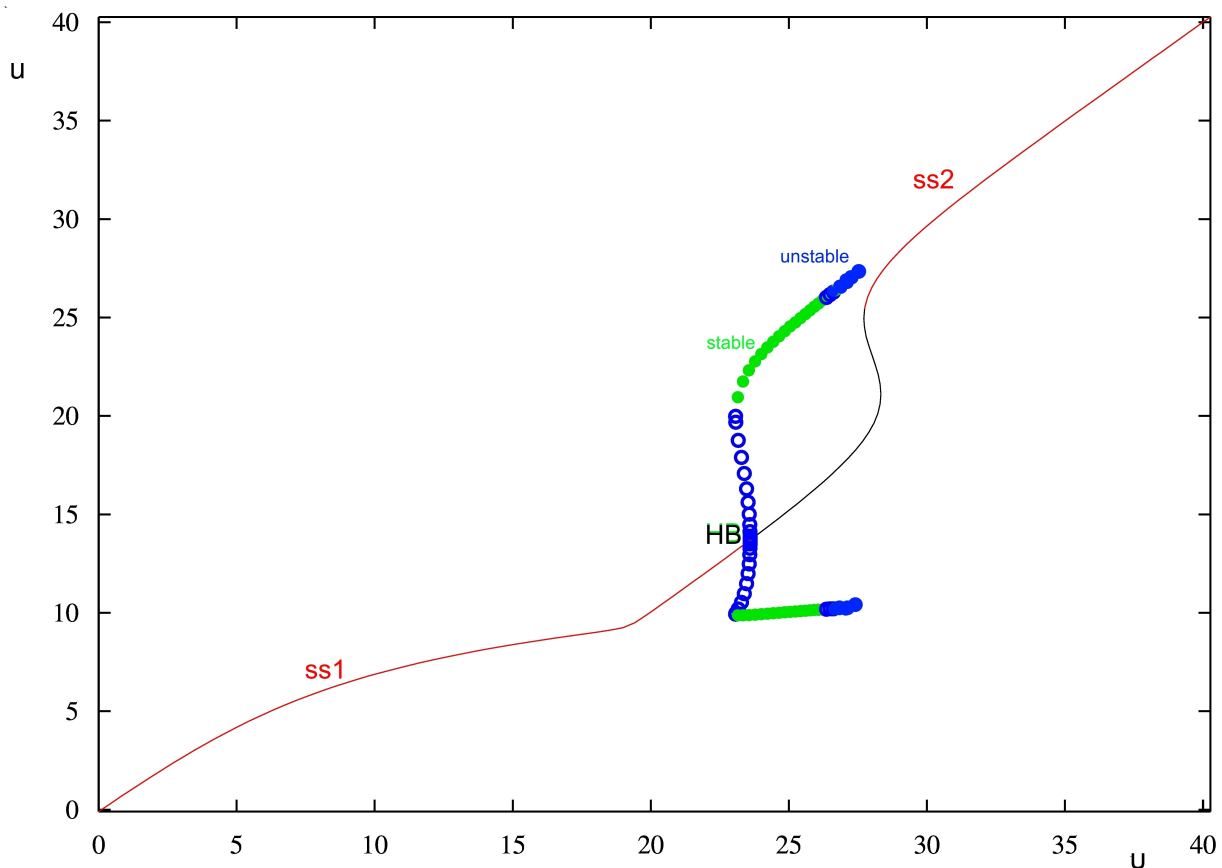
όπου, $u = \frac{F}{RT}U$, $c = \frac{C}{C^*}$, $v = \frac{F}{RT}V$, $\varepsilon = \frac{2RT}{\delta C^* F^2} C_{dl}$, $\rho = \frac{SDF^2 C^*}{\delta RT} R_\Omega$, $\kappa = \frac{2}{\delta C^*} S_{max}$ και $\tau = \frac{2D}{\delta^2} t$. Στις παραπάνω αδιάστατες παραμέτρους και μεταβλητές, η C_{dl} είναι η ειδική χωρητικότητα της διεπιφάνειας, C^* η συγκέντρωση των πρωτονίων στον κύριο όγκο του διαλύματος, S_{max} η μέγιστη καλυμμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου από τα οξείδια, R_Ω η αντίσταση του διαλύματος στην διέλευση των ιόντων, D ο συντελεστής διάχυσης των πρωτονίων, δ το μήκος της στοιβάδας διάχυσης του Nerst και S η επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα αδιάστατα ρεύματα i_1 και i_2 δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις,

$$i_1 = \bar{k}_1(1 - \theta)e^{\alpha u} \quad (2.6)$$

$$i_2 = \bar{k}_2(1 - \theta)e^{\alpha u} - \bar{k}_{-2}\theta ce^{-\alpha u} \quad (2.7)$$

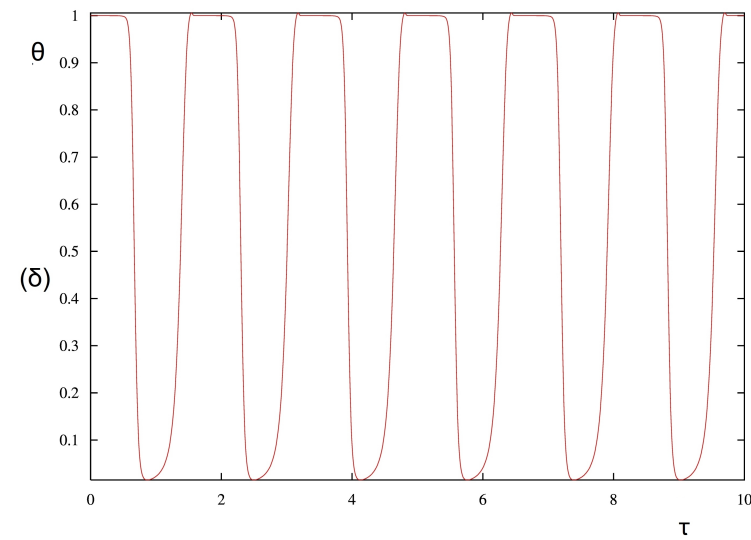
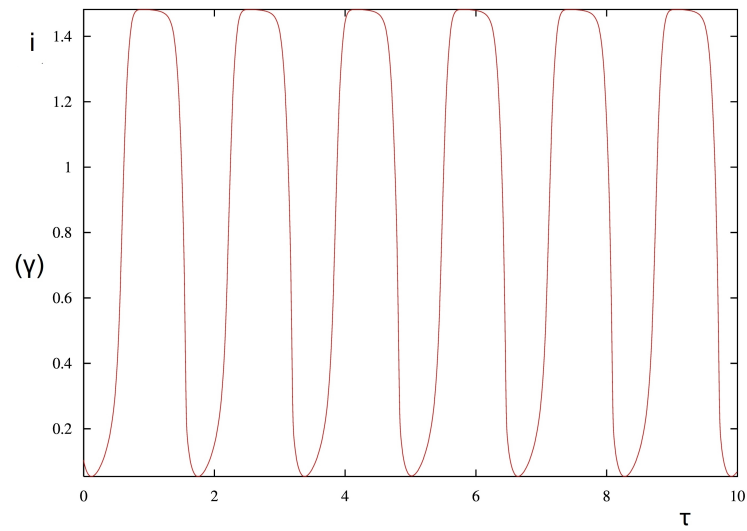
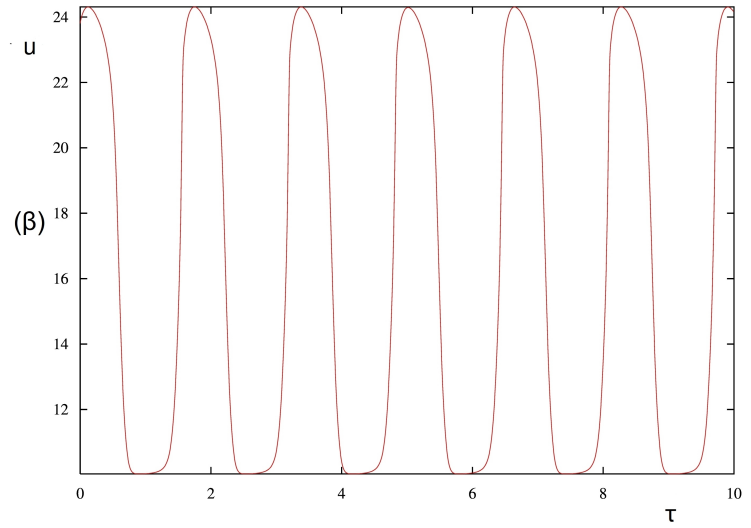
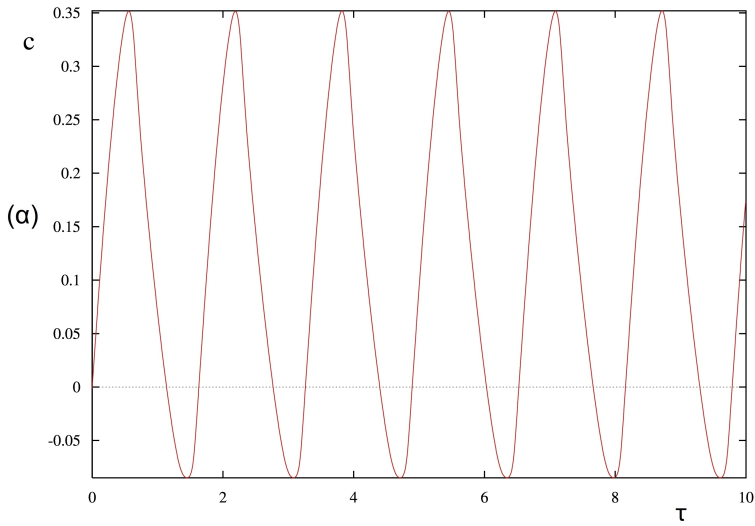
όπου $\alpha=0.5$ είναι ο παράγοντας συμμετρίας.

Το διάγραμμα διακλάδωσης του παραπάνω συστήματος διαφορικών εξισώσεων μπορεί να προκύψει αριθμητικά. Επιλύοντας αριθμητικά τις παραπάνω εξισώσεις γνωρίζουμε την δυναμική κατάσταση του ηλεκτροχημικού συστήματος εκμεταλλευόμενοι τις πληροφορίες που προκύπτουν από αυτό. Έτσι, για τιμές παραμέτρων $\rho = 10$, $\varepsilon = 10^{-2}$, $\bar{k}_1 = 10^{-2}$, $\bar{k}_2 = 10^3$, $\kappa=0.04$, προκύπτει το διάγραμμα διακλάδωσης του σχήματος (2.1) όπου το εφαρμοζόμενο δυναμικό v θεωρείται ως παράμετρος διακλάδωσης του συστήματος.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα διακλάδωσης v - u . Σημείο Hopf στο $v_0 = 23.6$

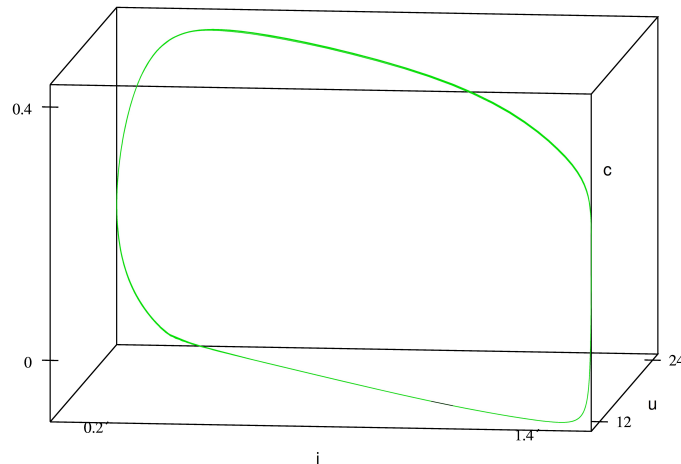
Για τιμή της παραμέτρου $v_H = 23.6$ εμφανίζεται μία υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf εκατέρωθεν της οποίας το σύστημα εμφανίζει χαρακτηριστική συμπεριφορά. Διακρίνονται οι δύο περιοχές (καμπύλες κόκκινου χρώματος) όπου το σύστημα εμφανίζει ευσταθείς στατικές καταστάσεις (steady state), ασταθείς στατικές καταστάσεις (καμπύλη μαύρου χρώματος), ευσταθείς οριακοί κύκλοι (σημεία πράσινου χρώματος) και ασταθείς οριακοί κύκλοι (σημεία μπλέ χρώματος). Η ύπαρξη των ασταθών κλάδων δικαιολογεί την ομαλή μετάβαση του συστήματος στην δεύτερη περιοχή στατικής κατάστασης (ss2). Για τιμές δυναμικού ανάμεσα στους ευσταθείς κλάδους της διακλάδωσης το σύστημα εμφανίζει αυτόνομες ταλαντώσεις ως προς όλες τις δυναμικές του μεταβλητές όπως φαίνεται στο σχήμα (2.2),



Σχήμα 2.2: (α) Διάγραμμα αδιάστατων c - τ εντός Hopf. (β) Διάγραμμα αδιάστατων u - τ εντός Hopf. (γ) Διάγραμμα αδιάστατων i - τ εντός Hopf. (δ) Διάγραμμα αδιάστατων θ - τ εντός Hopf

Παρατηρούμε ότι στην αδιάστατη αυτή μορφή του μοντέλου, η μεταβλητή της συγκέντρωσης των πρωτονίων λαμβάνει και αρνητικές τιμές, κάτι το οποίο αντιτίθεται στην φυσική της σημασία. Το πρόβλημα αυτό εξαλείφεται από την εισαγωγή ενός πληρέστερου μοντέλου όπως θα δούμε παρακάτω. Η περιόδι-

κότητα των αυτόνομων ταλαντώσεων των δυναμικών μεγεθών φαίνεται στον χώρο των φάσεων μέσω του οριακού τους κύκλου, σχήμα (2.3)

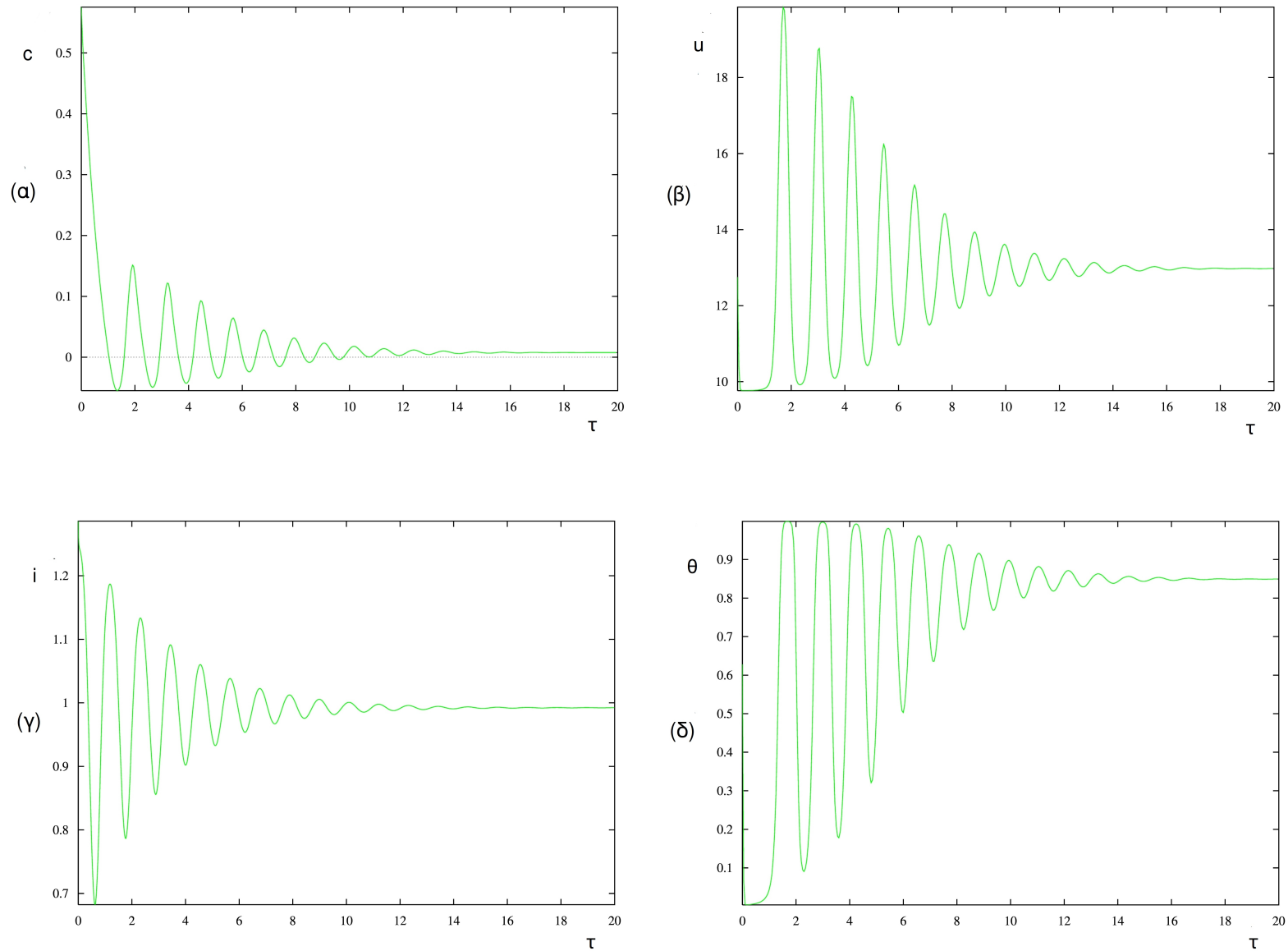


Σχήμα 2.3: Οριακός κύκλος των μεγεθών $i-v-c$

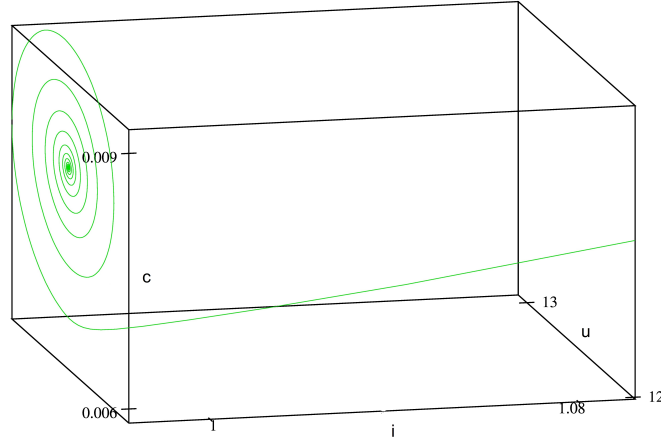
2.1.1 Συντονισμός με αρμονικές διαταραχές

Για τιμές $v < v_H$ πλησίον της κρίσιμης τιμής το σύστημα βρίσκεται σε ευσταθή κατάσταση τύπου εστίας (stable focus). Συνεπώς, αν επιλεγεί μία τιμή της παραμέτρου v κοντά στην τιμή που αντιστοιχεί στην διακλάδωση Hopf και ολοκληρωθεί αριθμητικά το σύστημα θα παρατηρήσουμε πως εμφανίζει φθίνουσες ταλαντώσεις αποσβεστικού τύπου ως προς όλες τις δυναμικές του μεταβλητές όπως υποδεικνύει η τριπλέτα των ιδιοτιμών του, χαρακτηριστικά, μία αρνητική πραγματική και δύο συζυγείς μιγαδικές με αρνητικό πραγματικό μέρος. Για να το πετύχουμε αυτό διαταράσσουμε το σύστημα μεταβάλλοντας ελαφρώς τις αρχικές συνθήκες του δυναμικού. Αυτό το κάνουμε γιατί η ολοκλήρωση προχωράει μέχρι συγκλίσεως σε ένα σημείο στον χώρο στην κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας. Ποτενσιοστατικά, αυτό επιτυγχάνεται με την όχι τόσο αργή μεταβολή της παραμέτρου v ώστε το ηλεκτροχημικό σύστημα να “παραλαμβάνει” σαν αρχικές συνθήκες τις τελευταίες του αμέσως προηγούμενου (ποτενσιοστατικού) βήματος. Κατά αυτόν τον τρόπο, πειραματικά παρατηρούμε φθίνουσες ταλαντώσεις εκεί που αριθμητικά αρχίζουν να εμφανίζονται οι πρώτες μιγαδικές ιδιοτιμές με αρνητικό πραγματικό μέρος. Ακολουθούν τυπικές μορφές όλων των δυναμικών μεταβλητών για $v = 22.9$ και μικρή διαταραχή στις αρχικές τους

συνθήκες, σχήμα (2.4) καθώς και η ευσταθής εστία που συγκροτούν στον χώρο των φάσεων σχήμα (2.5),



Σχήμα 2.4: (α) Φθίνουσα ταλάντωση c - τ για $v = 22.9$ (β) Φθίνουσα ταλάντωση u - τ για $v = 22.9$ (γ) Φθίνουσα ταλάντωση i - τ για $v = 22.9$ (δ) Φθίνουσα ταλάντωση θ - τ για $v = 22.9$



Σχήμα 2.5: Ευσταθής εστία για $v = 22.9$

Το πόσο “κοντά” ή “μακριά” βρισκόμαστε από την διακλάδωση του συστήματος είναι κάτι που εξαρτάται από τις ιδιοτιμές του συστήματος. Όσο απομακρυνόμαστε από την διακλάδωση Hopf κατά μήκος της $ss1$ μειώνονται κατά απόλυτη τιμή το πραγματικό και το φανταστικό μέρος των ιδιοτιμών του συστήματος. Φυσικά, αυτό σημαίνει ότι μειώνεται η απόσβεση. Η ευσταθής εστία δίνει τελικά την θέση της σε έναν ευσταθή κόμβο ο οποίος αναγνωρίζεται από την τριπλέτα των αρνητικών του ιδιοτιμών (μηδενικό φανταστικό μέρος).

Σε αυτή την στατική κατάσταση εφαρμόζεται μία ταλαντωτικού τύπου διαταραχή της μορφής $A_0 \sin \omega \tau$ και το σύστημα των εξισώσεων που περιγράφουν το απλό μοντέλο διαμορφώνεται ως εξής,

$$\varepsilon \frac{du}{d\tau} = \frac{v + A_0 \sin \omega \tau - u}{\rho} - i_1(u, c, \theta) - i_2(u, c, \theta) \quad (2.8)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = 1 - c - \frac{v + A_0 \sin \omega \tau - u}{\rho} + i_2(u, c, \theta) \quad (2.9)$$

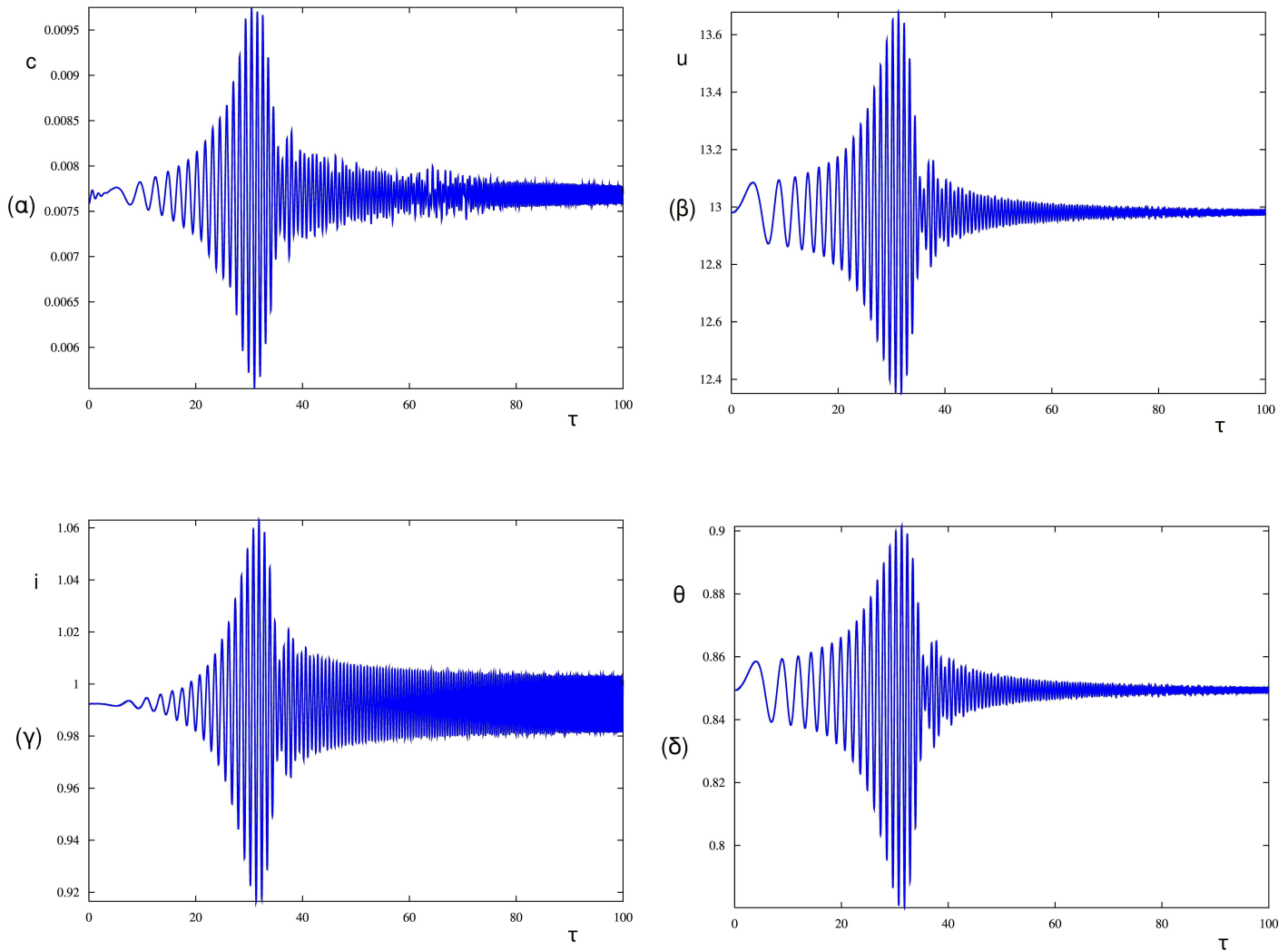
$$\kappa \frac{d\theta}{d\tau} = i_2(u, c, \theta) \quad (2.10)$$

όπου $\omega = St$ με S μεταβλητό προκειμένου να σαρώνονται διάφορες κλίμακες συχνοτήτων. Ολοκληρώνοντας το σύστημα των εξισώσεων στην περιοχή της ευσταθούς εστίας και για διαφορετικές τιμές του A_0 παρατηρείται συντονισμός. Η μεγιστοποίηση του πλάτους της ταλάντωσης εξαρτάται από το πλάτος

του ταλαντωτικού σήματος διέγερσης αλλά κυρίως από το πόσο κοντά βρίσκεται η συχνότητά του στην ιδιοσυχνότητα του ηλεκτροχημικού ταλαντούμενου συστήματος. Δηλαδή,

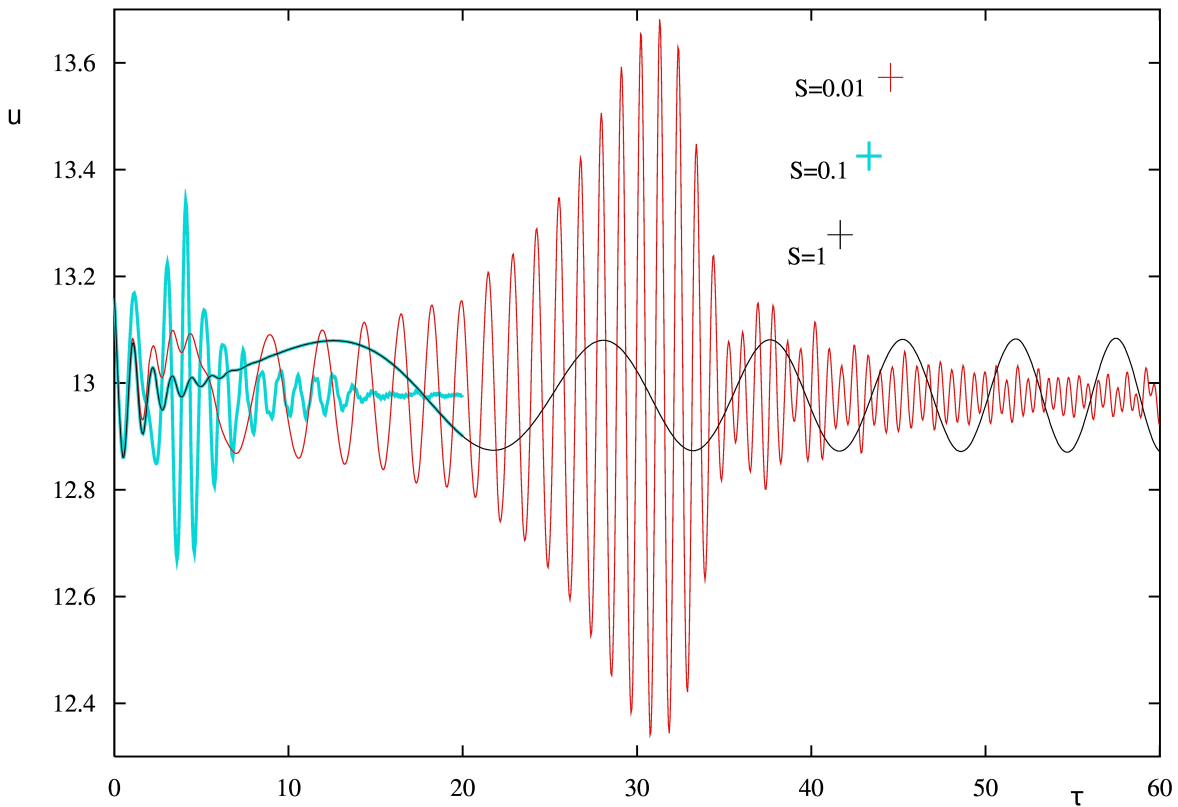
$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_0} |\omega - \omega_0| = 0$$

Για $A_0 = 0.1$ και $S = 0.1$ προκύπτει συντονισμούς σε όλα τα δυναμικά μεγέθη του ηλεκτροχημικού συστήματος, σχήμα (2.6),

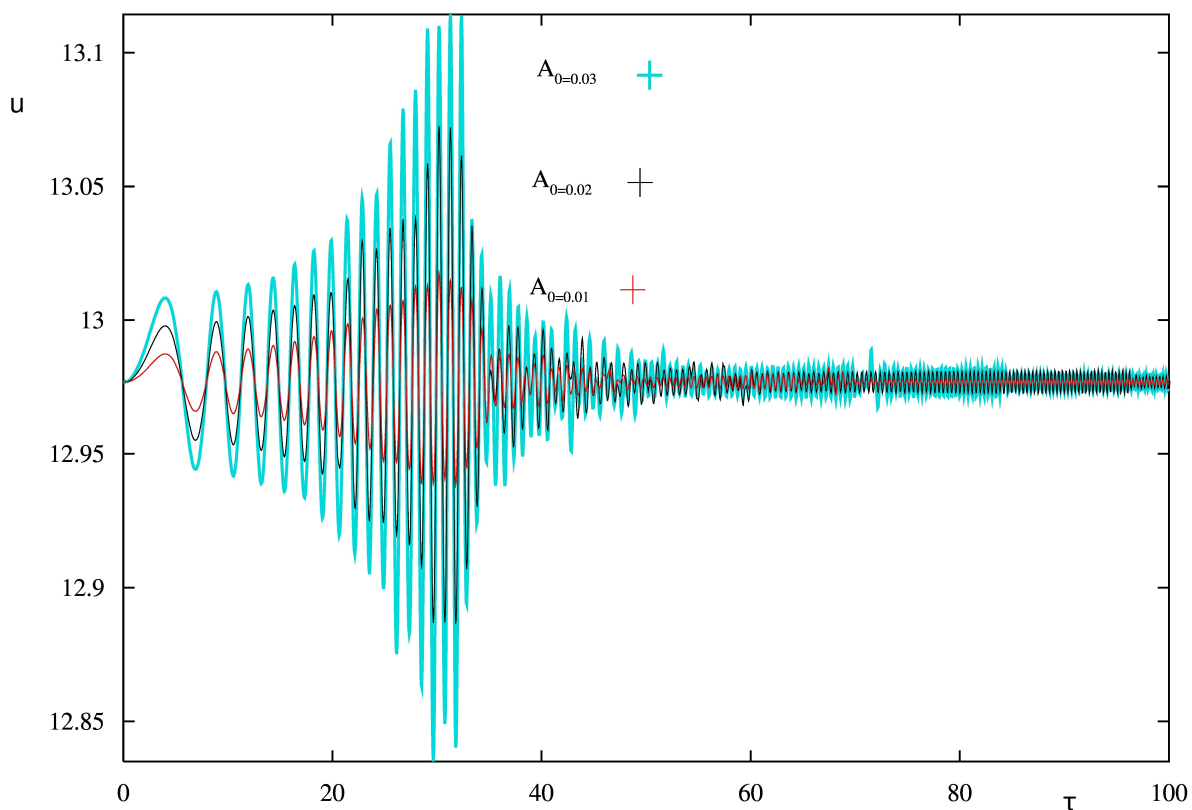


Σχήμα 2.6: (α) Συντονισμός c - τ για $v = 22.9$ (β) Συντονισμός u - τ για $v = 22.9$
 (γ) Συντονισμός i - τ για $v = 22.9$ (δ) Συντονισμός θ - τ για $v = 22.9$

Προκειμένου να παρουσιαστεί η επίδραση του τρόπου σάρωσης των συχνοτήτων αλλά και του πλάτους του ταλαντωτικού όρου στο πλάτος του συντονισμού, για την τιμή της παραμέτρου $\nu = 22.9$, εξετάζονται οι εξής περιπτώσεις: (α) Με σταθερό το πλάτος του ταλαντωτικού όρου μεταβάλλεται το βήμα σάρωσης των συχνοτήτων και (β) με σταθερό το βήμα σάρωσης των συχνοτήτων μεταβάλλεται το πλάτος του ταλαντωτικού όρου. Λαμβάνεται υπόψιν πάντα το πλάτος αυτό να μην είναι τόσο, ώστε προστιθέμενο στην παράμετρο ν , το σύστημα να μην εισέρχεται εντός της περιοχής των αυτόνομων ταλαντώσεων. Σε μια τέτοια περίπτωση το σύστημά θα εμφανίσει αυτόνομες ταλαντώσεις μαζί με την προσπάθειά του για συντονιστικού τύπου απόκριση. Αυτό συμβαίνει διότι στην παράμετρο διακλάδωσης του συστήματος ν προστίθεται πλέον και ο όρος $A_0 \sin \omega \tau$, σχήμα (2.7) και (2.8)

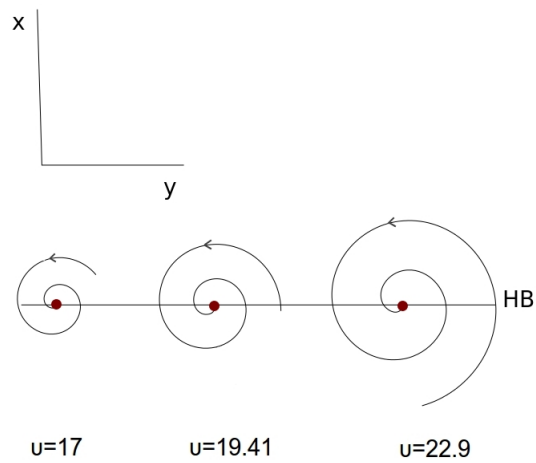


Σχήμα 2.7: Συντονισμός του δυναμικού του ηλεκτροδίου για $A_0 = 0.1$ και μεταβλητό ρυθμό σάρωσης συχνοτήτων



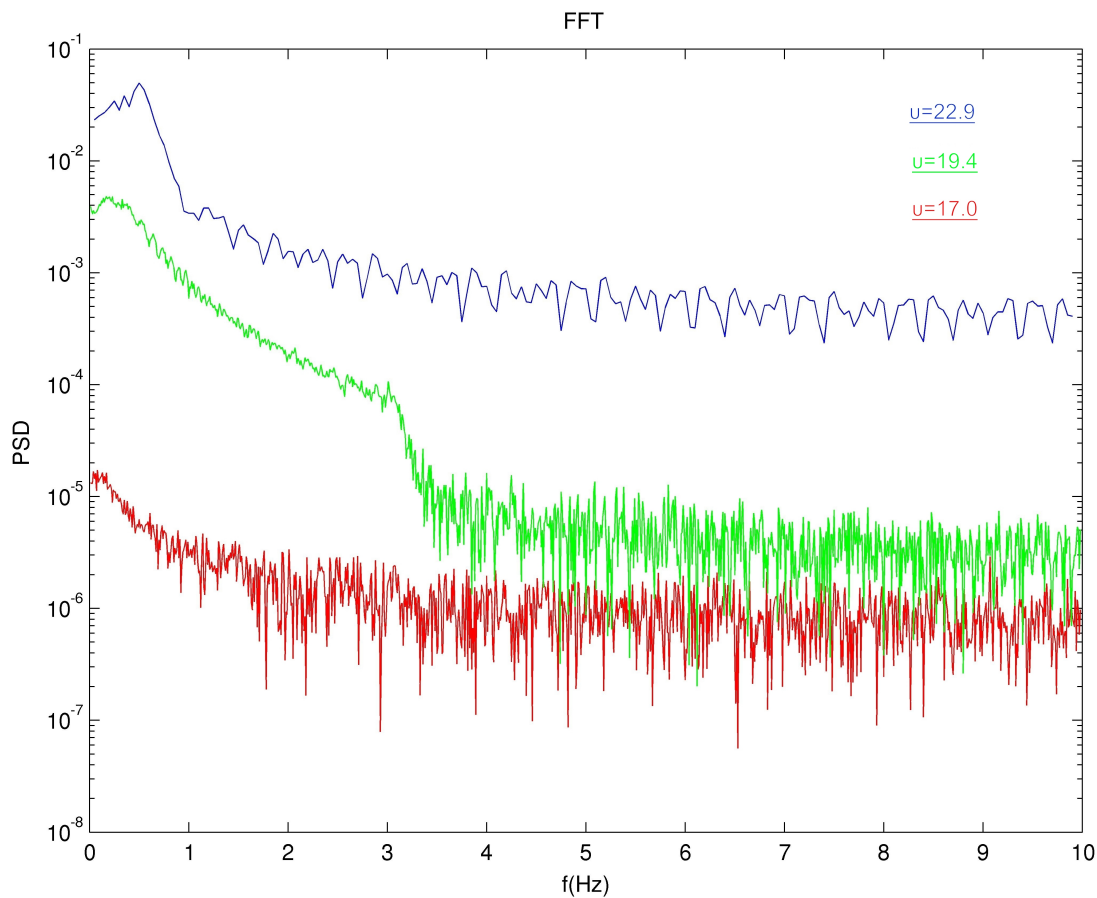
Σχήμα 2.8: Συντονισμός του δυναμικού του ηλεκτροδίου για $S = 1$ και μεταβλητό πλάτος ταλαντωτικής διαταραχής

Προκειμένου να μελετηθεί η εξάρτηση του συντονισμού από την απόσταση της παραμέτρου ν από την τιμή ν_H συγκρίνουμε το φάσμα πυκνότητας ισχύος (power spectrum density) για διέγερση στα $\nu = 22.9$, $\nu = 19.41$, $\nu = 17$. Στην περιοχή αυτή το σύστημα οδηγείται στην στατική του κατάσταση μέσω φθίνουσών - ως προς το πλάτος και την συχνότητα - ευσταθών εστιών, σχήμα (2.9).



Σχήμα 2.9: Μείωση πλάτους και συχνότητας ευσταθών εστιών καθώς μειώνεται η παράμετρος v .

Από τη μορφή των φασμάτων, σχήμα (2.10), διαπιστώνεται πως όσο απομακρυνόμαστε από την διακλάδωση η ζώνη των κυρίαρχων συχνοτήτων μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες ενώ ταυτόχρονα μειώνεται και η επιρροή τους στο υπόλοιπο φάσμα των συχνοτήτων διότι το πλάτος του φάσματος πυκνότητας μειώνεται. Αυτό σημαίνει πως το φαινόμενο του συντονισμού χάνει σταδιακά την κυριαρχία του. Επικρατεί λοιπόν η διαπίστωση πως όσο πιο κοντά βρίσκεται το σύστημα σε μια διακλάδωση Hopf και διαταραχτεί με ένα αρμονικό σήμα, τόσο εντονότερο το φαινόμενο του συντονισμού που θα παρατηρηθεί.



Σχήμα 2.10: Φάσμα πυκνότητας ισχύος για αρμονική διέγερση με $A_0 = 0.1$ και $S = 0.1$ σε μειούμενες τιμές παραμέτρου u .

2.1.2 Συντονισμός με χαοτικές διαταραχές

Μέχρι στιγμής εξετάσθηκε η απόκριση του συστήματος μεταβάλλοντας είτε την συχνότητα, είτε το πλάτος του επιβαλλόμενου όρου αρμονική διαταραχής. Στο σημείο αυτό θα εξεταστεί η απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος κατά την εφαρμογή χαοτικής διαταραχής [15]. Τα χαοτικά σήματα είναι μεταβλητού πλάτους και συχνότητας. Ως τέτοια θα χρησιμοποιηθούν οι χρονοσειρές που προκύπτουν από την επίλυση των δυναμικών εξισώσεων των Rössler και Chua.

Υπό από την επίδραση της χαοτικής διαταραχής η εξ. (2.3) παίρνει τη μορφή,

$$\varepsilon \frac{du}{d\tau} = \frac{v - u}{\rho} - i_1(u, c, \theta) - i_2(u, c, \theta) + \varepsilon(x - u) \quad (2.11)$$

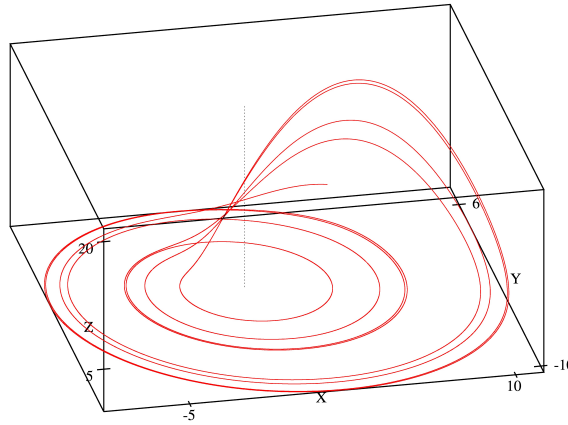
Όπου ε είναι η δύναμη της διαταραχής και $x(t)$ η χαοτική χρονοσειρά της x -διάστασης όπως προκύπτει από την επίλυση των εξισώσεων του Rössler [23],

$$\eta \frac{dx}{d\tau} = -(y + z) \quad (2.12)$$

$$\eta \frac{dy}{d\tau} = x + Ay \quad (2.13)$$

$$\eta \frac{dz}{d\tau} = B + xz - Gz \quad (2.14)$$

για $A = B = 0.2$, $G = 5.7$ και $\eta = 0.2$. Ο ελκυστής Rössler παρουσιάζεται στο σχήμα (2.11)

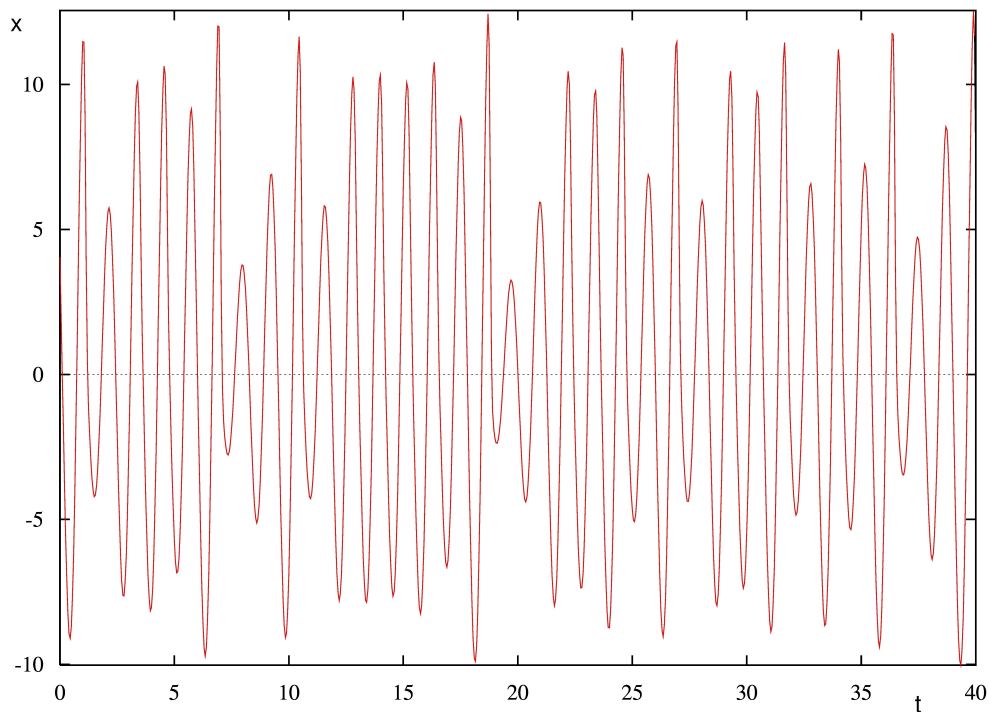


Σχήμα 2.11: Ελκυστής του Rössler για $A = B = 0.2$, $G = 5.7$ και $\eta = 0.2$.

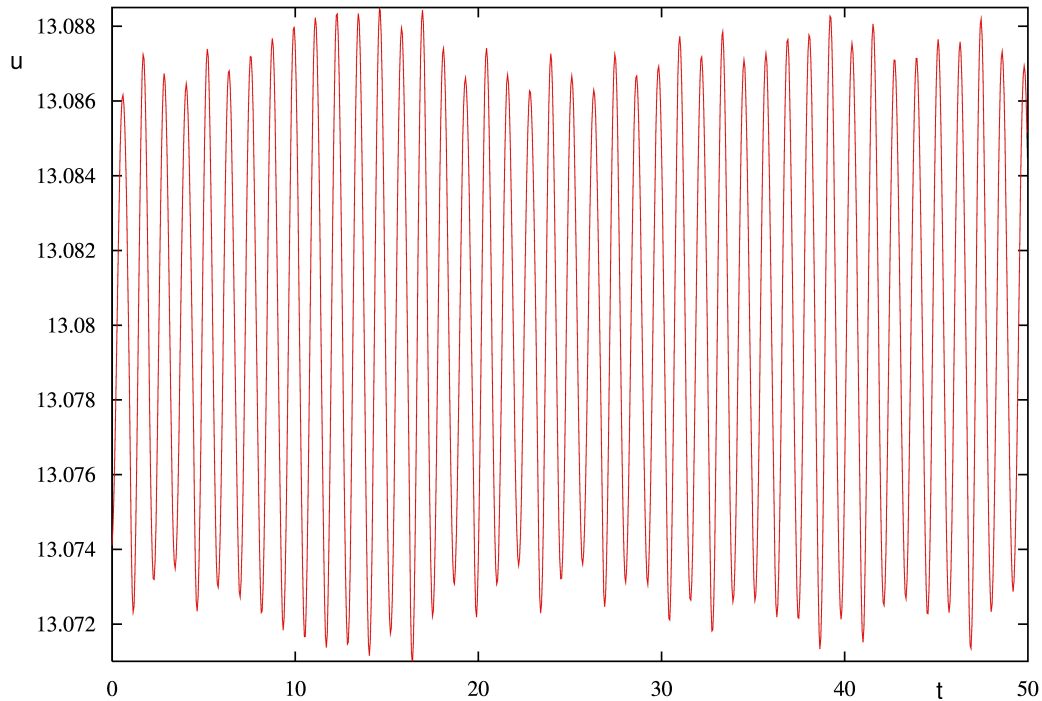
Προκειμένου να εξεταστεί η οποιαδήποτε συσχέτιση ανάμεσα στην ιδιοσυχνότητα του συστήματος και την κυρίαρχη συχνότητα της χαοτικής χρονοσειράς θα πρέπει οι δύο συχνότητες να βρίσκονται κοντά μεταξύ τους. Οι χαοτικές χρονοσειρές των εξισώσεων Rössler εμφανίζουν κάποιον βαθμό περιοδικότητας η οποία εκφράζεται ως μία κορυφή στα $f_0 = 0.9$ Hz στο φάσμα πυκνότητας

ισχύος για τις δεδομένες τιμές των παραμέτρων του χαοτικού συστήματος. Η επιλογή του συντελεστή $\eta = 0.2$ έγινε προκειμένου η κυρίαρχη συχνότητα της ανηγμένης χρονοσειράς να προσεγγίζει τις ιδιοσυχνότητες της ευσταθούς εστίας κοντά στο σημείο Hopf, δηλαδή $\omega_0 \approx 2\pi f_0$. Για $\nu = 23$ κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται αφού οι ιδιοτιμές της ευσταθούς εστίας είναι $\lambda_{1,2} = -0.319 \pm 5.689j$. Οπότε, συντονισμός αναμένεται σε συχνότητες κοντά στην $\omega_0 = 5.689$.

Ακολουθούν τα διαγράμματα της χαοτικής χρονοσειράς σχήμα (2.12) και της απόκρισης του ηλεκτροχημικού συστήματος, σχήμα (2.13) για $\epsilon = 10^{-4}$.

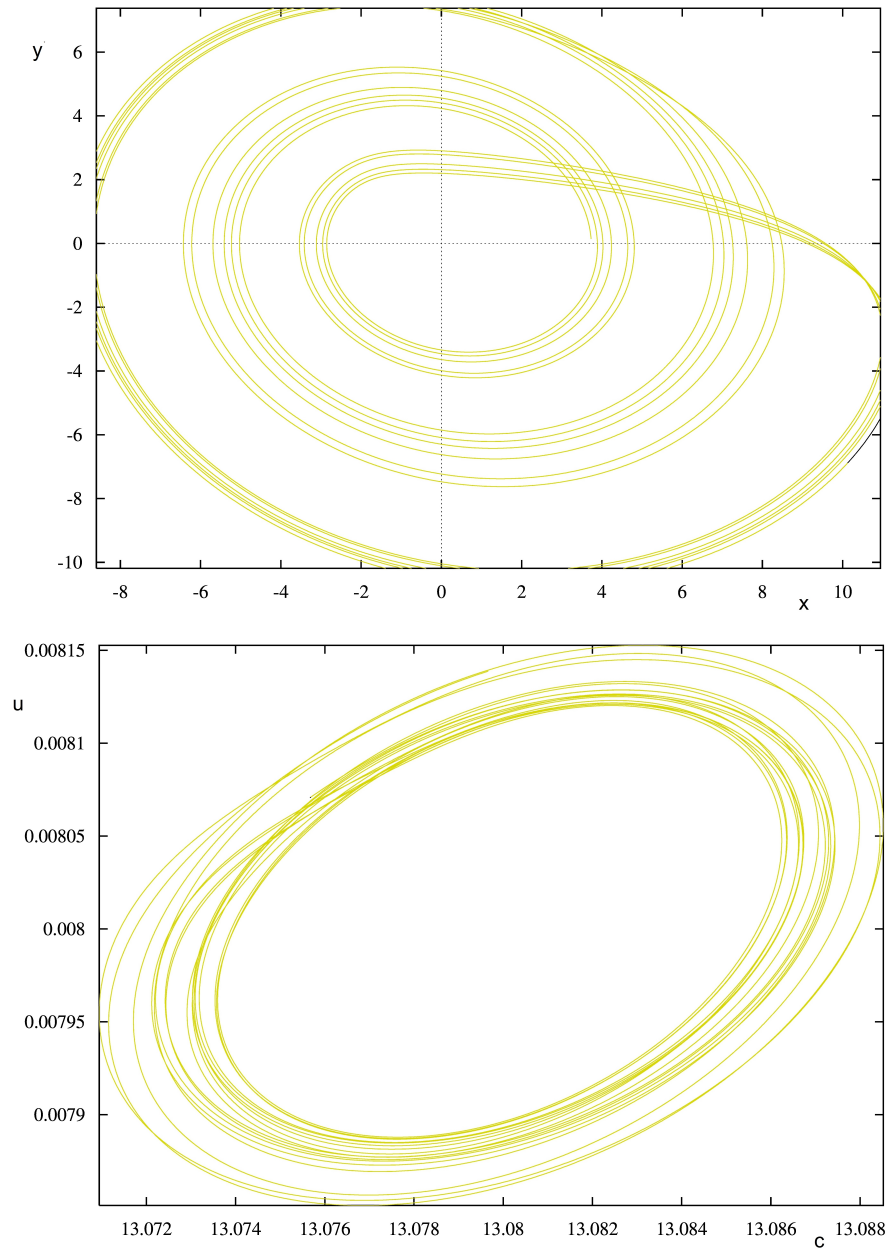


Σχήμα 2.12: Χαοτική χρονοσειρά Rössler για $A = B = 0.2$, $G = 5.7$, $\eta = 0.2$, $\epsilon = 10^{-4}$.



Σχήμα 2.13: Απόκριση ηλεκτροχημικού συστήματος για $\nu = 23$ και παραμέτρους χαοτικού συστήματος $A = B = 0.2$, $G = 5.7$, $\eta = 0.2$, $\epsilon = 10^{-4}$.

Συντονισμός δεν παρατηρείται εδώ με την έννοια της μεγιστοποίησης του πλάτους της απόκρισης (αν και όπως θα δούμε από το φάσμα πυκνότητας ισχύος στην συνέχεια, παρατηρείται μία κορυφή στην κυρίαρχη συχνότητα) αλλά μία ομαλοποίηση του σήματος απόκρισης το οποίο αποκτά μία σχεδόν περιοδική συμπεριφορά όπως φαίνεται και στα διαγράμματα φάσης του χαοτικού σήματος διαταραχής και της απόκρισης του ηλεκτροχημικού συστήματος, σχήμα (;;). Αυτό οφείλεται στην δράση του ηλεκτροχημικού συστήματος ως ζωνοπερατό φίλτρο το οποίο επιτρέπει σε ένα μικρό φάσμα συχνοτήτων να διέλθει, ενώ το υπόλοιπο το αποκόβει. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος έπειτα από αρμονικού τύπου διαταραχή με την διαφορά ότι σε εκείνη την περίπτωση η κυρίαρχη συχνότητα συνοδευόταν και από την μεγιστοποίηση του πλάτους της απόκρισης (συντονισμός).



Σχήμα 2.14: Επάνω: Διάγραμμα φάσης της χαοτικής διαταραχής για $A = B = 0.2$, $G = 5.7$, $\eta = 0.2$. Κάτω: Διάγραμμα φάσης απόκρισης του ηλεκτροχημικού συστήματος.

Αυτό που παρατηρείται λοιπόν είναι πως το χαοτικό σήμα διέγερσης επιδρά επάνω στην αποσβαινόμενη ταλάντωση του ηλεκτροχημικού συστήματος με αποτέλεσμα το σήμα απόκρισης στον χώρο των φάσεων να προσεγγίζει τη μορφή ευσταθών οριακών κύκλων. Η μετατροπή του χαοτικού σήματος σε ένα αρμονικότερο επετεύχθη χάρη στην αποκοπή ενός μεγάλου μέρους συχνοτήτων, επιβεβαιώνοντας τον ρόλο του ηλεκτροχημικού συστήματος εγγύς μιας διακλάδωσης Hopf ως ζωνοπερατό φίλτρο.

Στην συνέχεια, στο ηλεκτροχημικό σύστημα επιδρά ένα άλλο χαοτικό σήμα που προκύπτει από την επίλυση των δυναμικών εξισώσεων του Chua [2],

$$\eta \frac{dx}{d\tau} = A(y - \phi(x)) \quad (2.15)$$

$$\eta \frac{dy}{d\tau} = x - y + z \quad (2.16)$$

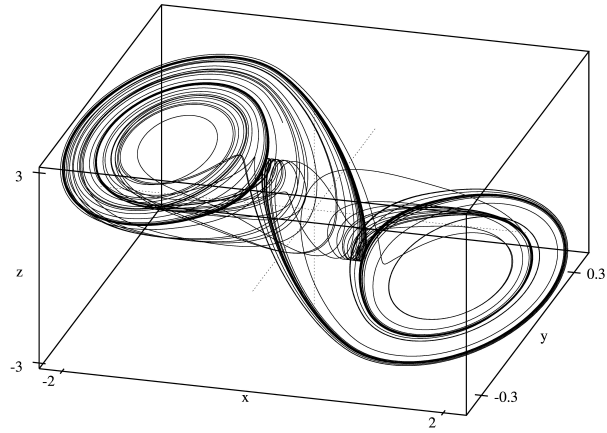
$$\eta \frac{dz}{d\tau} = -By \quad (2.17)$$

με $A = 9$, $B = 14.28$ και $\eta = 0.1$, όπου η τμηματική εξίσωση $\phi(x)$ είναι ,

$$\phi(x) = \begin{cases} m_1 x + m_0 - m_1 & \text{για } x \geq 1 \\ m_0 x & \text{για } -1 \leq x \leq 1 \\ m_1 x - m_0 + m_1 & \text{για } x \leq -1 \end{cases} \quad (2.18)$$

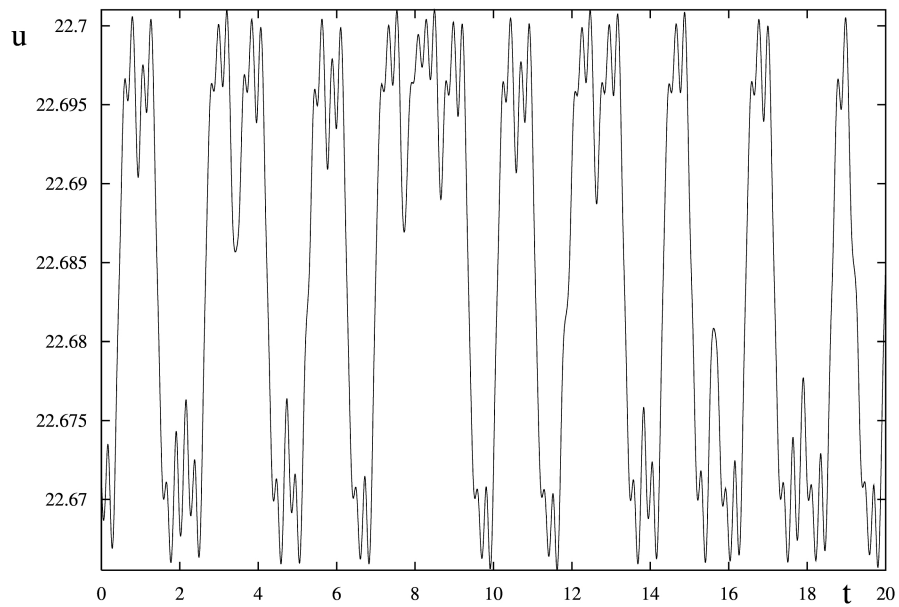
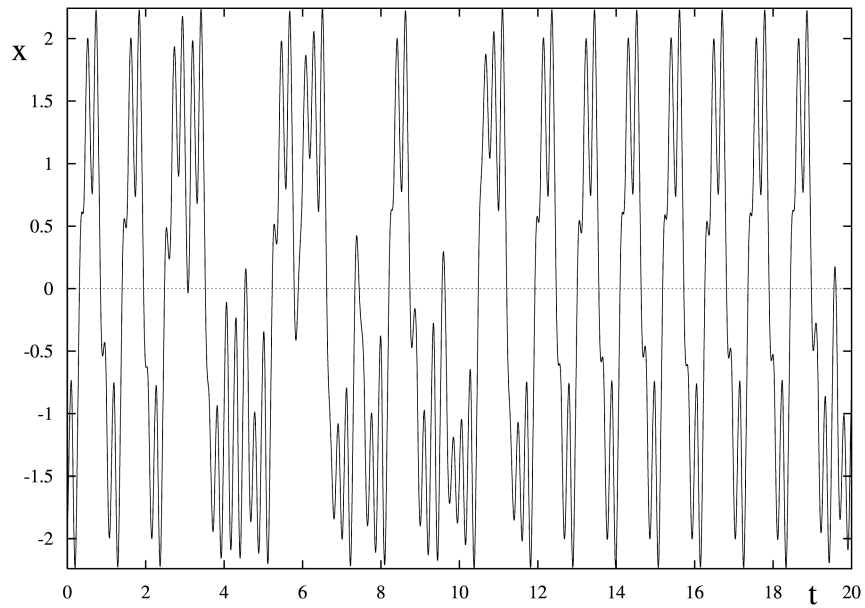
όπου $m_0 = -0.1428$ και $m_1 = 0.2856$, Ο ελκυστής Chua παρουσιάζεται στο σχήμα (2.15)

Η παράμετρος η έχει επιλεγεί και πάλι με το σκεπτικό ότι οι κυριάρχες συχνότητες του χαοτικού σήματος να πλησιάζουν την ιδιοσυχνότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος κοντά στην διακλάδωση Hopf για $v = 23$, $\omega_0 = 5.689$. Η δύναμη της διαταραχής επιλέγεται ως $\epsilon = 10^{-3}$.

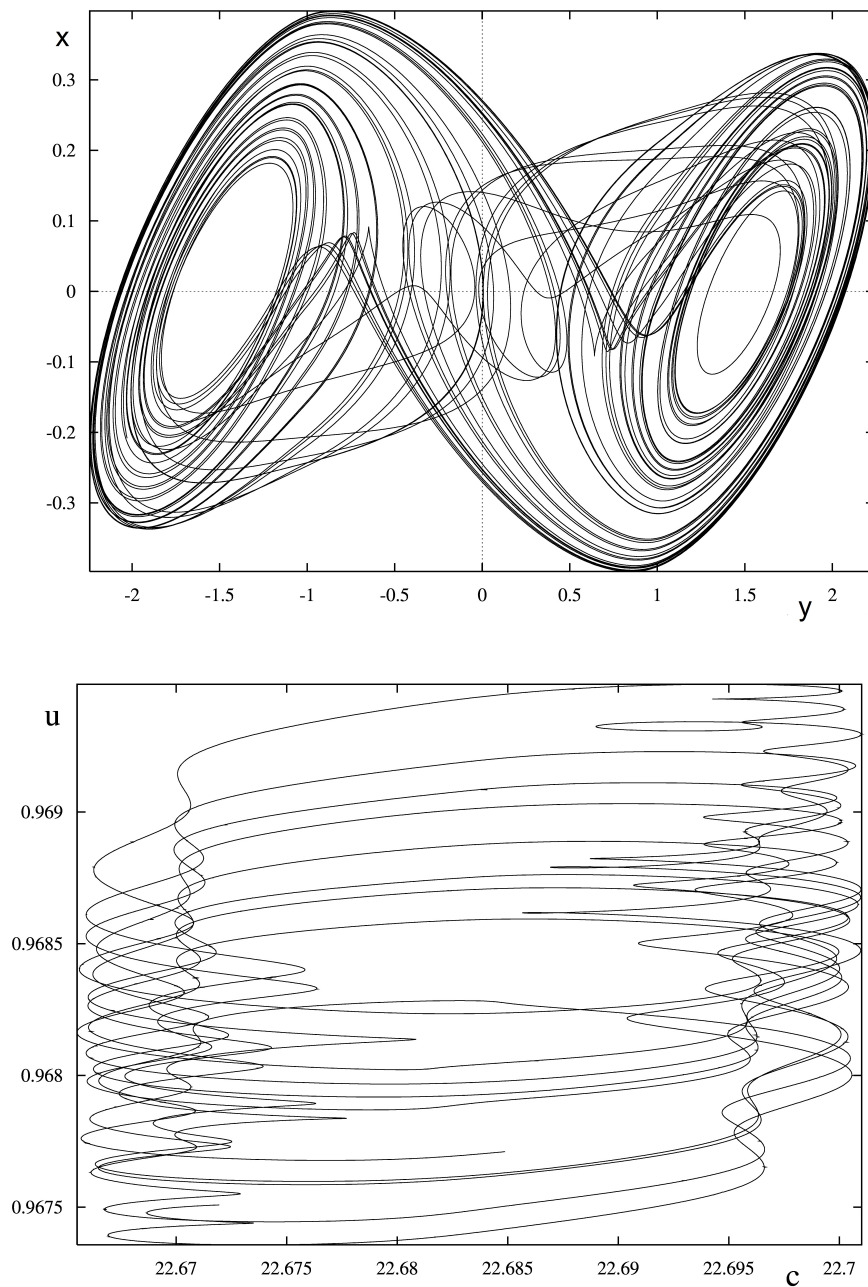


Σχήμα 2.15: Ελκυστής του Chua.

Ακολουθούν τα διαγράμματα της χαοτικής χρονοσειράς και της απόκρισης του ηλεκτροχημικού συστήματος για $\epsilon = 10^{-3}$, σε μία και δύο διαστάσεις, σχήματα (2.16) και (2.17)



Σχήμα 2.16: Πάνω: Χαοτική χρονοσειρά Chua για $A = 9$, $B = 14.28$ και $\eta = 0.1$.
 Κάτω: Απόκριση ηλεκτροχημικού συστήματος για $v = 23$ και παραμέτρους χαοτικού συστήματος $A = 9$, $B = 14.28$ και $\eta = 0.1$

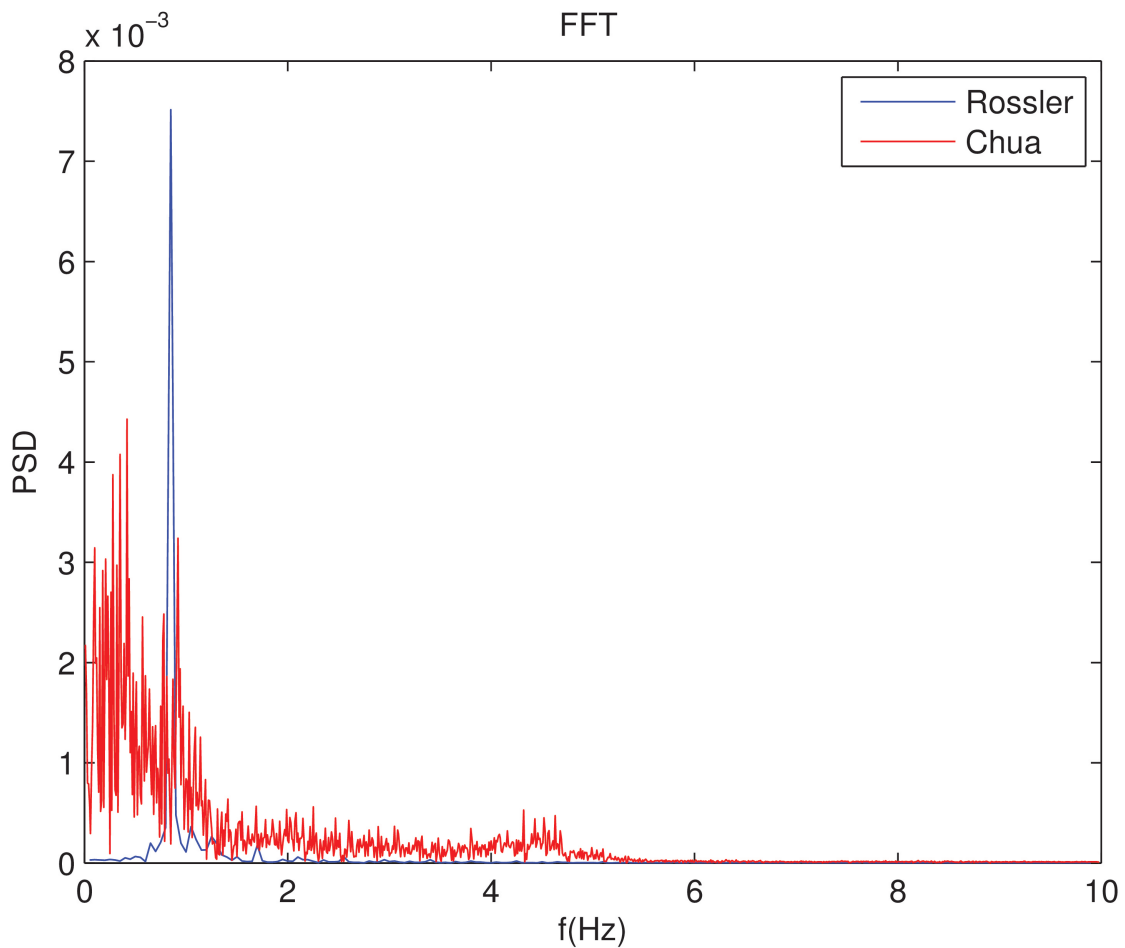


Σχήμα 2.17: Επάνω: Διάγραμμα φάσης x - y Chua για $A = 9$, $B = 14.28$ και $\eta = 0.1$. Κάτω: Διάγραμμα φάσης u - c απόκρισης ηλεκτροχημικού συστήματος για $v = 23$ και παραμέτρους χαοτικού συστήματος $A = 9$, $B = 14.28$ και $\eta = 0.1$

Στο σχήμα (2.17) διακρίνεται καλύτερα η ομαλοποίηση του χαοτικού σήμα-

τος με την αποκοπή πολλών χαοτικών τροχιών και η τάση προς την εξεύρεση μιας περιοδικότερης τροχιάς μέσω ενός σχήματος που δείχνει την τάση του ηλεκτροχημικού συστήματος να προσεγγίσει έναν οριακό κύκλο.

Τέλος, παρουσιάζονται τα διαγράμματα πυκνότητας έντασης ισχύος που προκύπτουν μέσω των μετασχηματισμών Fourier των φιλτραρισμένων, από το ηλεκτροχημικό σύστημα, χαοτικών σημάτων Chua και Rössler, σχήμα (2.18)



Σχήμα 2.18: Διαγράμματα πυκνότητας έντασης ισχύος των φιλτραρισμένων χαοτικών σημάτων Chua και Rössler.

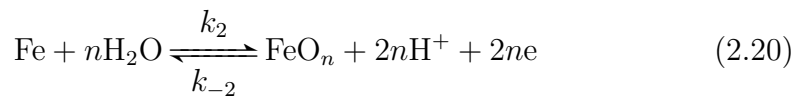
Από την παρατήρηση των δύο φασμάτων και τις κορυφές που εμφανίζονται στις κυριάρχες συχνότητές τους (μία στον Rössler στα 0.9 Hz και ένα φάσμα ανάμεσα στα 0 – 1.2 Hz στον Chua) διαπιστώνεται πως η ομαλοποίηση που επιτυγχάνεται στο χαοτικό σήμα του Rössler είναι καλύτερη από αυτή που

επιτυγχάνεται σε αυτό του Chua. Το διαφορετικού τύπου φιλτράρισμα ανάμεσά τους δικαιολογεί και την διαφορά στην “καθαρότητα” των οριακών κύκλων όπως αυτή εμφανίζεται στα σχήματα (2.14) και (2.17)

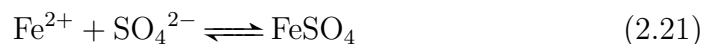
2.2 Πλήρες μοντέλο ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης

2.2.1 Περιγραφή του μοντέλου - εξισώσεις

Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί το οποίο περιέχει ηλεκτρολυτικό διάλυμα H_2SO_4 βυθίζεται ηλεκτρόδιο σιδήρου το οποίο ελέγχεται ποτενσιοστατικά και δρα ως άνοδος. Στο ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται δυναμικό V . Οι βασικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα πάνω στο ηλεκτρόδιο του σιδήρου (άνοδος) είναι οι εξής:



Η εξίσωση (2.19) περιγράφει την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου και η εξίσωση (2.20) την παθητικοποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου του σιδήρου από ένα λεπτό στρώμα FeO_n . Επίσης, θεωρείται ότι τμήμα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου καταλαμβάνεται από ένα στρώμα που προκύπτει από την καταβύθιση αλάτος που σχηματίζεται λόγω της ακόλουθης αντίδρασης,



όταν η επιφανειακή συγκέντρωση ικανοποιεί την ακόλουθη εξίσωση $[Fe^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sol}$

Ακόμη, θεωρεί ότι τα ανιόντα SO_4^{2-} είναι αδρανή. Για λόγους απλότητας θα θεωρηθεί $n = 1$ καθώς και ότι όλα τα ιόντα έχουν φορτίο ίσο με τη μονάδα. Προκειμένου να εισαχθεί το μαθηματικό μοντέλο περιγραφής του συστήματος, γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές:

1. Το ηλεκτρόδιο του σιδήρου θεωρείται ομογενής επιφάνεια.
2. Το ρεύμα που διέρχεται μέσα από τα ηλεκτρόδια οφείλεται στην φόρτιση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.

3. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα θεωρείται ότι χωρίζεται σε δύο περιοχές (α) μία περιοχή μεταβλητής σύστασης στην περιοχή γύρω από το ηλεκτρόδιο της ανόδου, και (β) στην περιοχή ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (στον κύριο όγκο του διαλύματος) η οποία θεωρείται σταθερής σύστασης.
4. Η απλοποίηση του στρώματος διάχυσης του *Nernst* μήκους δ λαμβάνεται για την περιοχή μεταβλητής σύστασης εγγύς της ανόδου.
5. Οι αντιδράσεις μεταφοράς των ηλεκτρονίων είναι τύπου *Butler – Volmer*.
6. Το παθητικό στρώμα οξειδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να σχηματιστεί παρά την ύπαρξη του ιζήματος του άλατος.

2.2.2 Αρχή διατήρησης του φορτίου

Εφόσον το συνολικό ρεύμα I που διαρρέει το διάλυμα αποτελείται από ένα ρεύμα χωρητικό (το ρεύμα που φορτίζει την διεπιφάνεια) και ένα ρεύμα φαρανταϊκό (το ρεύμα λόγω της μετακίνησης των φορτίων) το ηλεκτρικό ανάλογο της κάθε ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας αποτελείται κατά αντιστοιχία από έναν πυκνωτή και μία (μη γραμμική) εμπέδηση συνδεδεμένα παράλληλα. Το ηλεκτρικό ανάλογο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι μια ωμική αντίσταση. Οπότε,

$$I = I_C + I_Z \quad (2.22)$$

όπου I_C είναι το χωρητικό ρεύμα στην άνοδο και I_Z είναι το φαρανταϊκό ρεύμα στην άνοδο. Η κατανομή του δυναμικού δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση,

$$V = (\Phi_0 - \Phi_1) + IR \quad (2.23)$$

Θέτοντας $\Delta E = \Phi_0 - \Phi_1$, το συνολικό ρεύμα είναι,

$$I = \frac{V - \Delta E}{R} \quad (2.24)$$

όπου η ποσότητα ΔE αντιστοιχεί στην πτώση τάσης στην άνοδο. Το χωρητικό ρεύμα σχετίζεται με την πτώση τάσης στο ηλεκτρόδιο από τις ακόλουθες σχέσεις,

$$I_C = C \frac{d\Delta E}{dt} \quad (2.25)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.24), (2.25), (2.22) προκύπτει η ακόλουθη διαφορική εξίσωση,

$$C \frac{d\Delta E}{dt} = \frac{V - \Delta E}{R} - I_Z \quad (2.26)$$

2.2.3 Κινητικές εξισώσεις

Υποθέτουμε ότι ένα στρώμα άλατος μπορεί να σχηματιστεί μόνο επάνω σε ελεύθερη επιφάνεια ενώ το στρώμα παθητικοποίησης των οξειδίων μπορεί να σχηματιστεί ακόμη και κάτω από την επιφάνεια του άλατος. Ο ρυθμός σχηματισμού των ιόντων σιδήρου βάσει των εξισώσεων (2.19) και (2.21) είναι,

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_1[\text{Fe}] - k_s[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^-] + k_{-s}[\text{FeSO}_4] \quad (2.27)$$

όπου $[\text{Fe}]$ είναι η επιφανειακή συγκέντρωση του σιδήρου στις ελεύθερες περιοχές του ηλεκτροδίου. Ο ρυθμός σχηματισμού του άλατος που καθιζάνει είναι

$$\frac{d[\text{FeSO}_4]}{dt} = k_s[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^-] - k_{-s}[\text{FeSO}_4] \quad (2.28)$$

Υποθέτοντας ότι η εξίσωση (2.28) φτάνει γρήγορα σε ισορροπία τότε,

$$\frac{d[\text{FeSO}_4]}{dt} = k_s[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^-] - k_{-s}[\text{FeSO}_4] = 0$$

δηλαδή,

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{k_s}{k_{-s}}[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^-] \quad (2.29)$$

Ωστόσο, ο λόγος των κινητικών σταθερών της παραπάνω εξίσωσης είναι,

$$\frac{k_{-s}}{k_s} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_c[\text{SO}_4^-]}{[\text{FeSO}_4]_{\max}} \quad (2.30)$$

όπου $[\text{Fe}^{2+}]_c$ είναι η συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου όταν ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας και $[\text{FeSO}_4]_{\max}$ η συγκέντρωση του αλατούχου ιζήματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όταν έχουμε μέγιστη καλυπτικότητα του (θεωρούμε ότι το άλας μπορεί να εναποτεθεί σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου). Όμως, η μέγιστη συγκέντρωση των διαθέσιμων θέσεων για την εναπόθεση του άλατος είναι η συνολική συγκέντρωση των θέσεων της επιφάνειας $[\text{S}]_{\max}$ με-
 ίον την συγκέντρωση των θέσεων που καταλαμβάνονται από τα οξείδια του σιδήρου, δηλαδή,

$$[\text{FeSO}_4]_{\max} = [\text{S}]_{\max} - [\text{FeO}_n] \quad (2.31)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις, η επιφανειακή συγκέντρωση του αλατούχου ιζήματος δίνεται από την ακόλουθη έκφραση,

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c}([\text{S}]_{\max} - [\text{FeO}_n]) \quad (2.32)$$

Επιπλέον, η επιφανειακή συγκέντρωση του ακάλυπτου από οξειδία και άλατα σιδήρου $[Fe]$ θα δίνεται από την διαφορά της συνολικής συγκέντρωσης των ελεύθερων θέσεων της επιφάνειας S_{max} του ηλεκτροδίου από την επιφανειακή συγκέντρωση των θέσεων που έχουν καταληφθεί από το άλας, $[FeSO_4]$ και από την επιφανειακή συγκέντρωση των θέσεων που έχουν καλυφθεί από τα οξείδια $[FeO_n]$, δηλαδή

$$[Fe] = [S]_{max} - [FeSO_4] - [FeO_n] \quad (2.33)$$

Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η εξίσωση (2.27) γράφεται

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k_1 \{ [S]_{max} - [FeSO_4] - [FeO_n] \} \quad (2.34)$$

ή, εναλλακτικά,

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k_1 \left\{ [S]_{max} - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_c} ([S]_{max} - [FeO_n]) - [FeO_n] \right\} \quad (2.35)$$

Ορίζοντας ως *καλυπτικότητα οξειδίων* το κλάσμα,

$$\theta = \frac{[FeO_n]}{[S]_{max}} \quad (2.36)$$

προκύπτει,

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k_1 [S]_{max} \left(1 - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_c} \right) (1 - \theta) \quad (2.37)$$

Συνεπώς, το ρεύμα εξαιτίας της ηλεκτροδιάλυσης θα είναι,

$$I_1 = F A_1 k_1 [S]_{max} \left(1 - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_c} \right) (1 - \theta) \quad (2.38)$$

όπου A_1 η γεωμετρική επιφάνεια της ανόδου και F η σταθερά του Faraday. Ο ρυθμός σχηματισμού οξειδίων, βάσει της εξ. (2.20), είναι,

$$\frac{d[FeO_n]}{dt} = k_2 [Fe] - k_{-2} [H^+] [FeO_n] \quad (2.39)$$

όπου $[H^+]$ η επιφανειακή συγκέντρωση των πρωτονίων. Όμως, το οξείδιο μπορεί να παραχθεί και παρουσία του φιλμ του άλατος. Οπότε η συγκέντρωση των ελεύθερων (μη καλυμμένων) θέσεων είναι,

$$[Fe] = [S]_{max} - [FeO_n] \quad (2.40)$$

και η εξίσωση σχηματισμού των οξειδίων γράφεται,

$$\frac{d[FeO_n]}{dt} = k_2 ([S]_{max} - [FeO_n]) - k_{-2} [H^+] [FeO_n] \quad (2.41)$$

Οπότε, το ρεύμα λόγω της παραγωγής των οξειδίων είναι,

$$I_2 = nFA_1[S]_{\max}k_2(1 - \theta) - k_{-2}[H^+]\theta \quad (2.42)$$

ή, χρησιμοποιώντας το κλάσμα της καλυπτικότητας των οξειδίων, θ ,

$$\frac{d[FeO_n]}{dt} = [S]_{\max}\{k_2(1 - \theta) - k_{-2}[H^+]\theta\} \quad (2.43)$$

Το συνολικό ανοδικό ρεύμα I_Z είναι το άθροισμα των I_1 και I_2 , δηλαδή,

$$I_Z = FA_1[S]_{\max}\left\{k_1\left(1 - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_c}\right)(1 - \theta) + k_2(1 - \theta) - k_{-2}[H^+]\theta\right\} \quad (2.44)$$

Επίσης, έχοντας υποθέσει κινητική τύπου Butler-Volmer, οι κινητικές σταθερές θα είναι,

$$k_1 = \bar{k}_1 e^{\frac{a_1 F}{RT} \Delta E} \quad (2.45)$$

$$k_2 = \bar{k}_2 e^{\frac{a_2 F}{RT} \Delta E} \quad (2.46)$$

$$k_{-2} = \bar{k}_{-2} e^{-\frac{a_{-2} F}{RT} \Delta E} \quad (2.47)$$

Απομένει να προσδιοριστούν οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των Fe^{2+} και H^+ , της καλυπτικότητας θ αλλά και της κρίσιμης συγκέντρωσης των Fe^{2+} . Τα τρία πρώτα θα οριστούν παρακάτω, στην παράγραφο 2.2.4. Εδώ θα προσδιοριστεί η $[Fe^{2+}]_c$. Η συνθήκη για τον σχηματισμό του άλατος είναι,

$$K_{sp} = [Fe^{2+}]_c [SO_4^-] \quad (2.48)$$

Η συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας είναι,

$$[H^+] + [Fe^{2+}] - [SO_4^-] = 0 \quad (2.49)$$

Απαλείφοντας την $[SO_4^-]$ και λύνοντας ως προς $[Fe^{2+}]_c$ λαμβάνεται,

$$[Fe^{2+}]_c = -0.5[H^+] + 0.5\{[H^+] + 4K_{sol}^{1/2}\} \quad (2.50)$$

2.2.4 Ισοζύγιο μάζας

Προκειμένου να προσδιοριστεί η επιφανειακή πυκνότητα των ιοντικών ειδών, υποθέτουμε γραμμική μεταβολή των συγκεντρώσεων σε ένα στρώμα διάχυσης Nernst μήκους δ . Τα πρωτόνια προσεγγίζουν την άνοδο λόγω της διάχυσης και εγκαταλείπουν την άνοδο λόγω ηλεκτρομεταφοράς. Ταυτόχρονα, παράγονται

κατά την προς τα εμπρός κατεύθυνση της κινητικής εξίσωσης (2.20) και καταναλώνονται κατά την προς τα πίσω κατεύθυνση της κινητικής εξίσωσης (2.20). Οπότε,

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = j_{\text{diff}} - j_{\text{migr}} + j_2 - j_{-2} \quad (2.51)$$

ή, αναλυτικότερα,

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{2D_{\text{H}^+}}{\delta^2}([\text{H}^+]_{\text{b}} - [\text{H}^+]) - \frac{2t_{[\text{H}^+]}}{FA_1\delta}I + \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta}k_2(1 - \theta) - \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta}k_{-2}[\text{H}^+]\theta \quad (2.52)$$

Ωστόσο, ο αριθμός μεταφοράς των πρωτονίων t_{H^+} δεν είναι σταθερός στην περιοχή της μεταβλητής συγκέντρωσης. Αναλυτικά μπορεί να γραφτεί

$$t_{\text{H}^+} = \frac{D_{\text{H}^+}[\text{H}^+]}{D_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + D_{\text{Fe}^{2+}}[\text{Fe}^{2+}] + D_{\text{SO}_4^-}[\text{SO}_4^-]} \quad (2.53)$$

Η συγκέντρωση των θεικών $[\text{SO}_4^-]$ μπορεί να απαλειφθεί λόγω της συνθήκης ηλεκτροουδετερότητας, οπότε,

$$t_{\text{H}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{(1 + \frac{D_{\text{SO}_4^-}}{D_{\text{H}^+}})[\text{H}^+] + (\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{D_{\text{H}^+}} + \frac{D_{\text{SO}_4^-}}{D_{\text{H}^+}})[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.54)$$

Υποθέτοντας ότι οι συντελεστές διάχυσης των ιόντων σιδήρου και θεικών ιόντων είναι περίπου ίσοι, τότε,

$$t_{\text{H}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{(1 + \alpha)[\text{H}^+] + 2\alpha[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.55)$$

όπου,

$$\alpha = \frac{D_{\text{SO}_4^-}}{D_{\text{H}^+}} \approx \frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{D_{\text{H}^+}} \quad (2.56)$$

Τα ιόντα του σιδήρου δεν υπάρχουν στον κύριο όγκο του διαλύματος. Συνεπώς, διαφεύγουν λόγω της διάχυσης και της ηλεκτρομεταφοράς και παράγονται λόγω της ηλεκτροδιαλυτικής αντίδρασης,

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{\delta^2}[\text{Fe}^{2+}] - \frac{2t_{\text{Fe}^{2+}}}{FA_1\delta}I + \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta^2}k_1\left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{c}}}\right)(1 - \theta) \quad (2.57)$$

με αριθμό μεταφοράς,

$$t_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{\alpha[\text{Fe}^{2+}]}{(1 + \alpha)[\text{H}^+] + 2\alpha[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.58)$$

Τέλος, σχετικά με τον ρυθμό καλυπτικότητας του ηλεκτροδίου από τα οξειδία, λόγω της εξ. (2.37) έχουμε,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(1 - \theta) - k_{-2}[\text{H}^+]\theta \quad (2.59)$$

2.2.5 Αριθμητική μελέτη του πλήρους μοντέλου

Το μοντέλο που προκύπτει αποτελείται από ένα σύστημα τεσσάρων συνήθων μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων,

$$C_{dl} \frac{d\Delta E}{dt} = \frac{V - \Delta E}{R} - I_z \quad (2.60)$$

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{2D_{\text{H}^+}}{\delta^2} ([\text{H}^+]_b - [\text{H}^+]) - \frac{2t_{\text{H}^+}}{FA_1\delta} I + \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta} k_2(1 - \theta) - \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta} k_{-2}[\text{H}^+]\theta \quad (2.61)$$

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -\frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{\delta^2} [\text{Fe}^{2+}] - \frac{2t_{\text{Fe}^{2+}}}{FA_1\delta} I + \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta^2} k_1 \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c}\right) (1 - \theta) \quad (2.62)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(1 - \theta) - k_{-2}[\text{H}^+]\theta \quad (2.63)$$

και αυτών που αφορούν στο συνολικό ρεύμα, στο φαρανταϊκό ρεύμα, στον αριθμό μεταφοράς των ιόντων σιδήρου και στην κρίσιμη συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου. Οι αριθμοί μεταφοράς είναι συναρτήσεις των συγκεντρώσεων και τα φαρανταϊκά ρεύματα είναι επίσης συναρτήσεις των δυναμικών και των συγκεντρώσεων.

Οι εξισώσεις που ολοκληρώθηκαν είχαν την παρακάτω μορφή,

$$\frac{dU}{dt} = \left(\frac{(V - U)}{R} - I_1 - I_2 \right) / C_{dl} \quad (2.64)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{2D_1(C_{1b} - C_1)}{\delta^2} - 2 \left(\frac{C_1}{(1 + 2A)C_1 + 8AC_2} \right) + 2 \frac{I_2}{N_{el}F\delta} \quad (2.65)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{-2D_2C_2}{\delta^2} - \left(\frac{8AC_2}{(1 + 2A)C_1 + 8AC_2} \right) \left(\frac{V - U}{RN_{el}F\delta} \right) \quad (2.66)$$

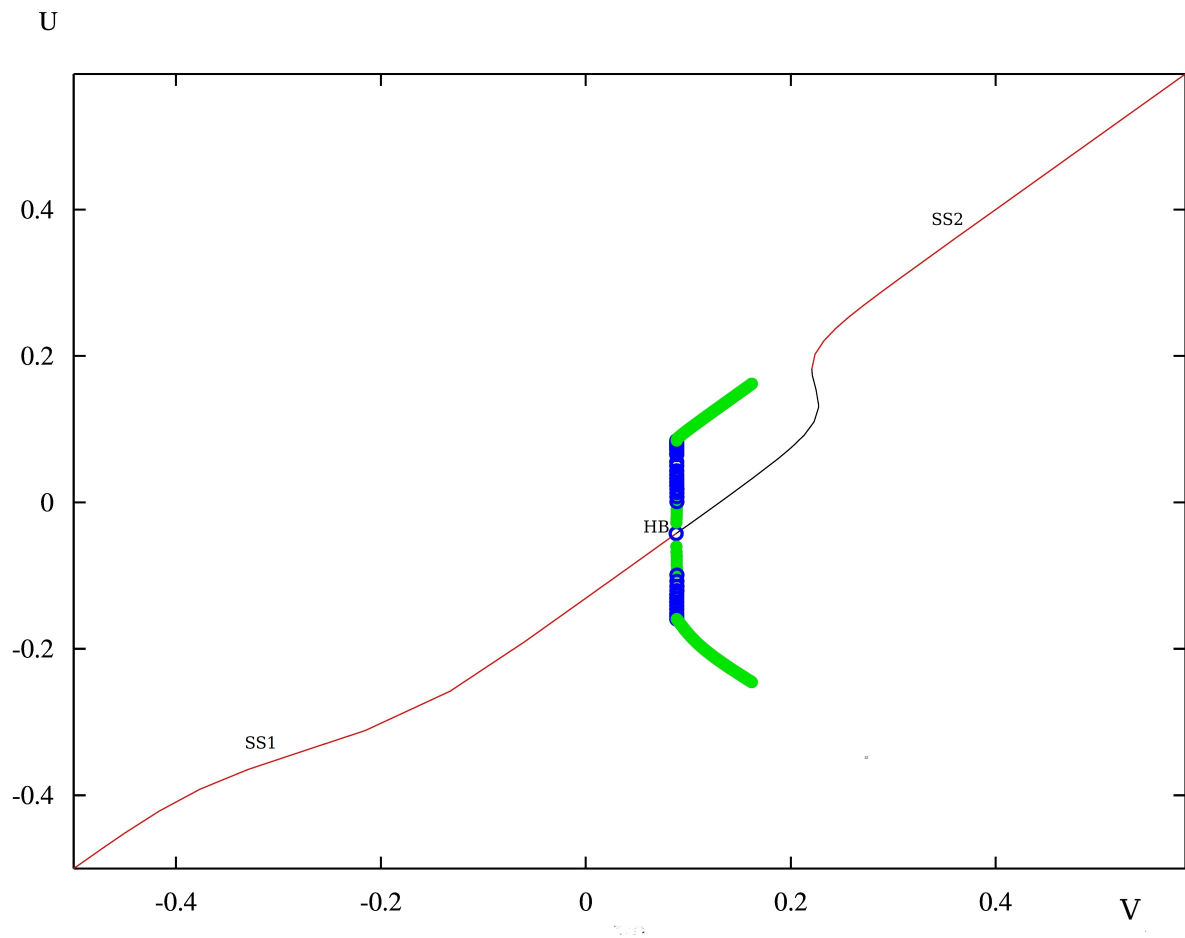
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{I_2}{N_{el}FS_{max}} \quad (2.67)$$

Στον πίνακα του σχήματος (2.19) παρατίθενται σχόλια για τις ειδικές τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο πλήρες μοντέλο.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΦΥΣΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ	ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΤΙΜΗ	ΣΧΟΛΙΟ
V	Εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς	V	Από -1 έως 1	Από -0.5 έως 1	Παράμετρος διακλάδωσης
R	Αντίσταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς	Ω	50-100	0.4	Στο μοντέλο εισάγεται ως A*R όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε cm^2
A	Επιφάνεια του ηλεκτροδίου	cm^2	0.00785	0.00785	Δεν χρησιμοποιείται άμεσα στο μοντέλο
D1	Συντελεστής διάχυσης των ιόντων υδρογόνου	cm^2/s	9.31E-005	5.00E-005	
D2	Συντελεστής διάχυσης των ιόντων σιδήρου	cm^2/s	7.19E-006	5.00E-007	
DELTA	Μήκος στοιβάδας διάχυσης Nernst	cm	0.001	0.001	Εξαρτάται από την υδροδυναμική του προβλήματος
C1b	Συγκέντρωση υδρογονοκαπνίων στον κύριο όγκο του διαλύματος	mol/cm^3	Από 0.005 έως 0.002	0.001	
K1	Σταθερά ταχύτητας για την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου	$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$	άγνωστο	5.00E-005	Στο μοντέλο εισάγεται ως A*K1 όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε cm^2
K2	Σταθερά ταχύτητας για την δημιουργία του οξειδίου	s^{-1}	άγνωστο	1.17E-007	Στο μοντέλο εισάγεται ως A*K2 όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε cm^2
K2P	Σταθερά ταχύτητας για την αναγωγή του οξειδίου	$\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$	άγνωστο	0.001	Στο μοντέλο εισάγεται ως A*KP2 όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε cm^2
CDL	Ειδική χωρητικότητα ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας	F/cm^2	Από 1×10^{-5} έως 4×10^{-5}	5×10^{-5}	
SMAX	Επιφανειακή συγκέντρωση θέσεων για ανάπτυξη του οξειδίου	mol/cm^2		1.66×10^8	Surface metal atom density για Pt είναι $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Άρα, για το Pt η επιφανειακή συγκέντρωση είναι: $1.3 \times 10^{15} / 6.023 \times 10^{23} = 0.22 \times 10^{-8}$. Για τον Fe???
A1	Παράγοντας συμμετρίας της αντίδρασης ηλεκτροδιάλυσης	αδιάστατος	Από 0 έως 1	0.5	Συνήθης τιμή το 0.5
A2	Παράγοντας συμμετρίας της αντίδρασης σχηματισμού του οξειδίου	αδιάστατος	Από 0 έως 1	0.5	Συνήθης τιμή το 0.5
AP2	Παράγοντας συμμετρίας της αναγωγής του οξειδίου	αδιάστατος	Από 0 έως 1	0.5	Συνήθης τιμή το 0.5
KSP	Γινόμενο διαλυτότητας του θεικού σιδήρου	mol^2/cm^6	2.80E-006	3.00E-004	Υπολογισμένο από τον βαθμό διάστασης 25.6g/100ml νερό
ALPHA	Λόγος των συντελεστών διάχυσης	αδιάστατος	0.077	0.01	
RG	Σταθερά των αερίων	J/molK	8.314	8.314	
TP	Θερμοκρασία	K	Από 293 έως 300	298	
FARAD	Σταθερά του Faraday	C/mol	96500	96500	

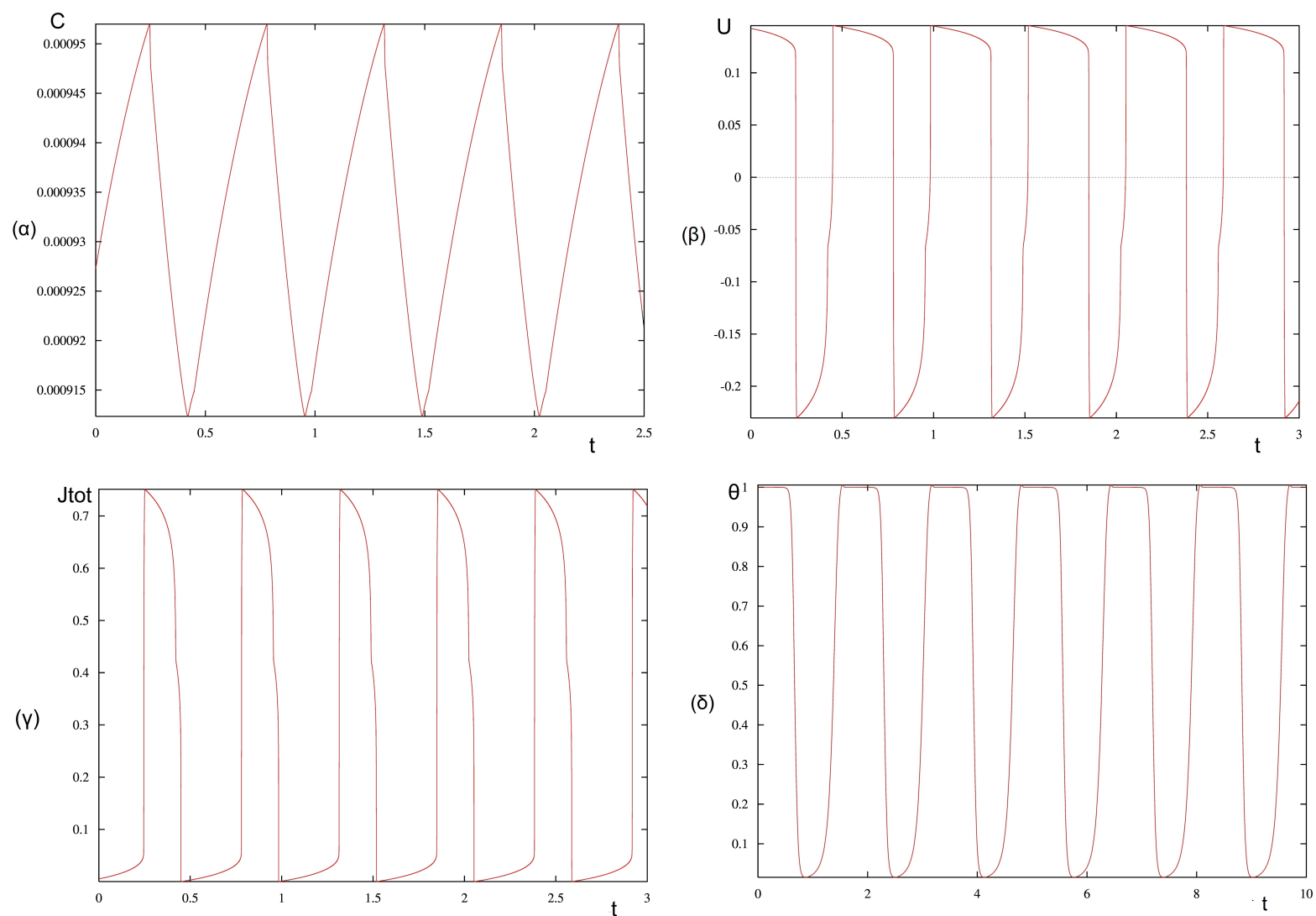
Σχήμα 2.19

Επιλύοντας αριθμητικά το σύστημα των εξισώσεων (2.64)-(2.67), μεταβάλλοντας την παράμετρο V στο διάστημα από $V=-0.5\text{Volts}$ έως $V=0.5\text{Volts}$ προκύπτει το διάγραμμα διακλάδωσης του σχήματος (2.20)



Σχήμα 2.20: Διάγραμμα διακλάδωσης $U - V$. Σημείο Hopf στο $V_0 = 0.0882$ Volts

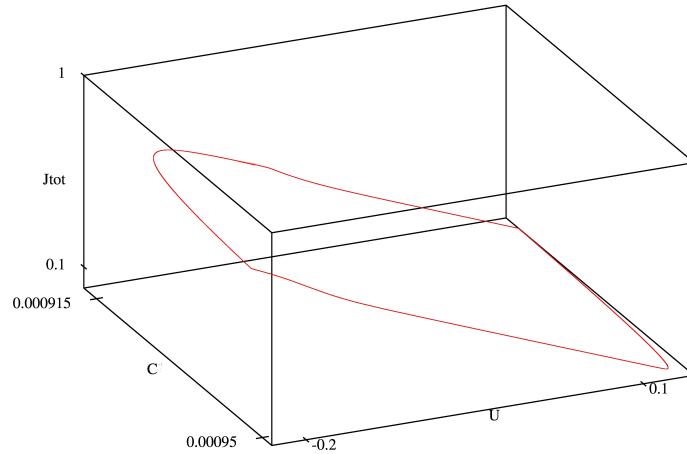
Διακρίνονται οι περιοχές ευσταθών στατικών καταστάσεων (*steady states*) SS1 και SS2 αλλά και το σημείο που ορίζει μια υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf. Για τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού V ανάμεσα στους δύο ευσταθείς κλάδους που διακρίνονται με πράσινο χρώμα το σύστημα παρουσιάζει αυτόνομες ταλαντώσεις ως προς όλες τις δυναμικές μεταβλητές του όπως φαίνεται στο σχήμα (2.21) (όλες οι μονάδες βρίσκονται στο S.I),



Σχήμα 2.21: (α) Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης Fe^{2+} ως προς τον χρόνο. (β) Διάγραμμα μεταβολής δυναμικού διεπιφάνειας U ως προς τον χρόνο. (γ) Διάγραμμα μεταβολής συνολικού ρεύματος J_{tot} ως προς τον χρόνο. (δ) Διάγραμμα μεταβολής καλυπτικότητας επιφάνειας ηλεκτροδίου θ ως προς τον χρόνο.

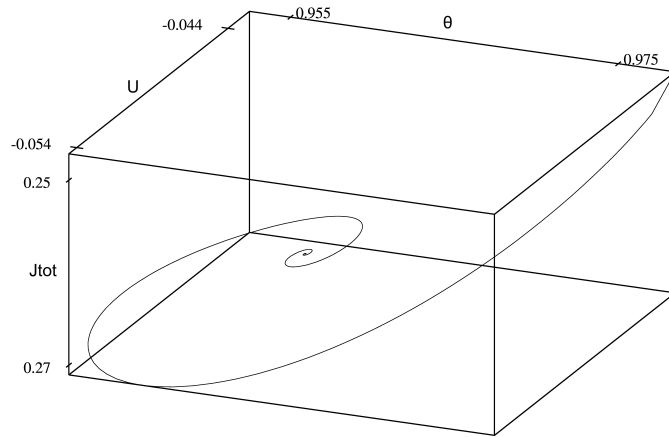
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των πρωτονίων δεν λαμβάνει αρνητικές τιμές σε αντίθεση με το απλό μοντέλο, όπως στο απλό μοντέλο, αποκαθιστώντας έτσι την φυσική τους σημασία.

Η περιοδικότητα των τροχιών των παραπάνω μεγεθών φαίνεται στον χώρο των φάσεων μέσω του οριακού τους κύκλου, σχήμα (2.22)



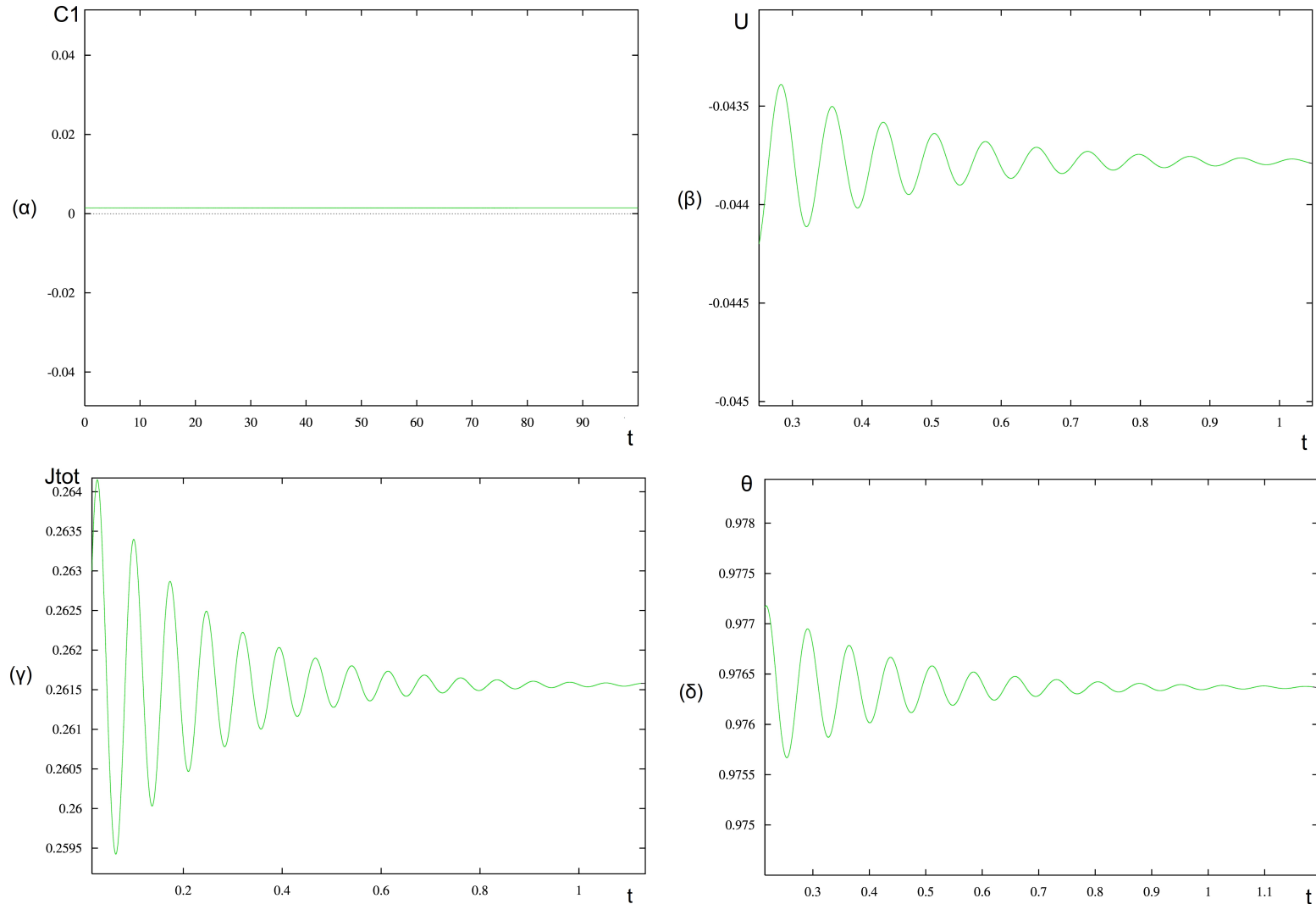
Σχήμα 2.22: Οριακός κύκλων των $J_{\text{tot}} - U - C$ στον χώρο των φάσεων.

Ακολουθώντας ανάλογη πορεία με αυτήν που ακολουθήθηκε στη μελέτη του απλού μοντέλου, αναζητούνται σημεία εγγύς της διακλάδωσης Hopf για τα οποία το σύστημα επιστρέφει στην στατική του κατάσταση μέσω μιας ευσταθούς εστίας. Για τιμή του μεταβαλλόμενου δυναμικού $V = 0.0882$ Volts εντοπίζεται η διακλάδωση Hopf. Για τιμέ μικρότερης αυτής και έως $V = 0.0722$ Volts το σύστημα, υπό την επίδραση μικρής διαταραχής, επιστρέφει στην στατική του κατάσταση ακολουθώντας μια σπειροειδή ευσταθή εστία στον χώρο των τριών διαστάσεων. Υπολογιστικά, αυτό επιτυγχάνεται με μια μικρή αλλαγή στις αρχικές συνθήκες και με ακόλουθη ολοκλήρωση των δυναμικών εξισώσεων. Κατά την επίλυσή τους υπολογίζονται ταυτόχρονα και οι ιδιοτιμές του συστήματος. Πράγματι, για το παραπάνω εύρος τιμών του V εμφανίζονται πάντα δύο πραγματικές αρνητικές ιδιοτιμές και δύο συζυγείς μιγαδικές με αρνητικό πραγματικό μέρος.



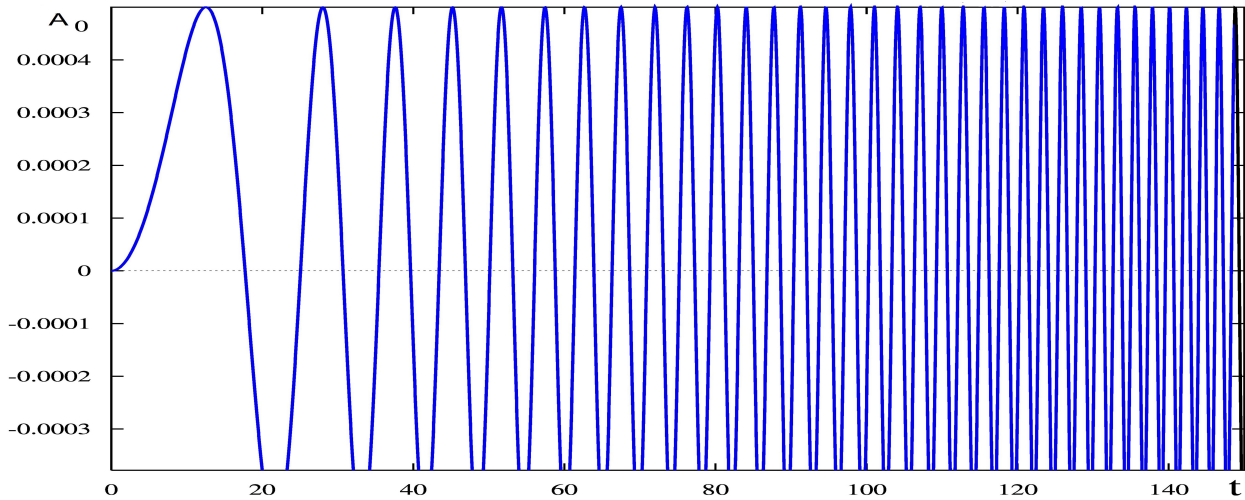
Σχήμα 2.23: Ευσταθής εστία στον χώρο των φάσεων των $J_{\text{tot}} - U - \theta$.

Στο σχήμα (2.24) παρουσιάζονται οι αποσβεστικού τύπου ταλαντώσεις των δυναμικών μεγεθών $J_{\text{tot}} - U - \theta$ για μικρή διαταραχή των αρχικών τους συνθηκών που αντιστοιχούν στην τιμή της μεταβλητής παραμέτρου $V_0 = 0.0875$ Volts και στο σχήμα (2.23) οι ταλαντώσεις των ίδιων μεγεθών στον χώρο των φάσεων. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των Fe^{2+} και H^+ δεν ταλαντώνονται καθόλου γύρω από τη μηδενική τους τιμή και αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται με το μέτρο των ιδιοτιμών του συστήματος όπως θα δούμε έμμεσα στην συνέχεια.



Σχήμα 2.24: (α) Μεταβολή συγκέντρωσης Fe^{2+} ως προς τον χρόνο. (β) Αποσβεστικού τύπου ταλάντωση καλυπτικότητας επιφάνειας ηλεκτροδίου θ ως προς τον χρόνο. (γ) Αποσβεστικού τύπου ταλάντωση συνολικού ρεύματος J_{tot} ως προς τον χρόνο. (δ) Αποσβεστικού τύπου ταλάντωση δυναμικού διεπιφάνειας U ως προς τον χρόνο.

Καθώς το σύστημα προσπαθεί να ισορροπήσει στην ευσταθή του κατάσταση μεταβαίνοντας σε αυτήν αποσβεστικά ταλαντούμενο, εισάγεται σε αυτό μία αρμονική διαταραχή της μορφής $A_0 \sin \omega t$ μεταβλητής συχνότητας ($\omega = St$) και πλάτους $A_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ Volts, (σχήμα 2.25)

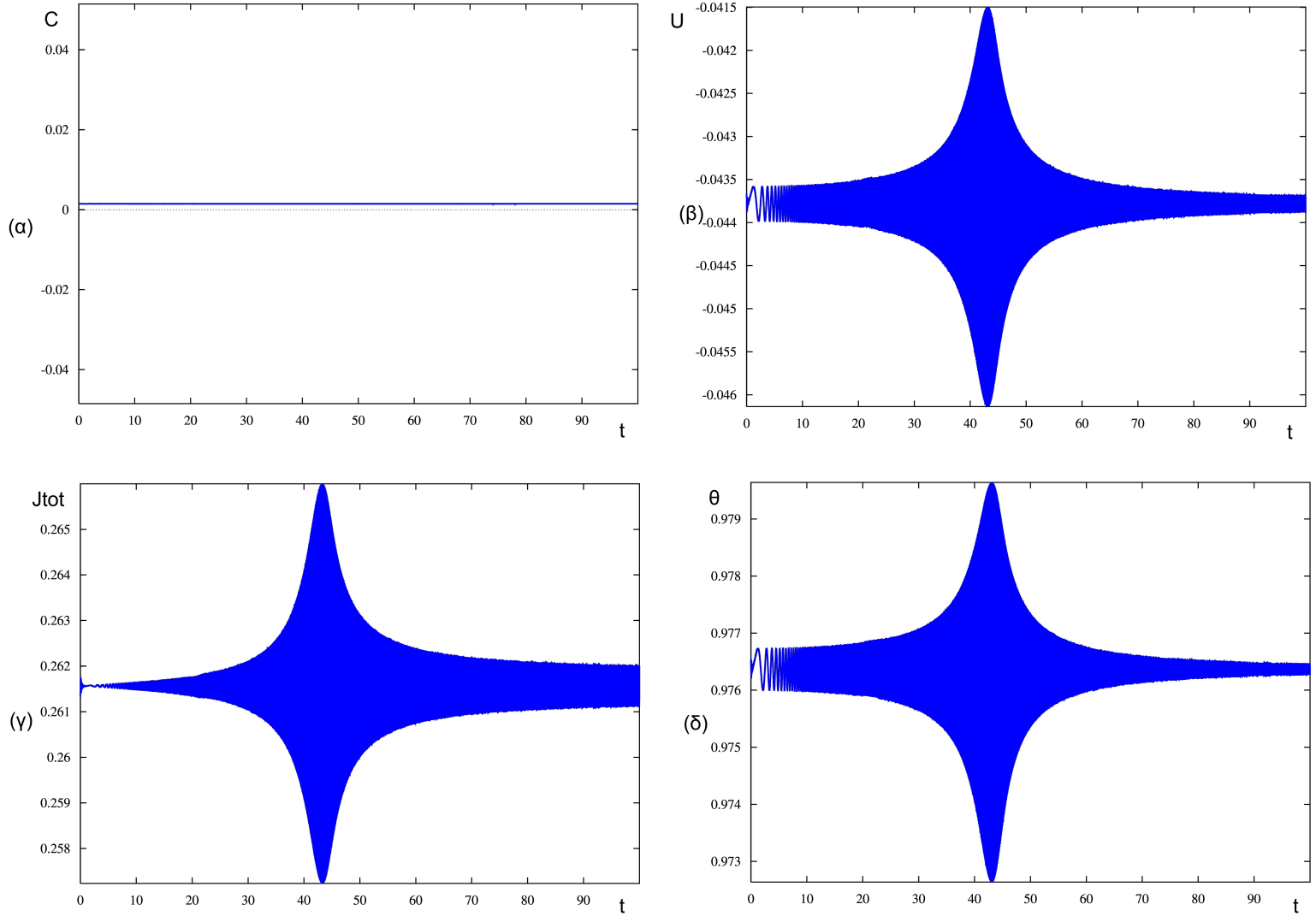


Σχήμα 2.25: Αρμονική διαταραχή πλάτους $A_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ και μεταβλητής συχνότητας $\omega = 0.01t$

Οι εξισώσεις περιγραφής του μοντέλου παραμένουν αναλλοίωτες εκτός από την εξ. (2.64) η οποία παίρνει τη μορφή,

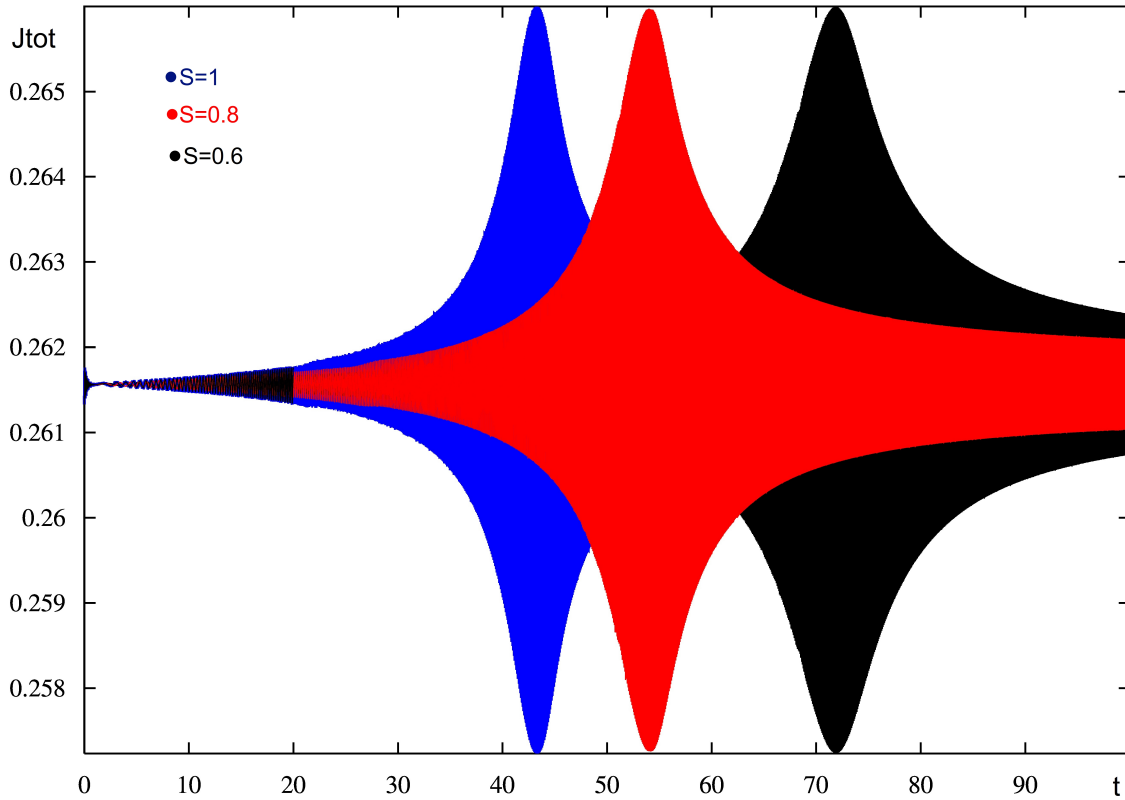
$$\frac{dU}{dt} = \left(\frac{(V + A_0 \sin \omega t - U)}{R} - I_1 - I_2 \right) / C_{dl} \quad (2.68)$$

Η επιλογή της τιμής του πλάτους του αρμονικού σήματος στηρίζεται και πάλι στο σκεπτικό ότι πρέπει η τιμή της μεταβλητής παραμέτρου V , όταν σε αυτήν προστίθεται η ημιτονοειδής διαταραχή, να μην εισάγεται εντός της περιοχής της Hopf διότι τότε πλέον δεν θα εξετάζεται η ανταπόκριση του συστήματος σε περιοχή που αντιστοιχεί σε ευσταθή εστία αλλά σε περιοχή που βρίσκεται εκ περιτροπής εντός μιας περιοχής ευσταθούς εστίας και εντός της περιοχής που ορίζουν οι ευσταθείς κλάδοι της διακλάδωσης Hopf. Αντίστοιχα με την περίπτωση του απλού μοντέλου, αναμένουμε φαινόμενα συντονιστικού τύπου για συχνότητες διαταραχής κοντά στις ιδιοσυχνότητες των ταλαντούμενων δυναμικών μεταβλητών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα (2.26),



Σχήμα 2.26: (α) Μηδενική μεταβολή συγκέντρωσης Fe^{2+} ως προς τον χρόνο. (β) Συντονισμός $U-t$ για $V_0 = 0.0875Volts$ (γ) Συντονισμός $J_{tot}-t$ για $V_0 = 0.0875Volts$ (δ) Συντονισμός $theta-t$ για $V_0 = 0.0875Volts$

Όπως ήταν αναμενόμενο, στο πεδίο των συγκεντρώσεων δεν παρατηρείται συντονισμός αφού δεν υφίσταται ιδιοσυχνότητα της δυναμικής αυτής μεταβλητής. Στην συνέχεια εξετάζεται η εξάρτηση του συντονισμού που παρατηρείται στο ολικό ρεύμα J_{tot} από τον τρόπο σάρωσης των συχνοτήτων του αρμονικού σήματος διαταραχής καθώς εξελίσσεται ο χρόνος. Έτσι λοιπόν, για $A_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ και $S_1 = 1$, $S_1 = 0.8$ και $S_1 = 0.6$ προκύπτουν οι συντονισμοί που φαίνονται στο σχήμα (2.27),

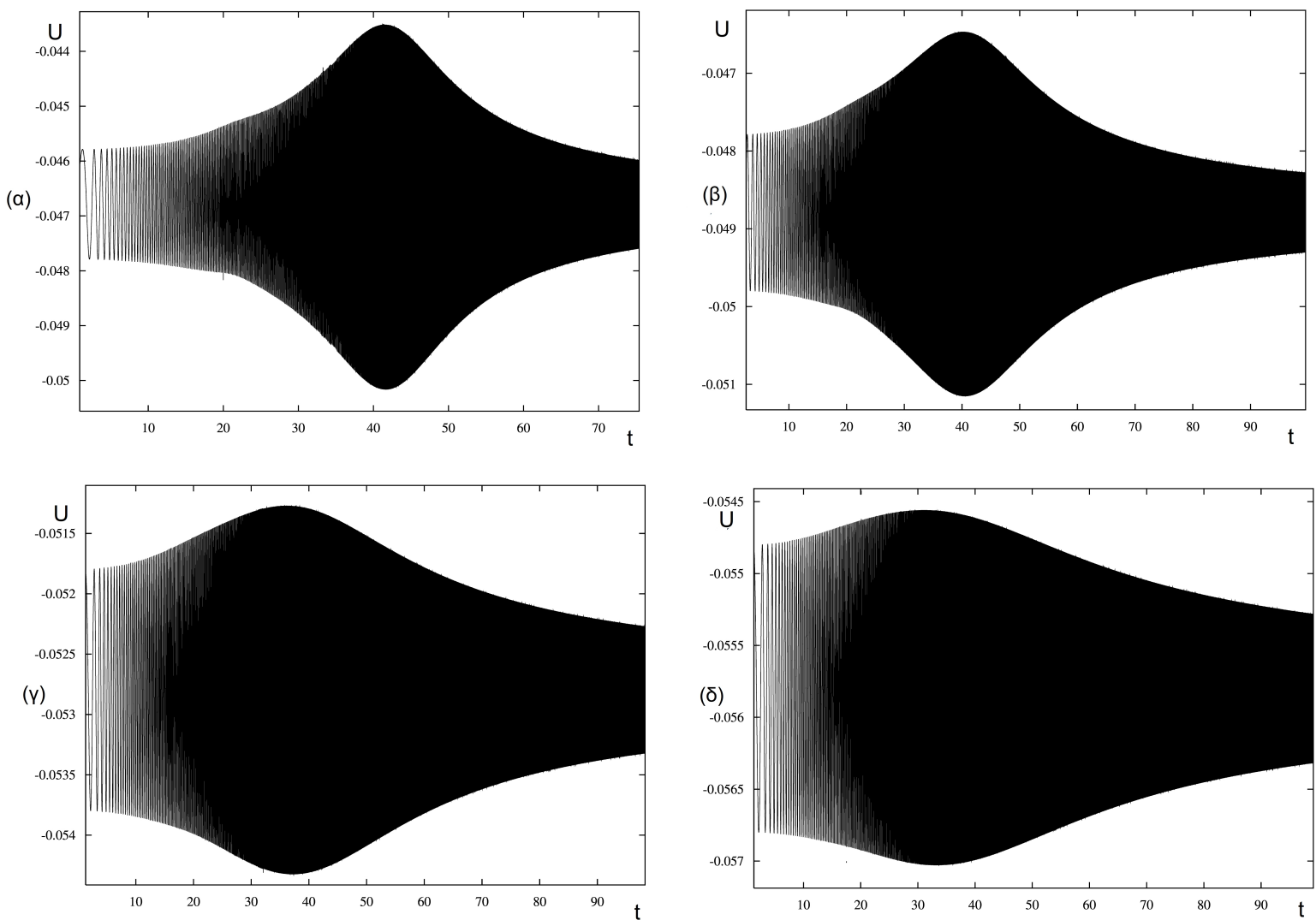


Σχήμα 2.27: Συντονισμός J_{tot} για $V_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ και τρεις διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, $S_1 = 1$, $S_2 = 0.8$ και $S_3 = 0.6$

Παρατηρείται ότι όσο μειώνεται ο ρυθμός σάρωσης, τόσο μεγαλώνει και το χρονικό διάστημα έως ότου επιτευχθεί συντονισμός. Για μικρή μεταβολή του βήματος σάρωσης το πλάτος του συντονισμού θα παραμείνει αμετάβλητο αφού αμετάβλητη παραμένει και η ιδιοσυχνότητα της αποσβαινόμενης ταλάντωσης και αργά ή σχετικά γρήγορα η συχνότητα του διεγέρτη θα βρεθεί κοντά στην ιδιοσυχνότητα του συστήματος. Ωστόσο, για μεγάλους ρυθμούς σάρωσης υπάρχει κίνδυνος να χάσει ο διεγέρτης την ιδιοσυχνότητα του συστήματος διότι ανά χρονικό βήμα σάρωσης θα υπερπηδά μεγάλο φάσμα συχνοτήτων, ανάμεσα στις οποίες ενδέχεται να βρίσκεται η ενδιαφέρουσα ιδιοσυχνότητα. Για ιδιαίτερα μεγάλα βήματα σάρωσης ο διεγέρτης θα αδυνατεί να παρακολουθήσει το ταλαντούμενο σύστημα, η διαφορά ανάμεσα στην συχνότητα ταλάντωσης και την ιδιοσυχνότητα του συστήματος θα μεγαλώσει και η συνθήκη συντονισμού, $\lim_{\omega \rightarrow \omega_0} |\omega - \omega_0| = 0$, θα καταρρεύσει. Απεναντίας, ένα πάρα πολύ μικρό βήμα σάρωσης, παρότι εξασφαλίζει την βέλτιστη προσέγγιση της ιδιοσυχνότητας του

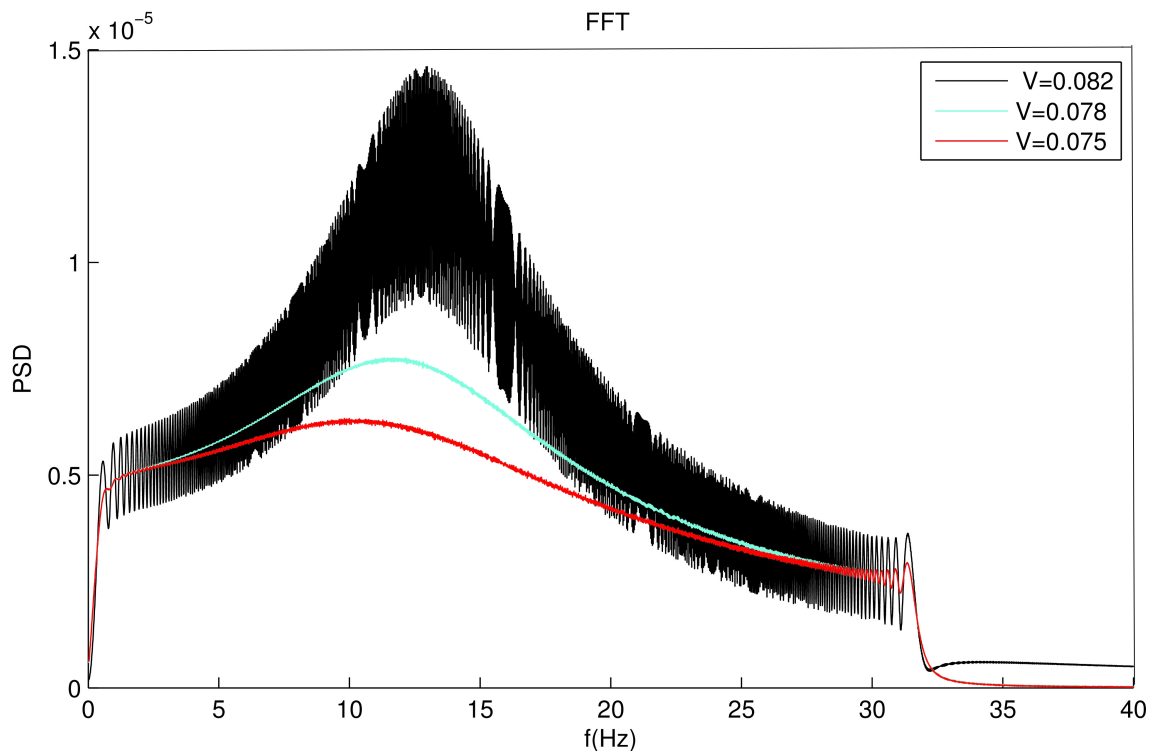
συστήματος κοστίζει σε χρόνο και υπολογιστική μνήμη.

Στην συνέχεια εξετάζεται η επίδραση του αρμονικού σήματος διέγερσης στο δυναμικό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου για μειούμενες τιμές της παραμέτρου V , απομακρυνόμενοι δηλαδή από το σημείο της διακλάδωσης Hopf και επί της στατικής κατάστασης ευσταθούς εστίας. Επιλέγουμε $A_0 = 5 \cdot 10^{-4}$, ρυθμό σάρωσης $S = 1$ και τέσσερις διαφορετικές τιμές του μεταβαλλόμενου δυναμικού V . Για $V_1 = 0.084$ Volts, $V_2 = 0.082$ Volts, $V_3 = 0.078$ Volts και $V_4 = 0.075$ Volts παίρνουμε τα ακόλουθα διαγράμματα συντονισμού, σχήμα (2.28)



Σχήμα 2.28: (α) Συντονισμός $U - t$ για V_1 .(β) Συντονισμός $U - t$ για V_2 .(γ) Συντονισμός $U - t$ για V_3 .(δ) Συντονισμός $U - t$ για V_4 .

Παρατηρείται πως όσο απομακρυνόμαστε από το σημείο της διακλάδωσης Hopf το πλάτος του συντονισμού μειώνεται ενώ ταυτόχρονα ο ίδιος εμφανίζεται νωρίτερα στον χρόνο για ίδιο ρυθμό σάρωσης συχνοτήτων. Αυτό είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι όπως παρατηρήθηκε και στο απλό μοντέλο, κατά τη μετακίνηση προς μικρότερες τιμές του V η ιδιοσυχνότητα της αποσβαινόμενης ταλάντωσης μικραίνει μαζί με το πλάτος της. Αυτό σημαίνει πως αν επέλθει συντονισμός, αυτός θα εμφανιστεί σε μικρότερες συχνότητες (ο ρυθμός σάρωσης των συχνοτήτων παραμένει ο ίδιος και για τις τέσσερις περιπτώσεις). Επιπλέον, το πλάτος του συντονισμού θα είναι μικρότερο εφόσον αυξάνει ο παράγοντας της απόσβεσης όσο απομακρυνόμαστε από την Hopf. Ακολουθεί το διάγραμμα φασματικής πυκνότητας ισχύος στο οποίο συγκεντρώνονται τα παραπάνω συμπεράσματα, σχήμα (2.29)



Σχήμα 2.29: Διάγραμμα πυκνότητας εντασης ισχύος εμφανιζόμενων συντονισμών για μειούμενες τιμές της παραμέτρου διακλάδωσης V .

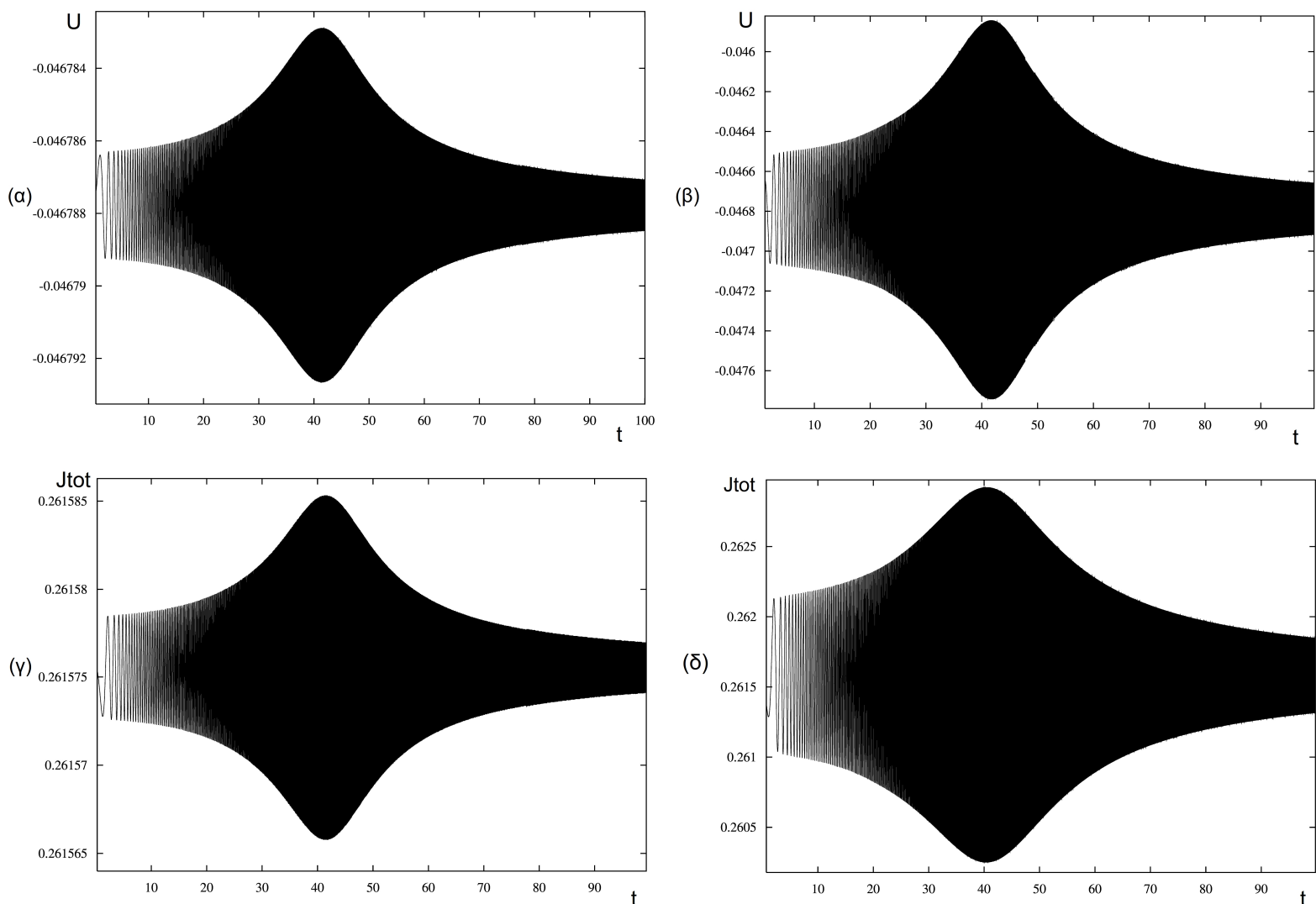
Ωστόσο, το πλάτος του συντονισμού, ακόμη και στις πιο κοντινές στην Hopf τιμές του V παρέμενε χαμηλό. Για τον λόγο αυτό επιχειρήθηκε η εισαγωγή του

ίδιου ταλαντωτικού όρου στην εξ.(2.65) η οποία πλέον παίρνει τη μορφή,

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{2D_1(C_{1b} + A_0 \sin \omega t - C_1)}{\delta^2} - 2\left(\frac{C_1}{(1+2A)C_1 + 8AC_2}\right) + 2\frac{I_2}{N_{el}F\delta} \quad (2.69)$$

και το σύστημα εμφανίζει μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά την οποία εξετάζουμε στην συνέχεια.

Μέχρι στιγμής, η μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος γινόταν χωρίς να κάνουμε αναφορά στο μέτρο της τιμής των ιδιοτιμών του συστήματος. Αρκούσε η πληροφορία πως εντός της περιοχής της ευσταθούς εστίας εμφανίζονται δύο πραγματικές ιδιοτιμές με αρνητικό πρόσημο και δύο συζυγείς μιγαδικές με αρνητικό πραγματικό μέρος. Ωστόσο, από ο,τι φαίνεται το μέτρο τους, σε συνδυασμό με την επιλογή της δυναμικής μεταβλητής που δέχεται την διαταραχή επηρεάζει το πλάτος των εμφανιζόμενων συντονισμών. Σε όλο λοιπόν την περιοχή της ευσταθούς κατάστασης στην οποία το ηλεκτροχημικό σύστημα καταλήγει μέσω φθίνουσων ευσταθών εστιών η διαφορά της μεγαλύτερης από τη μικρότερη εμφανιζόμενη ιδιοτιμή είναι της τάξης του 10^6 . Παρατήρηση που ξεπερνάει την προφανή διαπίστωση πως το πρόβλημα είναι stiff όπως ένα τέτοιο ορίζεται ως ο λόγος της μεγαλύτερης προς τη μικρότερη πραγματική ιδιοτιμή του συστήματος. Από μία διαισθητική παραίνεση μεταφέραμε τον παράγοντα της αρμονικής διαταραχής από την εξ.(2.64) στην εξ.(2.65) όπως αναφέραμε παραπάνω. Επιλέγουμε μία τιμή $V_0 = 0.084$ Volts πολύ κοντά στην διακλάδωση Hopf και εφαρμόζουμε μία πολύ μικρή διαταραχή πλάτους $A_0 = 10^{-6}$ και ρυθμού σάρωσης συχνοτήτων $S=1$. Η επιλογή του πλάτους είναι τέτοια ώστε το σύστημα να μην εισχωρεί εντός της περιοχής που ορίζεται μετά την διακλάδωση Hopf προκειμένου να μην συγχέονται οι αυτόνομες ταλαντώσεις με τον αναμενόμενο συντονισμό. Πλέον, η παράμετρος, το μέγεθος της οποίας ταλαντώνεται, δεν είναι η V αλλά η συγκέντρωση των ιόντων στον κύριο όγκο του διαλύματος. (Τεχνικά κάτι τέτοιο θα μπορούσε να επιτευχθεί με ένα μηχανισμό ο οποίος περιοδικά θα απελευθερώνει και θα συλλέγει συγκεκριμένο όγκο διαλύματος που θα περιέχει ιόντα σιδήρου και υδρογόνου.) Για τον λόγο αυτό, το σύστημα δεν θα εισέρχεται πλέον εντός της περιοχής της Hopf για τις ίδιες τιμές που εισερχόταν όταν η διαταραχή αθροιζόταν στην παράμετρο V . Ουσιαστικά, η παράμετρος διακλάδωσης έχει αλλάξει και είναι πλέον η C_{1b} . Παρόλαυτα, όπως βλέπουμε και από το σχήμα 2.30 το πλάτος του συντονισμού εξακολουθεί να παραμένει χαμηλό για τους συγκρινόμενους συντονισμούς για τις τιμές των J_{tot} και U .



Σχήμα 2.30: (α) Συντονισμός $U - t$ για εφαρμογή $V_0 = 0.084$ Volts στο δυναμικό του ηλεκτροδίου. (β) Συντονισμός $U - t$ για $V_0 = 0.084$ Volts στην συγκέντρωση. (γ) Συντονισμός $J_{tot} - t$ για $V_0 = 0.084$ Volts στο δυναμικό του ηλεκτροδίου. (δ) Συντονισμός $J_{tot} - t$ για $V_0 = 0.084$ Volts στην συγκέντρωση.

Από ότι φαίνεται, η επίδραση της πολύ μεγαλύτερης-κατά απόλυτη τιμή-πραγματικής ιδιοτιμής που εμφανίζεται σε σχέση με το πραγματικό μέρος των συζυγών μιγαδικών ευθύνεται για τον “καθήλωση” του συντονισμού. Για τον λόγο αυτό επιχειρήθηκε η μελέτη ενός γενικού μοντέλου το οποίο εμφανίζει τρεις ιδιοτιμές, δύο συζυγείς μιγαδικές με αρνητικό πραγματικό μέρος και μία αρνητική πραγματική και στο οποίο ελέγχουμε την συσχέτιση ανάμεσα στο

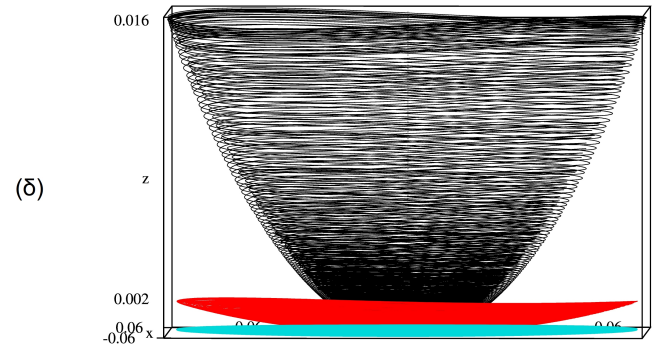
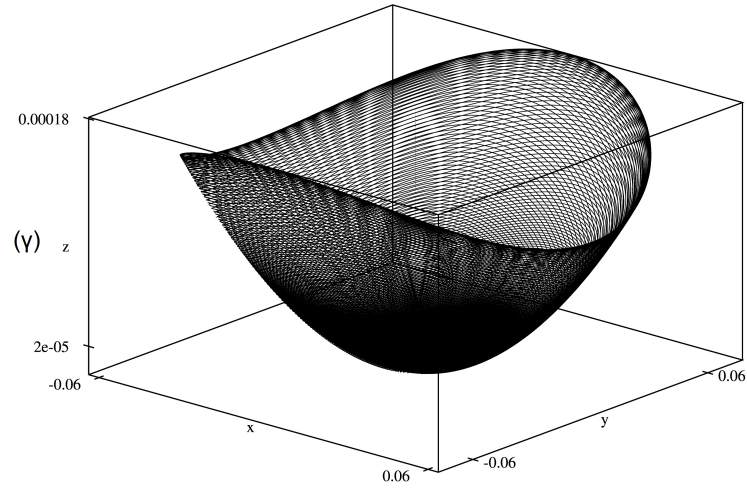
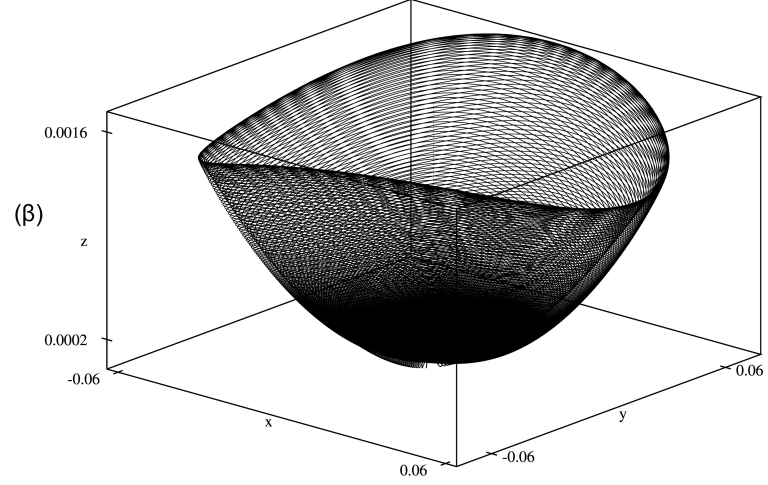
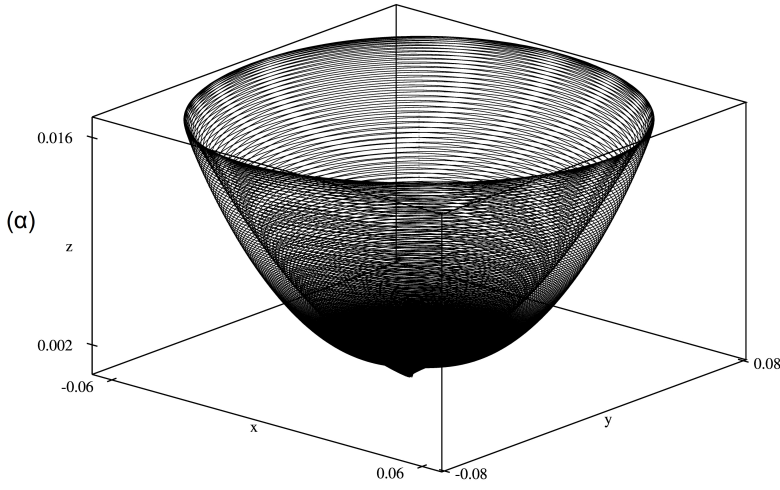
μέτρο του πραγματικού μέρους των ιδιοτιμών μέσω της μεταβολής μίας παραμέτρου. Το μοντέλο αυτό προήλθε από την αναγωγή στο πεδίο των κανονικών μορφών (*normal forms*). Σύμφωνα με τα παραπάνω, το σύστημα των εξισώσεων των κανονικών μορφών λαμβάνει την ακόλουθη μορφή (2.70-2.72),

$$\dot{x} = \mu_1 x - \omega y + \alpha xy - \beta yz \quad (2.70)$$

$$\dot{y} = \mu_1 y + \omega x + \alpha yz + \beta xz \quad (2.71)$$

$$\dot{z} = \mu_2 z + z^2 + \gamma(x^2 + y^2) \quad (2.72)$$

Επιλέγουμε τιμές παραμέτρων $\alpha=3$, $\gamma=3$, $\beta=2$, $\omega=5$. Ακόμη, επιλέγουμε $\mu_1 = -1$ και την παράμετρο μ_2 τη μεταβάλλουμε από την τιμή -1 έως -100 . Στο σχήμα (2.31) παρατηρούμε την εξάρτηση του συντονισμού από την αλλαγή της παραμέτρου μ_2 σε σχέση με την σταθερή $\mu_1 = -1$ και για αρμονική διαταραχή πλάτους $A_0 = 0.1$ και μεταβλητής συχνότητας $\Omega = 0.01t$. Γίνεται σαφές πως η επίδραση της ιδιοτιμής μ_2 επί του συντονισμού είναι καθοριστική για το μέγεθος της εκδήλωσής του. Όσο μικραίνει η αρνητική πραγματική ιδιοτιμή σε σχέση με το αρνητικό πραγματικό μέρος των συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών (όσο αυξάνει δηλαδή η επίδραση της γρήγορης πολλαπλότητας επί της αργής), μικραίνει και το πλάτος του εμφανιζόμενου συντονισμού. Συγκεκριμένα, όταν υποδεκαπλασιάζεται το μέτρο της παραμέτρου μ_2 , υποδεκαπλασιάζεται και το μέτρο του πλάτους του εμφανιζόμενου συντονισμού. Επομένως, η συσχέτιση ανάμεσα στον παράγοντα της απόσβεσης και την επίδραση αυτού επί του εμφανιζόμενου συντονισμού είναι βάσιμη. Προκειμένου να γίνει αισθητή σε πειραματικές συνθήκες η παρουσία ή η απουσία αυτής της επίδρασης, ώστε να εξυπηρετούνται συγκεκριμένες απαιτήσεις από το ηλεκτροχημικό σύστημα (ο συντονισμός δηλαδή για διαφορετικά εύρη συχνοτήτων), θα πρέπει να αλλάξουν εγγενείς συνθήκες που το χαρακτηρίζουν όπως η συγκέντρωση του διαλύματος ή κάποιες από τις τιμές προσδιορισμού του που παρουσιάζονται στον πίνακα του σχήματος (2.19).



Σχήμα 2.31: (α) Συντονισμός στον χώρο των φάσεων για $\mu_2 = -1$. (β) Συντονισμός στον χώρο των φάσεων για $\mu_2 = -10$. (γ) Συντονισμός στον χώρο των φάσεων για $\mu_2 = -100$. (δ) Συντονισμός στον χώρο των φάσεων για μειούμενες τιμές της μ_2

Κεφάλαιο 3

Ηλεκτροχημικός συντονισμός σε γαλβανοστατικές συνθήκες

Μέχρι στιγμής εξετάστηκε η λειτουργία της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας κάτω από ποτενσιοστατικές συνθήκες. Η αριθμητική ολοκλήρωση των θεωρητικά προβλεπόμενων δυναμικών εξισώσεων που διέπουν την λειτουργία του ηλεκτροχημικού συστήματος επιβεβαίωσε την πειραματική εμφάνιση συντονισμού (ηλεκτροχημικός συντονισμός). Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται η συμπεριφορά της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας κάτω από γαλβανοστατικές συνθήκες [15]. Η εμφάνιση ηλεκτρικού συντονισμού στοιχειοθετείται θεωρητικά μέσω αναλυτικών σχέσεων και επιβεβαιώνεται αριθμητικά στο πεδίο του χρόνου και της συχνότητας και παρατηρείται πειραματικά.

3.1 Συνθήκες συντονισμού

Υπό γαλβανοστατικές συνθήκες, το ρεύμα i που ρέει στο ηλεκτροχημικό κελί (εφαρμοζόμενο ρεύμα) είναι η μεταβλητή παράμετρος και η πτώση τάσης u είναι το παρατηρούμενο μέγεθος. Στην περίπτωση που έχουμε ένα είδος αντιδρώντων, οι εξισώσεις διατήρησης φορτίου και μάζας μπορούν να γραφτούν ως εξής,

$$\dot{i} = f(u, c; i) = \frac{i - i_F(u, c)}{C_{dl}} \quad (3.1)$$

$$\dot{c} = g(u, c) \quad (3.2)$$

όπου $i_F(u, c)$ είναι το φαρανταϊκό ρεύμα και C_{dl} η χωρητικότητα της διεπιφάνειας. Εάν, για δεδομένη τιμή του ρεύματος i το σύστημα βρίσκεται σε υπερ-

βολική στατική κατάσταση, υπάρχει υπερβολικό σημείο (\bar{u}, \bar{c}) τέτοιο ώστε η γραμμικοποιημένη μορφή των εξισώσεων (3.1) και (3.2) να γράφεται,

$$\delta \dot{u} = \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{\bar{u}, \bar{c}} \delta u + \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\bar{u}, \bar{c}} \delta c + \left. \frac{\partial f}{\partial i} \right|_{\bar{u}, \bar{c}} \delta i \quad (3.3)$$

$$\delta \dot{c} = \left. \frac{\partial g}{\partial u} \right|_{\bar{u}, \bar{c}} \delta u + \left. \frac{\partial g}{\partial c} \right|_{\bar{u}, \bar{c}} \delta c \quad (3.4)$$

Λαμβάνοντας τον μετασχηματισμό Laplace $\mathcal{L}(\cdot)$ των εξισώσεων (3.3) και (3.4) παίρνουμε,

$$Z_{el}(s) = \frac{\mathcal{L}(\delta u)}{\mathcal{L}(\delta i)} = \frac{(s - \gamma)\partial f/\partial i}{s^2 - s \cdot \text{tr}J + \det J} \quad (3.5)$$

όπου Z_{el} είναι η εμπέδηση του ηλεκτροδίου, $\gamma = \partial g/\partial c < 0$ (αφού το σύστημα βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση), $\partial f/\partial i = 1/C_{dl}$ (εφόσον το σύστημα είναι σε γαλβανοστατική λειτουργία), $\text{tr}J$ και $\det J$ είναι το ίχνος και η ορίζουσα του δισδιάστατου J και s η μιγαδική συχνότητα που προκύπτει από τον μετασχηματισμό Laplace. Θέτοντας $s = j\omega$, η εμπέδηση του ηλεκτροδίου στο πεδίο της συχνότητας ορίζεται ως,

$$Z_{el}(s) = \frac{1}{C_{dl}} \cdot \frac{j\omega - \gamma}{-\omega^2 - j\omega \text{tr}J + \det J} \quad (3.6)$$

Εάν η υπερβολική στατική κατάσταση για το δεδομένο i είναι μια ευσταθής εστία, τότε $\text{tr}J=2\alpha$ και $\det J = a^2 + \omega_0^2$ όπου $a < 0$ και $\omega_0 > 0$ είναι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος των μιγαδικών ιδιοτιμών του J . Οι παράμετροι της απόσβεσης, a και της ιδιοσυχνότητας ω_0 εκφράζονται μέσω των ηλεκτροχημικών συχνοτήτων ως,

$$\alpha = -\frac{1}{2C_{dl}R_{ct}} + \frac{\gamma}{2} \quad (3.7)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{C_{dl}} \left(\beta - \frac{\gamma}{R_{ct}} \right) - a^2} \quad (3.8)$$

όπου $R_{ct} = \left(\frac{\partial i_F}{\partial u} \right)^{-1}$ είναι η αντίσταση που συναντά το ρεύμα μεταφοράς και $\beta = \frac{\partial i_F}{\partial c} \frac{\partial g}{\partial u}$. Το μέτρο της εμπέδησης $|Z_{el}(\omega)|$ δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση,

$$|Z_{el}(\omega)|^2 = \frac{1}{C_{dl}^2} \cdot \frac{\gamma^2 + \omega^2}{(a^2 + \omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4a^2\omega^2} \quad (3.9)$$

Προκειμένου να βρεθεί ένα (θετικό) μέγιστο του μέτρου της εμπέδησης $|Z_{el}(\omega)|$, πρέπει να επιλυθεί η εξίσωση $\partial|Z_{el}(\omega)|/\partial\omega = 0$ Αυτό μας οδηγεί στην

$$-(\omega^2 + \gamma^2)^2 + [(\gamma^2 + a^2 + \omega_0^2)^2 - 4a^2\gamma^2] = 0 \quad (3.10)$$

η οποία εμφανίζει μέγιστο στην εμπέδηση $|Z_{el}(\omega)|$ (αντίστοιχα ελάχιστο στην σύνθετη αγωγιμότητα) για ω_r ,

$$\omega_r = \sqrt{\sqrt{\gamma^4 + [(a^2 + \omega_0^2)^2 + 2\gamma^2(a^2 + \omega_0^2) - 4a^2\gamma^2]} - \gamma^2} \quad (3.11)$$

Προφανώς, $\omega_r = \omega_0$ όταν $a = 0$, όπως αναμένεται. Η τιμή της ω_r είναι πραγματική και θετική εάν οι δύο υπόρριζες ποσότητες είναι πραγματικές και θετικές. Το τμήμα

$\gamma^4 + [(a^2 + \omega_0^2)^2 + 2\gamma^2(a^2 + \omega_0^2)] = [(\gamma + a)^2 + \omega_0^2][(\gamma - a)^2 + \omega_0^2]$ της δεύτερης υπόρριζης ποσότητας είναι πάντα θετικό. Ολόκληρη η δεύτερη υπόρριζη ποσότητα είναι θετική εάν,

$$(a^2 + \omega_0^2)^2 + 2\gamma^2(a^2 + \omega_0^2) - 4a^2\gamma^2 = \omega_0^4 + 2(\gamma^2 + a^2)\omega_0^2 + (a^4 - 2\gamma^2a^2) \quad (3.12)$$

είναι επίσης θετική. Οι ρίζες του πολυωνύμου είναι,

$$\rho_{1,2} = -(\gamma^2 + a^2) \pm \sqrt{\gamma^4 + 4\gamma^2a^2} \quad (3.13)$$

Προφανώς, θετική ρίζα υφίσταται εάν,

$$-(\gamma^2 + a^2) + \sqrt{\gamma^4 + 4\gamma^2a^2} > 0.$$

Διακρίνουμε περιπτώσεις:

- Εάν,

$$\sqrt{2}\gamma < a < 0 \quad (3.14)$$

τότε, για τιμές του a σε αυτό το διάστημα, η εξίσωση (3.12) είναι θετική εάν,

$$\omega_0 > \omega_{\text{crit}} \quad (3.15)$$

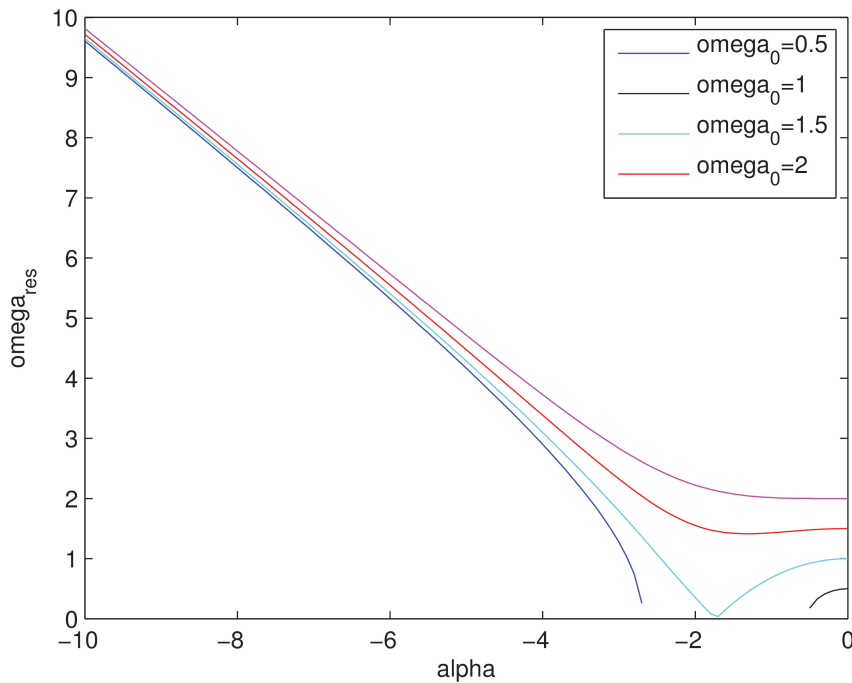
$$\omega_{\text{crit}} = \sqrt{-(\gamma^2 + a^2) + \sqrt{\gamma^4 + 4\gamma^2a^2}} \quad (3.16)$$

- Εάν,

$$a < \sqrt{2}\gamma \quad (3.17)$$

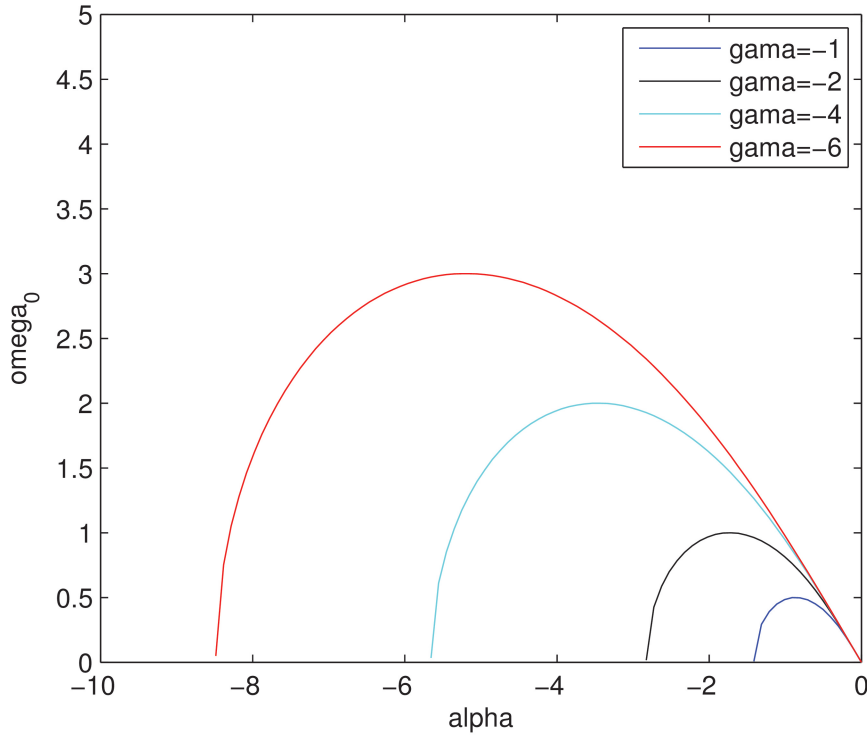
τότε $\rho_{1,2}$ είναι αρνητικές και η εξίσωση (3.12) είναι θετική για κάθε τιμή της ω_0 .

Η εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού ω_{res} από τον παράγοντα απόσβεσης a , για $\gamma = -2$ και διαφορετικές τιμές ιδιοσυχνότητας ω_0 παρουσιάζεται στο σχήμα (3.1),



Σχήμα 3.1: Εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού ω_{res} από το a για διαφορετικές τιμές ιδιοσυχνότητας ω_0 , και $\gamma = -2$.

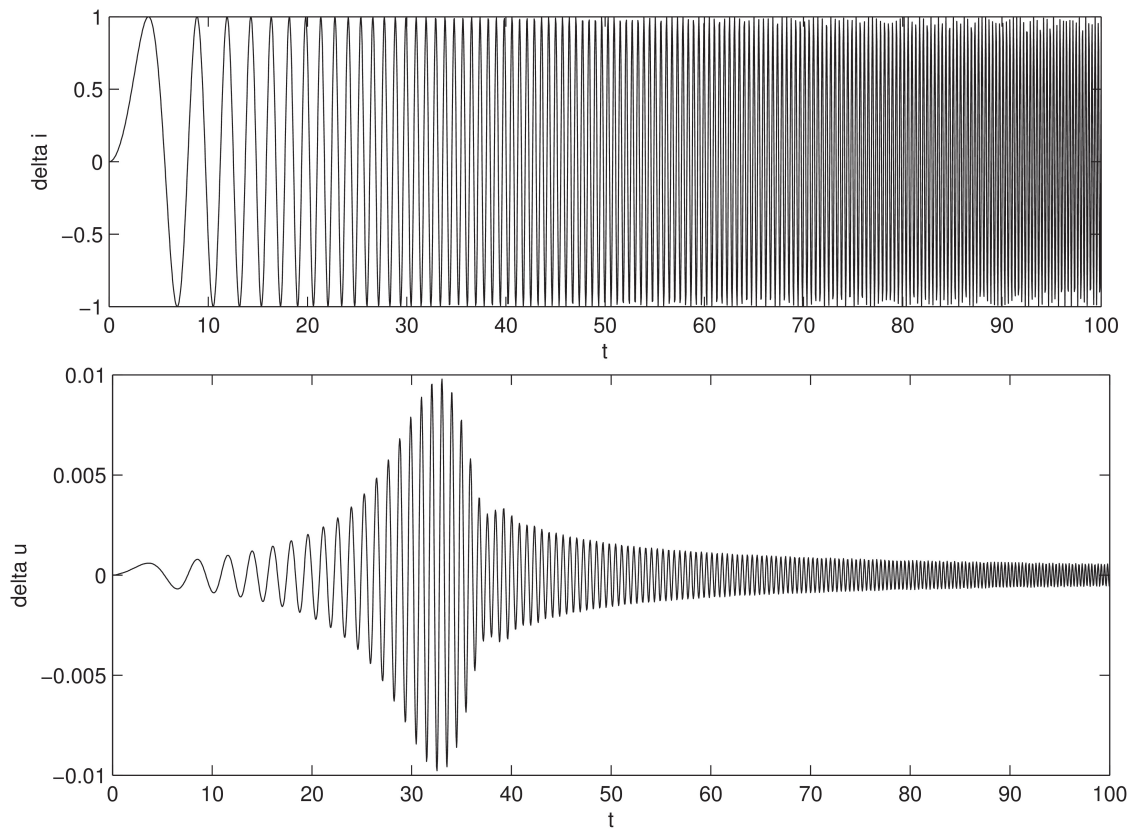
Σύμφωνα με τις θεωρητικές προβλέψεις, για $\omega_0 = 0.5$ και $\sqrt{2}\gamma < a < 0$, υπάρχει μια περιοχή στο διάγραμμα όπου τιμές για την συχνότητα συντονισμού ω_{res} δεν υπάρχουν διότι $\omega_0 < \omega_{\text{crit}}$. Στο σχήμα (3.2) διακρίνονται οι ζώνες συντονισμού και μη συντονισμού για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου γ . Τα σημεία που ορίζουν οι καμπύλες αντιπροσωπεύουν τις κρίσιμες τιμές ω_{crit} για τις οποίες εμφανίζεται ή δεν εμφανίζεται συντονισμός.



Σχήμα 3.2: Περιοχές συντονισμού πάνω από τις καμπύλες / Περιοχές μη-συντονισμού κάτω από τις καμπύλες για διαφορετικές τιμές του γ .

Συνεπώς, για $a < \sqrt{2}\gamma$ αναμένεται συντονισμός για κάθε τιμή του ω_0 ενώ για $\sqrt{2}\gamma < a < 0$ συντονισμός αναμένεται μόνο για $\omega_0 > \omega_{\text{crit}}$. Έτσι λοιπόν η περιοχή κάτω από τις καμπύλες αντιστοιχεί σε ζεύγη τιμών των ω_0 και a για τα οποία δεν εμφανίζεται συντονισμός ενώ η περιοχή πάνω από τις καμπύλες αντιστοιχεί σε ζεύγη τιμών ω_0 και a για τα οποία εμφανίζεται συντονισμός.

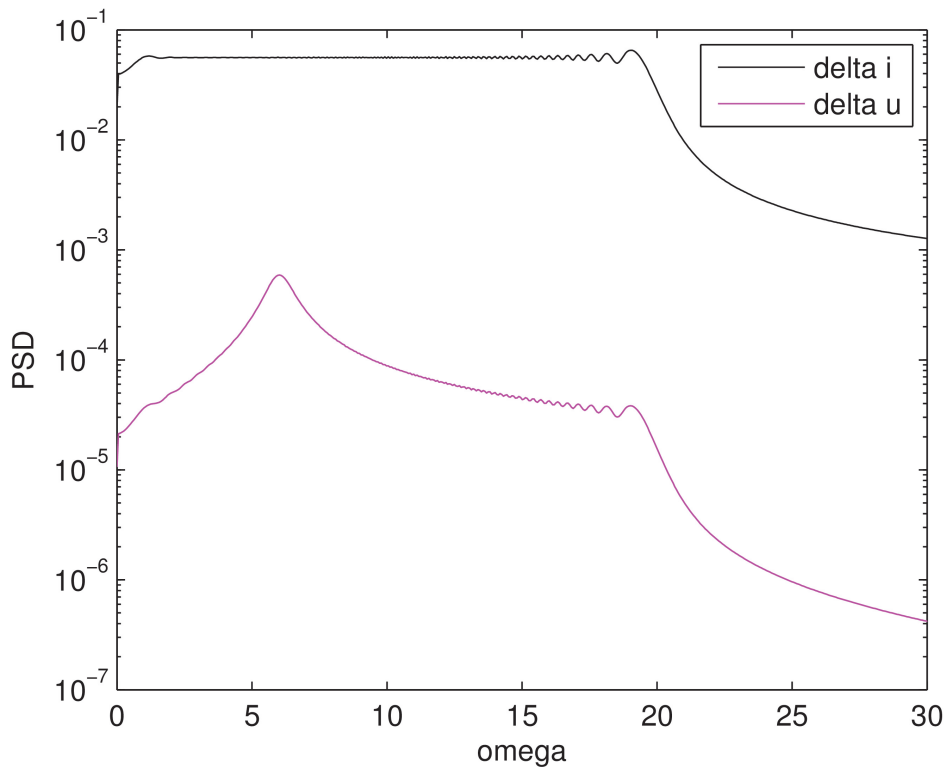
Στο σχήμα (3.3) δίνεται ένα παράδειγμα μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου δu κάτω από την επίδραση αρμονικής διαταραχής δi για συνεχώς αυξανόμενες συχνότητες για $\omega_0 = 6$, $a = -0.5$ και $\gamma = -2$. Εδώ, εφόσον $a > \sqrt{2}\gamma$ θα έχουμε εμφάνιση συντονισμού για $\omega_0 > \omega_{\text{crit}}$.



Σχήμα 3.3: Μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου κάτω από την επίδραση μεταβαλλόμενου αρμονικού σήματος για $\omega_0 = 6$, $a = -0.5$ και $\gamma = -2$.

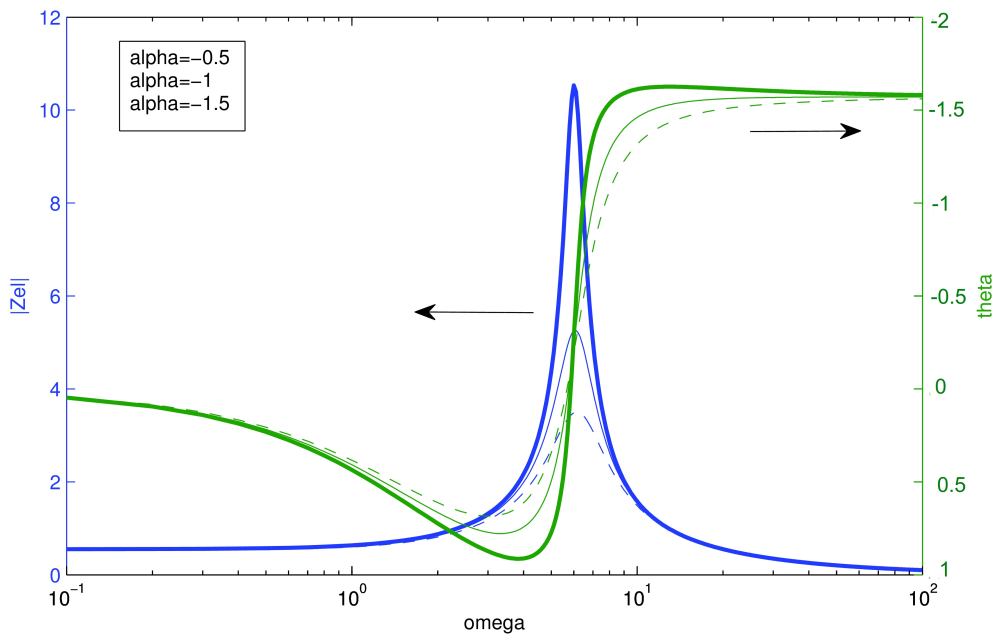
Όπως αναμενόταν, ο συντονισμός του δu εμφανίζεται ως μία απότομη αύξηση του πλάτους του δυναμικού του ηλεκτροδίου σε μια συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων του σήματος διαταραχής, πολύ κοντά στο ω_0 .

Στο διάγραμμα πυκνότητας φάσματος ισχύος του δυναμικού και του ρεύματος (σχήμα 3.4) η διαταραχή δi εμφανίζει ένα σταθερό πλάτος ισχύος όσον αφορά στην κυρίαρχη συχνότητά της (δηλαδή περιέχει όλες τις συχνότητες από τα 0 έως τα 20 rads). Αντιθέτως, το πλάτος τους φάσματος του δu εμφανίζει μέγιστο στην $\omega = \omega_r$ λόγω συντονισμού.



Σχήμα 3.4: Φάσμα πυκνότητας ισχύος των δu και δi για $\omega_0 = 6$, $a = -0.5$ και $\gamma = -2$.

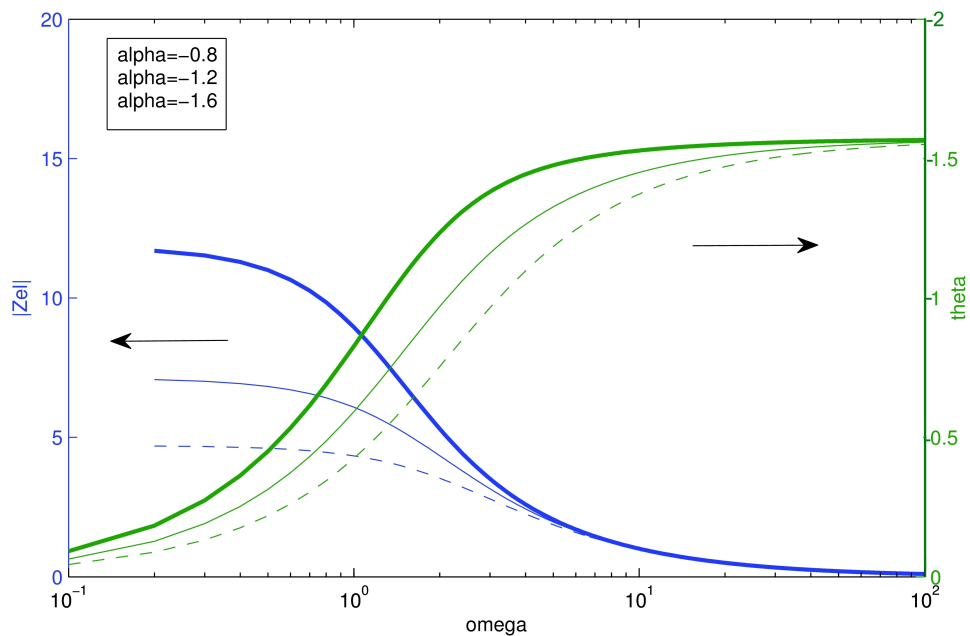
Στο σχήμα (3.5) παρουσιάζονται το μέτρο και η φάση της εμπέδησης του ηλεκτροδίου για $\omega_0 = 6$, $\gamma = -2$ και διαφορετικές τιμές του a ,



Σχήμα 3.5: Μέτρο και φάση της εμπέδησης του ηλεκτροδίου για $\omega_0 = 6$ και διαφορετικές τιμές του a και γ .

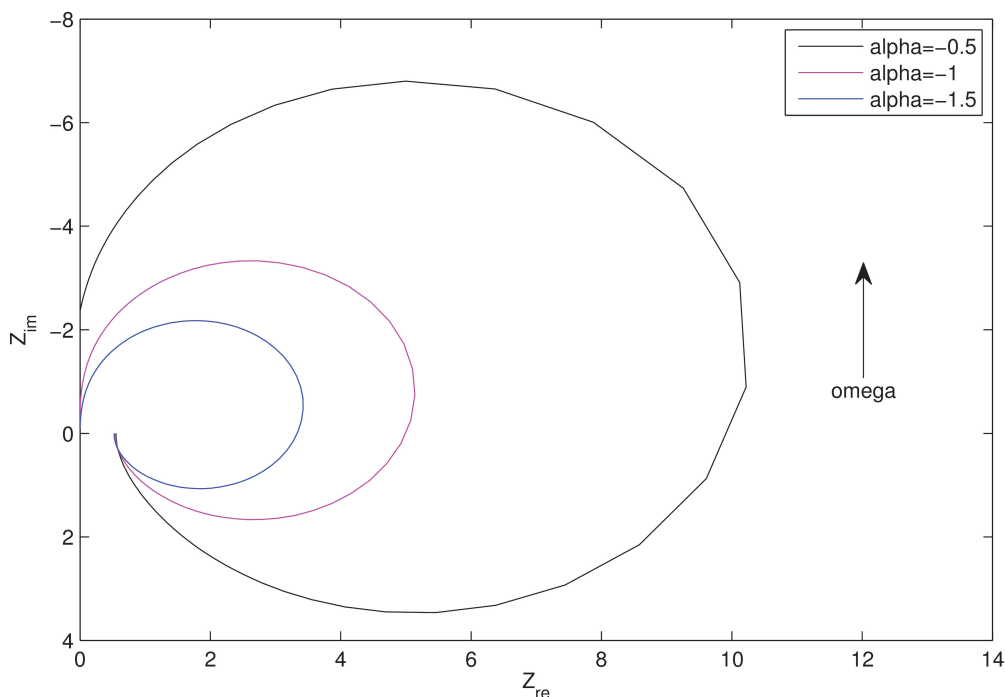
Σε αυτήν την περίπτωση, $\sqrt{2}\gamma < a < 0$, οπότε παρατηρείται μεγιστοποίηση του πλάτους της εμπέδησης εφόσον ισχύει η συνθήκη $\omega_0 > \omega_{\text{crit}}$. Όσο ωστόσο μειώνεται η τιμή του a , τείνοντας προς αρνητικότερες τιμές (δηλαδή αυξάνεται ο παράγοντας της απόσβεσης), το μέγιστο πλάτος της εμπέδησης μειώνεται. Ταυτόχρονα, η φάση είναι $-\pi/2$ για μεγάλες συχνότητες και αλλάζει πρόσημο στην συχνότητα εμφάνισης συντονισμού, πλησιάζοντας το μηδέν όσο η συχνότητα τείνει στο μηδέν.

Για την περίπτωση του σχήματος (3.6) όπου η ιδιοσυχνότητα του συστήματος είναι $\omega_0 = 0.5$, δηλαδή $\omega_0 < \omega_{\text{crit}}$



Σχήμα 3.6: Μέτρο και φάση της εμπέδησης του ηλεκτροδίου για $\omega_0 = 0.5$ και διαφορετικές τιμές του a και γ .

δεν αναμένεται συντονισμός. Πράγματι, όπως παρατηρείται, το μέτρο της εμπέδησης του ηλεκτροδίου μειώνεται καθώς μειώνεται η συχνότητα. Ταυτόχρονα, η φάση είναι αρνητική για όλο το εύρος των συχνοτήτων. Τέλος, παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist της εμπέδησης (πραγματικό και φανταστικό μέρος της) για τις αντίστοιχες τιμές των μεγεθών που απεικονίζονται στο σχήμα (3.5).

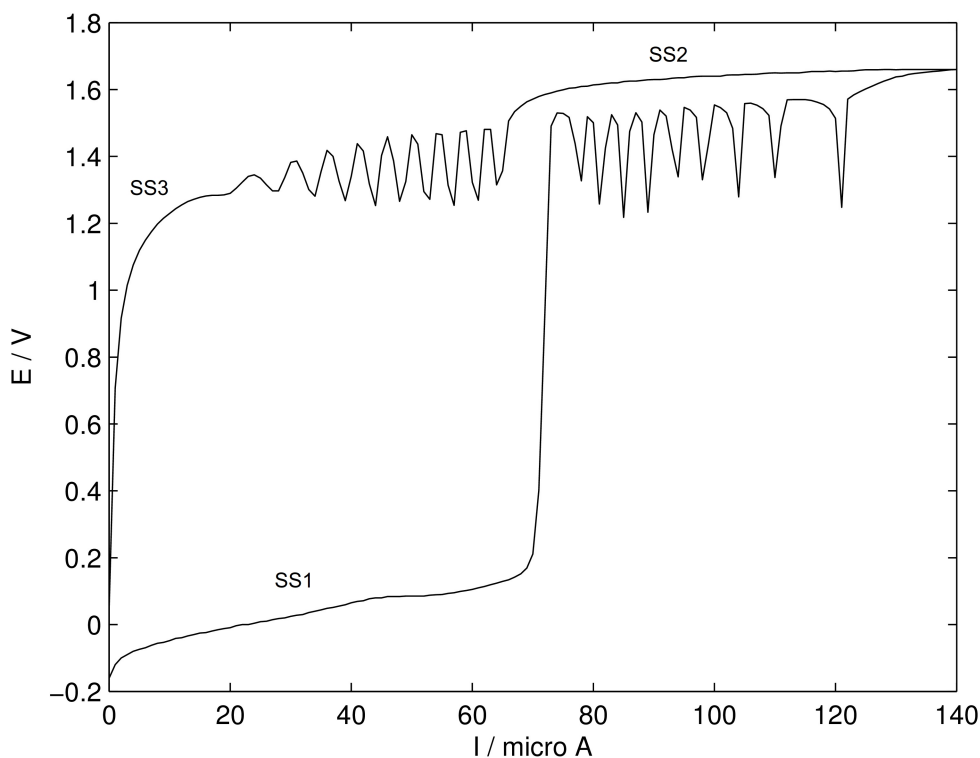


Σχήμα 3.7: Διάγραμμα Nyquist για $\omega_0 = 6$, $\gamma = -2$ και διαφορετικές τιμές του a .

3.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί αποτελούμενο από τρία ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελούνταν από έναν δίσκο νικελίου διαμέτρου 1 mm που προέκυψε από τον εγκυβωτισμό ενός καλωδίου νικελίου (99.98%, Alfa Aesar) σε ακρυλική ρητίνη. Το ηλεκτρόδιο καθόδου ήταν κατασκευασμένο από ράβδο άνθρακα. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο τύπου Ag|AgCl|KCl(sat.). Τα δυναμικά που καταγράφονται στο πείραμα μετρώνται σε σχέση με το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς. Πριν από κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος) λειάνεται, στιλβώνεται και καθαρίζεται με απιονισμένο νερό. Το διάλυμα του κελιού αποτελούνταν από H_2SO_4 (analytic reagent grade, Fisher Chemical) σε απιονισμένο νερό. Οι γαλβανοστατικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια ενός EG&G 263A ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη. Οι μετρήσεις της εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια ενός αναλύτη συχνοτήτων Solatron 1260. Οι μετρήσεις αποθηκεύονταν σε υπολογιστή με την βοήθεια του πακέτου ZPLOT / ZVIEW (Scribner Associates Inc.), ή σε έναν παλμογράφο Yokogawa DL708E για περαιτέρω ανάλυση.

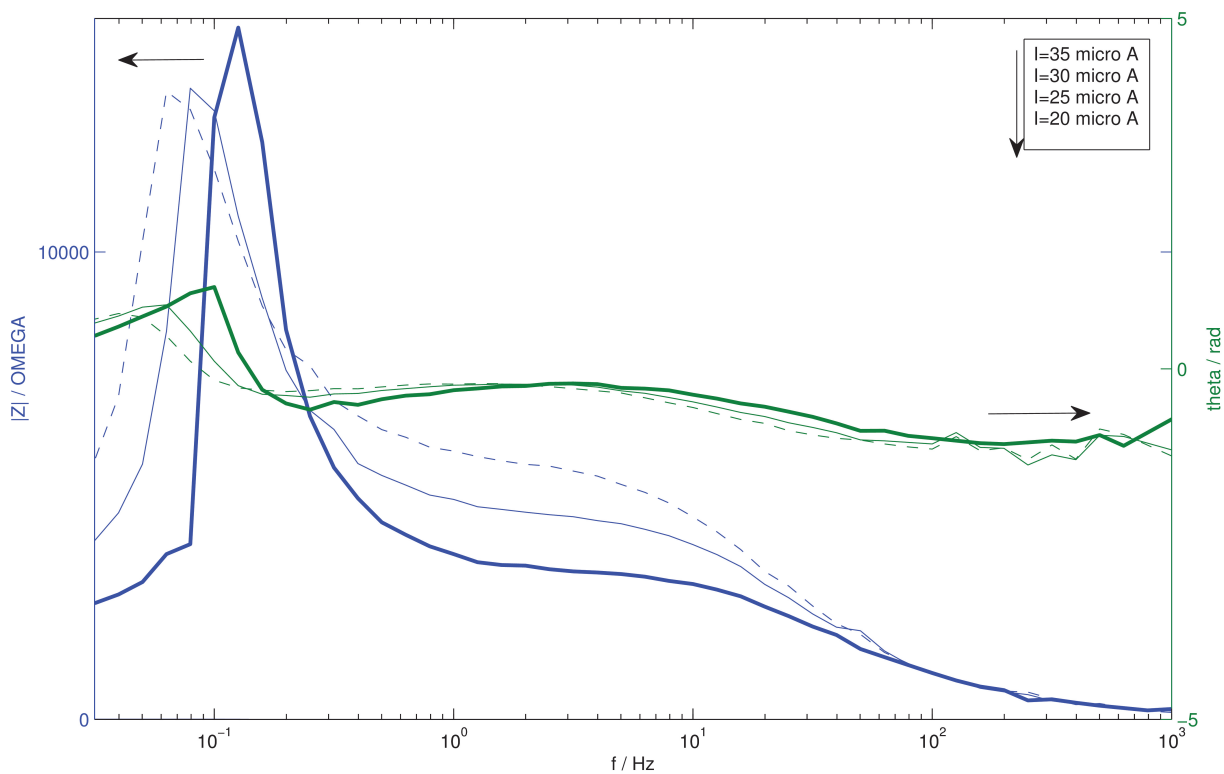
Η πειραματική επαλήθευση των παραπάνω θεωρητικών προβλέψεων πραγματοποιείται εξετάζοντας την συμπεριφορά ενός ηλεκτροχημικού συστήματος στο οποίο εμφανίζεται γαλβανοστατικά μια ευσταθής εστία. Προκειμένου να εντοπιστεί μια ευσταθής εστία κάτω από γαλβανοστατικές συνθήκες αρκεί να βρεθεί μία διακλάδωση Hopf όπου μία ευσταθής εστία χάνει την ευστάθειά της και αρχίζουν να εμφανίζονται σταθερού πλάτους, αυτόνομες ταλαντώσεις. Ένα ηλεκτροχημικό σύστημα το οποίο εμφανίζει τέτοια συμπεριφορά είναι αυτό που προκύπτει από την ηλεκτροδιάλυση νικελίου σε θειϊκό οξύ υπό γαλβανοστατικό έλεγχο. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η γαλβανοδυναμική καμπύλη (πρόκειται ουσιαστικά για quasi steady-state) του Ni | 1 M H₂SO₄ για ρυθμό σάρωσης 1 μΑ/s.



Σχήμα 3.8: Γαλβανοδυναμική καμπύλη του Ni | 1 M H₂SO₄ για ρυθμό σάρωσης 1 μΑ/s.

Η καμπύλη εκτείνεται μόνο μέχρι την ανοδική περιοχή για εφαρμοζόμενο ρεύμα από 0 έως 150 μΑ. Όσο το ρεύμα σαρώνεται προς τις ανοδικές περιοχές, μία ευσταθής κατάσταση αρχίζει να παρατηρείται (ss1). Στο τέλος αυτής της ευσταθούς κατάστασης, κοντά στα 70 μΑ, το δυναμικό του ηλεκτροδίου

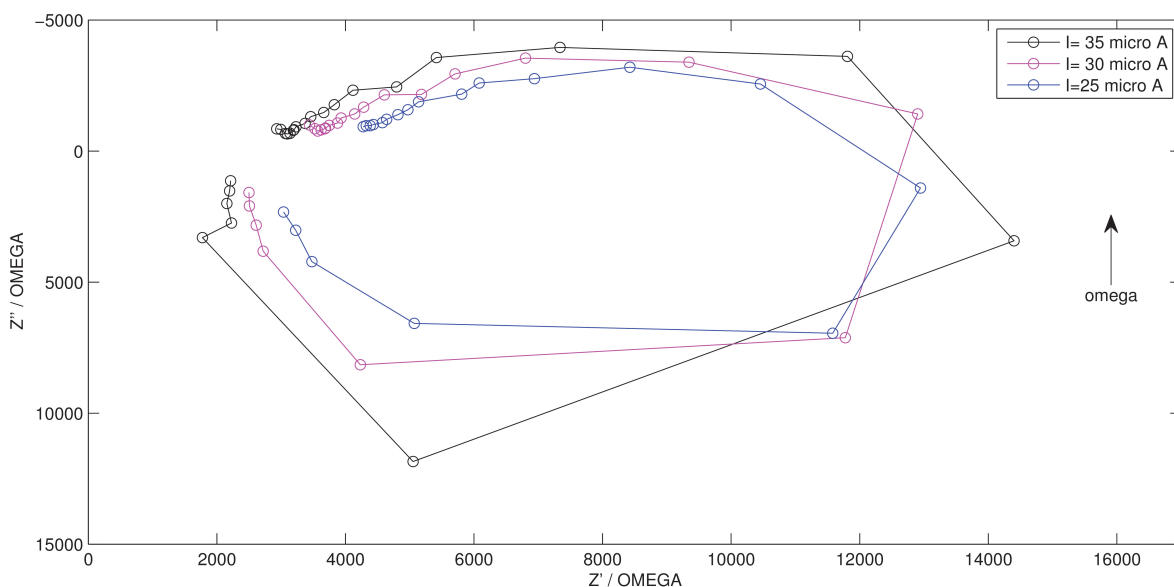
μεταβαίνει απότομα λόγω μια διακλάδωσης saddle-node από τα -0.16 στα 0.15 Volts και αρχίζει να ταλαντώνεται περιοδικά. Σε αυτή την περιοχή, το δυναμικό ταλαντώνεται από τα 1.2 έως τα 1.6 Volts. Στα $130 \mu\text{A}$ το σύστημα μεταβαίνει σε μία δεύτερη ευσταθή κατάσταση (ss2) μέχρι την τιμή των $60 \mu\text{A}$. Σε αυτό το σημείο λαμβάνει χώρα μια δεύτερη μετάβαση σε περιοχή ταλαντώσεων. Περαιτέρω μείωση του ρεύματος οδηγεί σε μία τρίτη ευσταθή κατάσταση (ss3) όπου $E \approx 1.25 \text{ V}$. Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από μείωση του πλάτους των ταλαντώσεων το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι μία διακλάδωση Hopf λαμβάνει χώρα στα $I \approx 35 \mu\text{A}$. Επομένως, η στατική αυτή κατάσταση ss3 είναι μια ευσταθής εστία, με ιδιοσυχνότητα ω_0 . Η απόλυτη τιμή του παράγοντα απόσβεσης a αναμένεται να αυξηθεί όταν το I γίνει μικρότερο από $35 \mu\text{A}$. Το μέτρο της εμπέδησης και της φάσης της ss3, για διαφορετικές τιμές του I , παρουσιάζονται στο σχήμα (3.9).



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα Bode του ηλεκτροχημικού συστήματος Ni | 1 M H₂SO₄ για διαφορετικές τιμές του εφαρμοζόμενου ρεύματος I .

Στην σειρά αυτή των πειραμάτων, η συχνότητα των αρμονικών διαταρα-

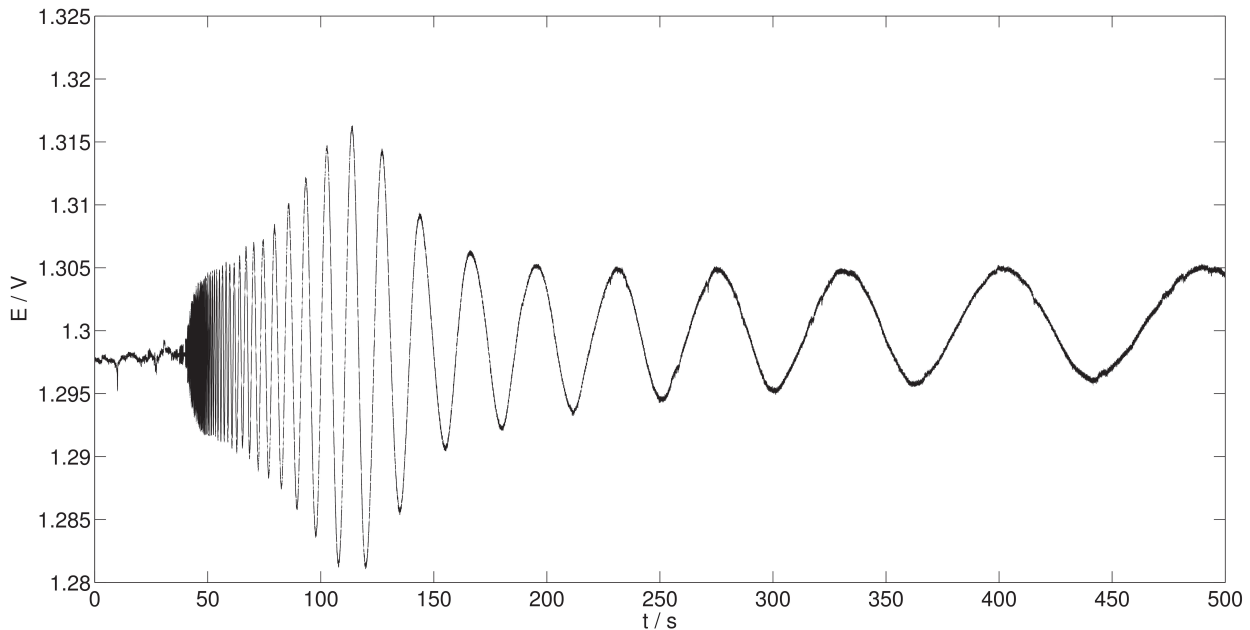
χών μεταβάλλεται από 0.01 έως 150 Hz. Όπως παρατηρείται, για $I = 35 \mu\text{A}$ το μέτρο της εμπέδησης εμφανίζει μέγιστο κοντά στα 15000 Ω , με συχνότητα συντονισμού στα 0.13 Hz. Για μειούμενες τιμές του I η απόσβεση αυξάνει με αποτέλεσμα η τιμή που εμφανίζεται το μέγιστο να μειώνεται. Επιπλέον η συχνότητα συντονισμού μειώνεται επίσης, αγγίζοντας την τιμή των 0.06 Hz όταν $I = 20 \mu\text{A}$. Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται η φάση της εμπέδησης. Η φάση συνάδει με τις θεωρητικές προβλέψεις. Επομένως, για υψηλές τιμές συχνοτήτων, η φάση παίρνει τιμές κοντά στο $-\pi/2$. Εγγύς της συχνότητας συντονισμού η φάση αλλάζει πρόσημο και όσο η συχνότητα μειώνεται η φάση πλησιάζει το μηδέν. Τα αντίστοιχα διαγράμματα Nyquist διακρίνονται στο σχήμα (3.10),



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα Nyquist του ηλεκτροχημικού συστήματος Ni | 1 M H_2SO_4 για διαφορετικές τιμές του εφαρμοζόμενου ρεύματος I .

Οι τιμές της Z που παρουσιάζονται αφορούν συχνότητες που κυμαίνονται από τα 0.01 έως τα 10 Hz. Τα διαγράμματα σε αυτό το εύρος συχνοτήτων αποτελούνται από έναν χωρητικό και έναν επαγωγικό βρόγχο όπως προβλέπεται και θεωρητικά εξαιτίας της αλλαγής στο πρόσημο της φάσης. Η ακτίνα των βρόγχων μεγαλώνει όσο αυξάνεται το ρεύμα I (και μειώνεται ο παράγοντας της απόσβεσης). Η έντονη κορυφή που εμφανίζει το μέτρο της εμπέδησης αλλά και η ποιοτική ομοιότητα ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τις θεωρητικές προβλέψεις αποτελούν μια καλή απόδειξη ότι συντονισμός λαμβάνει χώρα κοντά

στα 0.1 Hz, ανάλογα με την τιμή του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Συντονισμός εμφανίζεται στο πεδίο του χρόνου όπως διακρίνεται στο σχήμα (3.11),



Σχήμα 3.11: Απόκριση της πτώσης τάσης του ηλεκτροδίου σε σχέση με τον χρόνο για $I = 25 \mu\text{A}$ υπό την επίδραση αρμονικής διαταραχής μεταβλητής συχνότητας.

Σε αυτό το παράδειγμα το εφαρμοζόμενο ρεύμα είναι $I = 25 \mu\text{A}$, διαταρασσόμενο από ένα αρμονικό σήμα μεταβαλλόμενης συχνότητας. Διακρίνεται καθαρά μια συντονιστικού τύπου απόκριση, δεδομένου ότι το πλάτος της μεταβολής του δυναμικού παραμένει μικρό για υψηλές και πολύ χαμηλές συχνότητες, ενώ αυξάνει απότομα για συχνότητες κοντά στο 0.1 Hz (για $t \approx 125$ s).

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα για τις περιπτώσεις των δύο μοντέλων ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης (απλό και πλήρες), παρατηρείται ηλεκτροχημικός συντονισμός κάτω από ποτενσιοστατικές συνθήκες. Και στις δύο περιπτώσεις ο συντονισμός εμφανίζεται εγγύς μίας διακλάδωσης Hopf εφόσον η ευσταθής εστία η οποία χαρακτηρίζει την στατική κατάσταση διαταραχτεί από κάποιο “μικρό” (τόσο δηλαδή ώστε να μην εισέλθει το σύστημα στην περιοχή των αυτόνομων ταλαντώσεων εντός της διακλάδωσης Hopf) σήμα. Ταυτόχρονα, στο πλήρες μοντέλο επιχειρήθηκε η προσθήκη της διαταραχής στις δύο από τις τέσσερις μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις χωρίς ωστόσο να επέλθει καμία αλλαγή στο πλάτος του εμφανιζόμενου συντονισμού. Το πλάτος του παρατηρούμενου συντονισμού στο απλό μοντέλο είναι μεγαλύτερο από ότι στο πλήρες. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι το κλάσμα της μεγαλύτερης προς τη μικρότερη πραγματική ιδιοτιμή στο απλό μοντέλο είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο του πλήρους. Η εμφάνιση μιας πολύ μεγάλης πραγματικής ιδιοτιμής σε σχέση με τις υπόλοιπες, εκτός του ότι καθιστά το πρόβλημα στιβαρό (stiff), ταυτόχρονα φαίνεται πως αυξάνει την επίδραση της γρήγορης πολλαπλότητας επί της αργής με αποτέλεσμα να “καθηλώνει” τον εμφανιζόμενο συντονισμό σε χαμηλό πλάτος. Προκειμένου να επαληθευθεί αυτή η υπόθεση εισήχθη ένα ανηγμένο μοντέλο κανονικών μορφών με τρεις ιδιοτιμές, μία αρνητική πραγματική και δύο συζυγείς μιγαδικές με αρνητικό πραγματικό μέρος και υποδεκαπλάσια διαφορά ανάμεσά τους το οποίο διαταράχτηκε με αρμονικό σήμα. Πράγματι, επιβεβαιώθηκε αριθμητικά η επίδραση της γρήγορης πολλαπλότητας επί της αργής όσον αφορά στο πλάτος του εμφανιζόμενου συντονισμού, με την γρήγορη πολλαπλότητα ουσιαστικά να καθορίζει την εξέλιξη του φαινομένου. Σε ένα πιθανό σενάριο εφαρμογών κάτι τέτοιο δύναται να σημαίνει την εκλεκτική συμπεριφορά του ηλεκτροχημικού συστήματος ως ζωνοπερατού φίλτρου σε επιλεγμένα εύρη συχνοτήτων αναλόγως των χαρακτηριστικών μεγεθών που το ορίζουν και αλγεβρικά εκφράζονται μέσω της έντονης διαφοροποίησης ανάμεσα στη μεγαλύτερη και τη μικρότερη ιδιοτιμή που εμφανίζει το σύστημα.

Υπό την επίδραση χαοτικού σήματος, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια επίσης εμφανίζει χαρακτηριστικά συντονισμού με την έννοια ότι ομαλοποιεί την χαοτική συμπεριφορά του σήματος αναγκάζοντάς το να εμφανίζει αρμονικότερη συμπεριφορά.

Παρομοίως, ηλεκτροχημικός συντονισμός παρατηρήθηκε αριθμητικά και πειραματικά **και** για την περίπτωση γαλβανοστατικού ελέγχου του συστήματος Ni | 1 M H₂SO₄ εγγύς μίας διακλάδωσης Hopf. Το μέτρο του συντονισμού εκφράζεται μέσω του μέτρου της επέδησης του ηλεκτροδίου.

Οι ομοιότητες στην δυναμική συμπεριφορά ανάμεσα στα νευροφυσιολογικά και τα ηλεκτροχημικά συστήματα επιτρέπουν την πιθανή αναγωγή των τελευταίων σε ρόλο ζωνοπερατών φίλτρων ή διακοπών που δύνανται να επιτρέπουν ή να αποκλείουν αντίστοιχα την διέλευση σημάτων συγκεκριμένου φάσματος συχνοτήτων. Στην βάση αυτή, τέτοια φυσικά φίλτρα ή διακόπτες είναι δυνατόν να κατασκευαστούν εύκολα και η ρύθμιση των ιδιοτήτων τους να εξαρτάται από παράγοντες όπως το πλάτος της διαταραχής και από το σημείο εφαρμογής της κατά μήκος της στατικής κατάστασης του συστήματος εγγύς της - χαρακτηριστικής για το κάθε σύστημα - διακλάδωσης Hopf που εμφανίζει.

Βιβλιογραφία

- [1] C. Amatore, A.R. Brown, L. Thouin, and J.-S. Warkocz. Mimicking neuronal synaptic behavior: Processing of information with "and" or "or" boolean logic via paired-band microelectrode assemblies. *C.R. Acad. Sci. Paris IIC*, 1(8):509–515, 1998.
- [2] L.O. Chua, M. Komuro, and T. Matsumoto. The double scroll family. *IEEE Trans. Circ. Syst.*, 33:1073–1118, 1986.
- [3] I. Erchova, G. Kreck, U. Heinemann, and A.V.M. Herz. Dynamics of rat entorhinal cortex layer ii and iii cells: characteristics of membrane potential resonance at rest predict oscillation properties near threshold. *J. Physiol*, 560(1):89–110, 2004.
- [4] B. Ermentrout. *Simulating, Analyzing, and Animating Dynamical Systems*. SIAM, Philadelphia, 2002.
- [5] B. Gimbarzevsky, R.M. Miura, and E. Puil. Impedance profiles of peripheral and central neurons. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 62:460–462, 1984.
- [6] H. Hu, K. Vervaeke, and J.F. Storm. Two forms of electrical resonance at theta frequencies, generated by m-current, h-current and persistent na⁺ current in rat hippocampal pyramidal cells. *J. Physiol.*, 545:783–805, 2002.
- [7] B. Hutcheon and Y. Yarom. Resonance, oscillation and the intrinsic frequency preferences of neurons. *Trends Neurosci.*, 23(5):216–222, 2000.
- [8] E.M. Izhikevich. Resonance and selective communication via bursts in neurons having subthreshold oscillations. *BioSystems*, 67:95–102, 2002.
- [9] E.M. Izhikevich. *Dynamical Systems in Neuroscience: The Geometry of Excitability and Bursting*. MIT Press, Cambridge MA, 2007.

- [10] A. Karantonis, E. Bourbos, and D. Karaoulanis. Experiments on electrical resonance and antiresonance of the electrochemical interface under potentiostatic control. *Electrochim. Acta*, 87:912–917, 2013.
- [11] A. Karantonis, E. Bourbos, and D. Koutsaftis. Electrochemical resonance: frequency response analysis of the electrodisolution of copper in trifluoroacetic acid close to dynamic instabilities. *Chem. Phys. Lett.*, 490:69–71, 2010.
- [12] A. Karantonis and D. Karaoulanis. Conditions of electrochemical resonance under potentiostatic control. *Electrochim. Acta*, 56:4119–4125, 2011.
- [13] A. Karantonis and D. Karaoulanis. Electrical resonance and antiresonance of the electrochemical interface under potentiostatic control: Theoretical considerations. *Electrochim. Acta*, 78:244–250, 2012.
- [14] A. Karantonis, D. Koutsaftis, M. Bredaki, and N. Kouloumbi. Reception and detection of chemical signaling by electrochemical oscillators. *Chem. Phys. Lett.*, 460:182–186, 2008.
- [15] D. Karaoulanis, P. Chryssafidis, and A. Karantonis. Electrochemical resonance under harmonic current perturbations and chaotic potential perturbations. *Journal Solid State Electrochem.*, in press, 2015.
- [16] M.T.M. Koper and J.H. Sluyters. A mathematical model for current oscillations at the active-passive transition in metal electrodisolution. *J. Electroanal. Chem.*, 347:31–48, 1993.
- [17] D. Koutsaftis, A. Karantonis, M. Pagitsas, and N. Kouloumbi. Transient and persistent electrochemical bursting induced by halide ions. *J. Phys. Chem. C*, 111:13579–13585, 2007.
- [18] I. Lampl and Y. Yarom. Subthreshold oscillations and resonant behavior: two manifestations of the same mechanism. *Neurosci.*, 78(2):325–341, 1997.
- [19] J.E. Lisman. Bursts as a unit of neural information: making unreliable synapses reliable. *Trends Neurosci.*, 20(1):38–43, 1997.
- [20] M. Manuel, C. Meunier, M. Donnet, and D. Zytnicki. Resonant or not, two amplification modes of proprioceptive inputs by persistent inward currents in spinal motoneurons. *J. Neurosci.*, 27(47):12977–12988, 2007.

- [21] Y. Miyakita, A. Karantonis, and S. Nakabayashi. Response of relaxation oscillatory electrochemical networks to external input. *Chem. Phys. Lett.*, 362:461–466, 2002.
- [22] Y. Miyakita, S. Nakabayashi, and A. Karantonis. Spatiotemporal coding in an electrochemical oscillatory network. *Phys. Rev. E*, 71:056207, 2005.
- [23] O.E. Rössler. An equation for continuous chaos. *Phys. Lett.*, 57A:397–398, 1976.
- [24] S.H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics and Chaos*. Perseus Books Publishing, Cambridge MA, 2001.