

STABILNOŚĆ I NIESTABILNOŚĆ UKŁADÓW (ELEKTRO)CHEMICZNYCH

STABILITY AND INSTABILITY OF (ELECTRO)CHEMICAL SYSTEMS

Marek Orlik

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej
Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Stabilność, niestabilność i bistabilność
2. Bistabilność i oscylacje w układach chemicznych i elektrochemicznych
 - 2.1. Ogólne warunki dynamicznych niestabilności
 - 2.2. Ujemny opór różniczkowy i bistabilność w procesach elektrodowych
 - 2.2.1. Przejawy i źródła ujemnego oporu różniczkowego
 - 2.2.2. Bistabilność w warunkach potencjostatycznych i galwanostatycznych
 - 2.2.3. Analiza stabilności obwodu elektrycznego z elementem N-NDR
 - 2.3. Oscylacje elektrochemiczne w układach typu N-NDR
 - 2.3.1. Ogólny mechanizm oscylacji
 - 2.3.2. Liniowa analiza stabilności elektrochemicznych układów dynamicznych typu N-NDR
 - 2.4. Porównanie układów dynamicznych z ujemnym oporem różniczkowym typu S i N
3. Wybrane przejawy dynamicznej samoorganizacji w układach elektrochemicznych
 - 3.1. Oscylacje i bistabilność w elektrodredukcji tiocyjanianowych kompleksów niklu(II)
 - 3.2. Tristabilność w elektrodredukcji azydkowych kompleksów niklu(II)
 - 3.3. Konwekcyjna bistabilność w elektrodredukcji jonów Hg(II) na elektrodzie rtęciowej
 - 3.4. Luminescencyjne struktury konwekcyjne w cienkowarstwowej elektrolizie rubrenu

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Marek Orlik, absolwent i profesor zwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego jest fizykochemikiem, którego zainteresowania naukowe ewoluowały od badań mechanizmów reakcji elektrodowych związków kompleksowych (doktorat 1990 r., promotor: Prof. dr hab. Z. Galus), poprzez kinetykę szybkich reakcji elektrodowych, do dynamiki nieliniowej w układach chemicznych i elektrochemicznych (habilitacja 2001 r., tytuł nauk. profesora 2010 r.). Przebywał na stypendiach na Uniwersytecie J. Keplera w Linzu (Austria) w zespole Prof. dr hab. G. Gritznera, był stypendystą (1996-1998 r.) Fundacji Humboldta w Instytucie Fritza Habera w Berlinie, w zespole Dr. hab. K. Doblhofera i Prof. dr hab. G. Ertla. Poza kilkudziesięcioma oryginalnymi i przeglądowymi publikacjami naukowymi jest m. in. autorem monografii „*Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*” (WNT 1996) oraz dwutomowej monografii „*Self-organization in electrochemical systems*” (Springer 2012). Prowadzi wykłady z chemii ogólnej, chemii nieorganicznej i kinetyki chemicznej z dynamiką nieliniową oraz zajęcia z komputerowej symulacji procesów elektrodowych. Zaangażowany w promowanie edukacji chemicznej, jest obecnie przewodniczącym Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, a także redaktorem naczelnym czasopisma „Chemia w Szkole”.



<https://orcid.org/0000-0002-1146-6573>

ABSTRACT

The article is an introduction to the dynamic self-organization of chemical systems, with particular emphasis on the electrode processes. Experimental manifestations of this type of phenomena include multistability (mainly bistability), spontaneous oscillations of the system's state, and formation of spatiotemporal patterns. In general, such phenomena occur when a single steady state loses stability in favor of other, more complex dynamic behaviors, which are possible in systems with non-linear characteristics containing steps of positive and negative feedback loops in their kinetic mechanisms. From a mathematical point of view, the transition to multistability or oscillations means appropriate bifurcations in the solutions of differential equations describing the dynamics of the system. With regard to electrochemical systems, the key role of negative differential resistance (N or S type) in the current-potential characteristics of the electrode processes has been indicated as the typical cause of feedback loop. In the presence of appropriate series resistance in the electrical circuit, combined with the relatively slow diffusion of reactants into the electrode, this can lead to oscillations, as well as to multistability. A linear stability analysis of a one- and two-dimensional electrochemical system is outlined, with the diagnosis of the saddle-node bifurcation (the route to multistability) and the Hopf bifurcation (the typical route to oscillation). For illustrative purposes, selected manifestations of dynamic self-organization are summarized: oscillations and bistability in the electroreduction of nickel(II) thiocyanate complexes, tristability in the electroreduction of azide nickel(II) complexes, convectively generated bistability in the electroreduction of Hg(II) and the formation of luminescent convective structures in thin-film electrolysis of rubrene.

Keywords: dynamic self-organization, nonlinearity, multistability, oscillations, bifurcations, negative differential resistance, coordination compounds of nickel, rubrene, self-organizing convection

Słowa kluczowe: dynamiczna samoorganizacja, nieliniowość, multistabilność, oscylacje, bifurkacje, ujemny opór różniczkowy, związki kompleksowe niklu, rubren, samoorganizująca się konwekcja

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

Symbol	Znaczenie
$V(x)$	modelowy profil potencjału układu dynamicznego
k_i	stała szybkości i-tego etapu homogenicznej reakcji chemicznej
t	czas [s]
c_s	stężenie substancji elektroaktywnej w miejscu przeniesienia elektronu [mol m ⁻³]
c_s^0	stężenie substancji elektroaktywnej w głębi elektrolizowanego roztworu [mol m ⁻³]
A	powierzchnia elektrody pracującej (WE) [m ²]
D_s	współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej s [m ² s ⁻¹]
F	stała Faradaya = 96 485 C mol ⁻¹
U	zewnętrznie przyłożona różnica potencjałów między elektrodą pracującą (WE) i elektrodą odniesienia (RE).
I_f	natężenie prądu faradajowskiego [A]; $I_f = -nFAk_t c_s$ (ujemne dla redukcji)
C_d	pojemność różniczkowa warstwy podwójnej elektrody pracującej [F m ⁻²]
I_c	natężenie prądu pojemnościowego [A]; $I_c = CA(dE/dt)$
R_s	opór omowy włączony szeregowo w obwód elektrody pracującej (WE) w układzie potencjostatycznym [Ω]
δ	grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta [m]
E	potencjał elektrody (V) względem elektrody odniesienia, $E = U - (I_f + I_c)R_s$
E_f^0	potencjał formalny układu Ox/Red [V]
E_{eq}	potencjał elektrody odpowiadający równowadze Ox + ne = Red [V]
an	nachylenie Tafela dla n-elektronowego procesu elektrodowego
k_s	standardowa heterogeniczna stała szybkości (m s ⁻¹) reakcji Ox + ne → Red (dla $E = E_f^0$)
k_f	heterogeniczna stała szybkości (m s ⁻¹) reakcji Ox + ne → Red dla potencjału E: $k_f(E) = k_s \exp(-anF[(E - E_f^0)/RT])$
Z, Z_f	impedancja, impedancja faradajowska [Ω]
Y	admitancja [Ω ⁻¹]
X_α	siła termodynamiczna α
J_α	sprężony z siłą X_α przepływ termodynamiczny α
$d_i S$	produkcja entropii [J K ⁻¹]
ss	w indeksie dolnym – stan stacjonarny (stabilny lub niestabilny)
ω	prędkość kątowna sinusoidalnych zmian potencjału w metodzie impedancji faradajowskiej, $\omega = 2\pi f$ [rad s ⁻¹]
ω_H	niezerowa prędkość kątowna zmian potencjału w metodzie impedancji faradajowskiej, odpowiadająca bifurkacji Hopfa
R_{act}	opór aktywacyjny reakcji elektrodowej, wyznaczany z pomiarów impedancji faradajowskiej [Ω]
f_{migr}, f_{conv}	strumienie migracji i konwekcji [mol m ⁻² s ⁻¹]
ρ	gęstość cieczy [g m ⁻³]
η	lepkość dynamiczna [Pa s]
\mathbf{v}	wektor prędkości cieczy [v_x, v_y] [m s ⁻¹]
\mathbf{F}	wektor objętościowej siły napędowej konwekcji [F_x, F_y] [N m ⁻³]

WPROWADZENIE

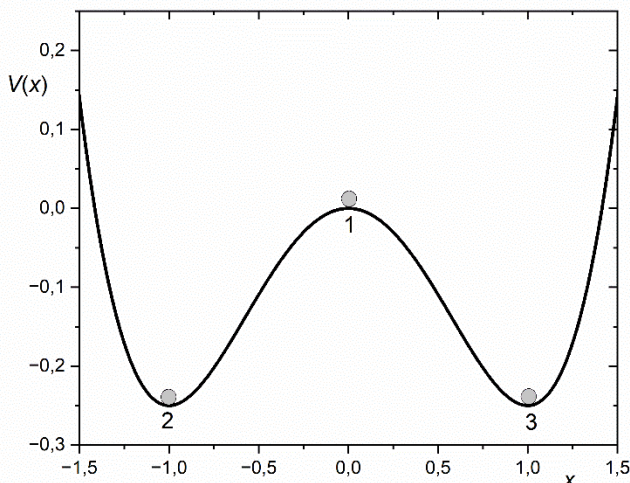
Niniejsze opracowanie powstało w związku z jubileuszem Pana Prof. dr. hab. Zbigniewa Galusa, w celu pokazania, iż w bogatym dorobku naukowym stworzonego przez Jubilata zespołu Pracowni Elektroanalizy Chemicznej znalazło się miejsce do prowadzenia badań z zakresu nie tylko klasycznej, ale także nieklasycznej elektrochemii. Pod tym pojęciem należy rozumieć procesy charakteryzujące się niemonotonicznymi (oscylacyjnymi) zmianami prądu/potencjału elektrod w czasie, a także tworzenie w takich odległych od równowagi stanach struktur czasowo-przestrzennych. Uporządkowania takie nazywane są, zgodnie z ideą laureata Nagrody Nobla z 1977 r., I. Prigogine'a, *strukturami dysypatywnymi*. Do tej kategorii zjawisk należą nie tylko procesy elektrochemiczne na granicach faz: elektroda/roztwór, ale także homogeniczne reakcje chemiczne (na ogół także procesy utleniania/redukcji). Zjawiska dynamicznej, tzn. powstającej poza stanami równowagi, samoorganizacji nie są jednak specyficzne dla laboratoryjnych procesów chemicznych, stanowią bowiem także istotną podstawę dynamiki żywych organizmów, czego zapewne najbardziej spektakularnym przykładem jest periodyczna praca mięśnia sercowego czy nasz dobowy cykl funkcjonowania. Poznanie mechanizmów takich oscylacyjnych procesów pozwala także zrozumieć naturę zjawisk im pokrewnych, np. pobudliwości neuronów, czy niemonotonicznej dynamiki niektórych reakcji enzymatycznych. Zjawiska samoorganizacji w dynamice układów nierównowagowych są istotną częścią dziedziny określanej jako biologia systemów, dobrze znane są także fizykom różnych specjalności (w tym astrofizykom i fizykom atmosfery), a nawet czynione są próby uchwycenia praw rządzących takimi zjawiskami w dynamice rynków finansowych czy niektórych zjawisk społecznych. Naturalne jest więc pytanie o istnienie możliwie uniwersalnego, podstawowego opisu takich procesów, a odpowiedzią jest matematyczny formalizm, ujęty w tzw. teorię bifurkacji. W najprostszym ujęciu bifurkacje (różnych szczegółowych typów) oznaczają przejścia między jakościowo różnymi rozwiązaniami równań różniczkowych, np. między trywialnym, ustalonym w czasie (stacjonarnym) rozwiązaniem a dynamiką oscylacyjną i w tym sensie bifurkacja jest pojęciem topologicznym.

Z jednej strony możliwość uchwycenia wspólnych cech i uniwersalnego opisu zjawisk dynamicznych w zupełnie różnych układach powinna być fascynująca, ale z drugiej strony owa interdyscyplinarność, jak się wydaje, poważnie ogranicza krąg chemików zainteresowanych badaniem tego typu zjawisk. Wynika to zapewne z raczej zachowawczego systemu edukacji chemicznej, w którym preferowane są wciąż „klasyczne” procesy i zjawiska. Ograniczone pozostaje także wykształcenie matematyczne czy informatyczne, które pozwoliłoby chemikom na prowadzenie niezbędnych w tej dziedzinie numerycznych modelowań zjawisk dynamicznych. Dzieje się tak, mimo że równania różniczkowe stanowią fundament termodynamicznego i kinetycznego opisu układów zarówno nieożywionych, jak i ożywionych. Celem tego opracowania jest więc także próba wypełnienia istotnej luki w edukacji chemicznej

poprzez wstępny i z konieczności selektywny opis wybranych zagadnień dynamicznej samoorganizacji w procesach chemicznych i elektrochemicznych.

1. STABILNOŚĆ, NIESTABILNOŚĆ I BISTABILNOŚĆ

Kluczowe dla zrozumienia istoty zjawisk, o których traktuje to opracowanie, są pojęcia stanów stacjonarnych - stabilnych i niestabilnych, rozróżnialnych ze względu na ich odmienne reakcje na zaburzenia (fluktuacje). Rys. 1 przedstawia schematycznie stany stacjonarne: „1”, „2” i „3” modelowej piłeczki w polu potencjału o profilu opisanym funkcją $V(x) = -0,5x^2 + 0,25x^4$, gdzie x jest współrzędną położenia na osi odciętych [1]. Te trzy stany stacjonarne odpowiadają ekstremom $V(x)$, dla których pochodna $dV/dx = 0$. Dynamika ruchu piłeczki opisana jest równaniem $dx/dt = -dV(x)/dx = x - x^3$, co z kolei implikuje dynamikę zmian potencjału: $dV/dt = (dV/dx)(dx/dt) = -\left[\frac{dV}{dx}\right]^2 = -(x^3 - x)^2 \leq 0$. Zatem, dla stanu stacjonarnego $dV/dt = 0$, a wzdłuż każdego zbocza $V(x)$, gdzie $dV/dx \neq 0$, piłeczka dąży do minimalizacji jej potencjału. W konsekwencji, analogicznie do zachowania realnego obiektu w polu grawitacyjnym, każde zaburzenie modelowej piłeczki w położeniach lokalnych minimów potencjału „2” i „3”, o ile choćby minimalnie nie przekroczy stanu „1”, zostanie wytlumione: piłeczka powróci do macierzystego stanu o minimalnej wartości $V(x) = -0,25$. Innymi słowy, „2” i „3” oznaczają *stabilne* stany stacjonarne. Z kolei stan „1” jest niestabilny, ponieważ nawet najmniejsze zaburzenie doprowadzi do spadku piłeczki w stronę doliny potencjału „2” lub „3”. Wynikają z tego następujące dalsze konsekwencje:



Rysunek 1. Trzy stany stacjonarne: niestabilny (1) oraz stabilne (2, 3) „piłeczki” w polu potencjału o modelowym kształcie: $V(x) = -0,5x^2 + 0,25x^4$. Maksimum potencjału $V=0$ (dla $x=0$) odpowiada stanowi niestabilnemu (1), a minima $V = -0,25$ (2, dla $x = -1$) oraz (3, dla $x = 1$) odpowiadają stanom stabilnym.

Figure 1. Three steady states: unstable (1) and stable (2, 3) of a "ball" in a potential field with a model shape: $V(x) = -0.5x^2 + 0.25x^4$. The maximum of the potential $V=0$ (for $x=0$) corresponds to the unstable state (1), and the minima $V = -0.25$ (2, for $x = -1$) and (3, for $x = 1$) correspond to the stable states.

(1) ze względu na to, że realne układy charakteryzują się naturalnym wewnętrznym szumem (fluktuacjami), nie jest możliwe (bez ewentualnie specjalnie zaprojektowanych sprzężeń zwrotnych) przetrwanie stanu niestabilnego „1”, a więc wszystkie obserwowane w przyrodzie stany są przynajmniej lokalnie stabilne;

(2) ze względu na to, że kierunek fluktuacji w układzie rzeczywistym nie jest możliwy do przewidzenia, piłeczka w niestabilnym stanie „1” może zostać losowo skierowana w stronę doliny „2” lub „3”. Nadaje to ewolucji opisaną deterministycznym profilem $V(x)$ cech procesowi stochastycznemu, godząc w ten sposób te dwie sprzeczne charakterystyki.

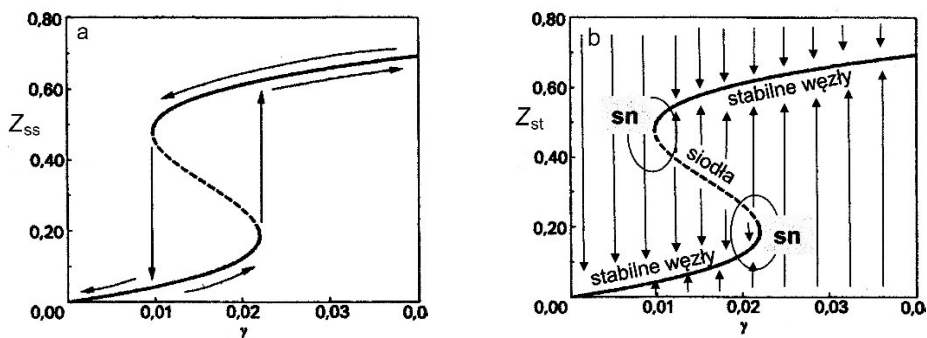
(3) jeśli zaburzenie stanu „2” choćby minimalnie przekroczy szczyt „1”, piłeczka przeskoczy do konkurencyjnego stanu stabilnego „3”, co oznacza, że opuszczony został obszar przyciągania (ang. *basin of attraction*) stanu „2”, który był zatem tylko *lokalnym* atraktorem, czyli stanem przyciągającym. O losie piłeczki decyduje teraz obszar przyciągający stanu „3”.

Stabilność stanów stacjonarnych „1”, „2” i „3” można ocenić także na podstawie samego znaku pochodnej $d[dx/dt]/dx = 1-3x^2$, określającej wpływ przyrostu x na dynamikę dx/dt . Znak ujemny (dla $x_{ss} = \pm 1$) oznacza, iż fluktuacja x wywołuje przeciwną, stabilizującą odpowiedź układu dynamicznego. Znak dodatni (dla $x_{ss} = 0$) oznacza destabilizujące stan stacjonarny wzmocnienie fluktuacji. Ten sposób diagnozy stabilności stanów zostanie wykorzystany w dalszej części opracowania w odniesieniu do dynamiki potencjału elektrody E i stężenia c_s substancji elektroaktywnej przy powierzchni elektrody w układach elektrochemicznych.

Przedstawiony na rys. 1 obraz jest najprostszą ilustracją pewnej odmiany zjawiska bistabilności, tzn. współistnienia dwóch stabilnych stanów stacjonarnych (atraktorów punktowych) o lokalnych, właściwych sobie obszarach przyciągania, rozdzielonych stanem niestabilnym (repelorem).

Pokrewne temu obrazowi, bardziej złożone warianty bistabilności obserwuje się m. in. w procesach elektrochemicznych, gdy dla nierównowagowego układu o odpowiedniej charakterystyce rejestruje się histerezę mierzonego prądu w funkcji cyklicznie zmieniającego się napięcia między elektrodami. Rysunek 2 pokazuje schematycznie typowe dla takiej bistabilności diagramy stanów stacjonarnych, w których między „trywialnymi” pojedynczymi stanami, czyli zachowaniem monostabilnym, ujawnia się obszar zachowania bistabilnego w postaci histerezy w odpowiedzi Z_{ss} na zmieniający się cyklicznie parametr kontrolny γ .

W ramach matematycznej interpretacji tego diagramu należy wskazać, iż przejście między zachowaniem mono- i bistabilnym związane jest z wyłonieniem się w punkcie krytycznym - na lewym brzegu fałdy, niejako „z nicości”, pary stanów stacjonarnych – stabilnego węzła i (zawsze niestabilnego) siodła. Oznacza to zajście w tym osobliwym punkcie jednej z najważniejszych w układach dynamicznych bifurkacji – typu siodło-węzeł. W miarę dalszego wzrostu parametru kontrolnego γ stany te stają się coraz bardziej od siebie odległe, aż w końcu stan niestabilny zbliża się do konkurencyjnego stanu stabilnego i ulega z nim anihilacji na drodze odwrotnej bifurkacji tego samego typu. Prosty mechanizm o tego typu dynamice jest model Schlögl’a [2-4], znajdujący zastosowanie m. in. w opisie zagadnień biochemicznych z zakresu genetyki [5].



Rysunek 2. (a) Typowa charakterystyka nierównowagowego układu bistabilnego, wykazującej histerezę w stacjonarnej Z_{ss} odpowiedzi układu dynamicznego na cykliczne zmiany parametru kontrolnego γ ; w obszarze bistabilnym układ może pozostawać w „wysokim” bądź „niskim” zespole stabilnych stanów stacjonarnych, w zależności od początkowej wartości γ , co oznacza „pamięć” układu bistabilnego („*memory effect*”). Stany stabilne (węzły stabilne) oznaczone są linią ciągłą, a niestabilne (siodła) – przerywaną; (b) diagram stabilnych i niestabilnych stanów z rys. (a), uzupełniony o strzałki pokazujące kierunki ewolucji układu w obszarach monostabilnych i bistabilnym. Stany niestabilne rozdzielają obszary przyciągania (ang. *basins of attraction*) górnych i dolnych stanów stabilnych; sn - miejsca, w których dochodzi do wytworzenia pary stanów stacjonarnych: stabilnego i niestabilnego na drodze bifurkacji siodło-węzeł (*saddle-node bifurcation*). Schematy sporządzono na podstawie modelu Schlögl’a [2 - 4].

Figure 2. (a) Typical characteristics of a non-equilibrium bistable system, exhibiting hysteresis in the stationary Z_{ss} response of the dynamical system to cyclic changes in the control parameter γ ; in the bistable region, the system may remain in a "high" or "low" set of stable steady states, depending on the initial value of γ , which means the "memory effect" exhibited by the bistable system. Stable states (stable nodes) are marked with a solid line, and unstable states (saddles) are marked with a dashed line; (b) diagram of stable and unstable states from Fig. (a), supplemented with arrows showing the directions of evolution of the system in the monostable and bistable regions. Unstable states separate the basins of attraction of the upper and lower stable states; sn - places where a pair of stationary states: stable and unstable is created by saddle-node bifurcation. The diagrams were prepared based on the Schlögl model [2 - 4].

Jednak w żadnym modelu, opisywanym pojedynczym autonomicznym¹ równaniem różniczkowym rzędu pierwszego nie mogą wystąpić bardziej złożone niż bistabilność (czy ogólniej – multistabilność) zachowania dynamiczne, takie jak spontaniczne oscylacje. W tym celu trzeba rozważyć układ opisany co najmniej dwoma autonomicznymi równaniami różniczkowymi o odpowiedniej charakterystyce.

¹ W autonomicznym równaniu różniczkowym, typowym dla opisu dynamiki zmian stężeń w kinetyce chemicznej, czas nie pojawia się po prawej stronie równania o postaci $dx/dt = f(x)$. Równanie o postaci $dx/dt = f(x,t)$ jest nieautonomiczne.

2. BISTABILNOŚĆ I OSCYLACJE W UKŁADACH CHEMICZNYCH I ELEKTROCHEMICZNYCH

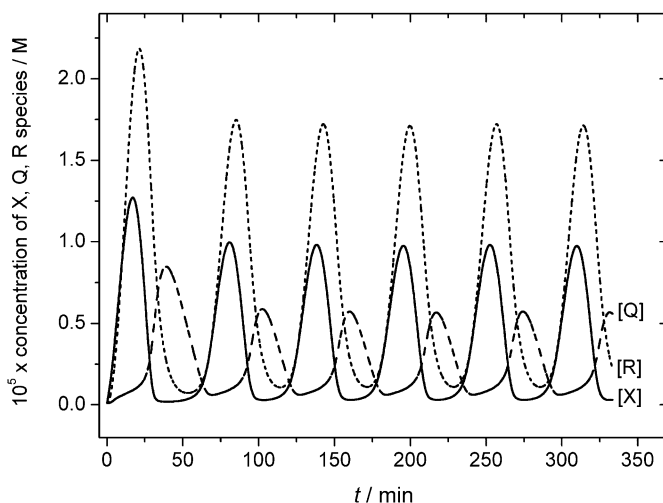
2.1. Ogólne warunki dynamicznych niestabilności

Podobnie jak bistabilność, także oscylacje (stężeń reagentów, płynącego prądu, potencjału elektrody) oraz inne pokrewne *nierównowagowe* zachowania, następują wtedy, gdy stabilny stan stacjonarny traci stabilność na rzecz innych, bardziej złożonych zachowań dynamicznych. W szczególności oscylacje mogą polegać na periodycznym przełączaniu się stanu układu między górną i dolną gałęzią stanów stacjonarnych w obszarze bistabilnym (por. rys. 2) w takich warunkach, gdy układ dryfuje wzdłuż tych stanów, napotykając „przepaście” na końcach fałd, w wyniku czego następuje przełączenie do konkurencyjnej gałęzi, z jednoczesnym odwróceniem kierunku zmian parametru γ (czyli zmianą znaku pochodnej $d\gamma/dt$). Nie jest to jednak jedyny możliwy mechanizm oscylacji, są one bowiem obserwowane także w układach, które bistabilności nie wykazują lub też oscylacje i bistabilność są możliwe, lecz nie są bezpośrednio skorelowane. Tak czy inaczej, wspomniane wyżej co najmniej dwa autonomiczne równania różniczkowe powinny opisywać sprzężoną dynamikę odpowiednich zmiennych, np. stężeń różnych reagentów w układach homogenicznych, czy - w elektrochemii – dynamikę zmian potencjału elektrody (dE/dt) i powiązaną z nią dynamikę zmian stężenia substancji elektroaktywnej w przyelektrodowym miejscu reakcji (dc_s/dt).

Dla uchwycenia tych zależności pożyteczne jest rozważenie najpierw dowolnego prostego modelu homogenicznej reakcji oscylacyjnej, takiego jak np. ekologiczny model Lotki-Volterra [6, 7], opisujący dynamikę układu „ofiara-drapieżnik”, hipotetyczny model Prigogine’a i Lefevera – Brukselator [8, 9], w którym przejawia się jedna z kluczowych bifurkacji między stabilnym stanem stacjonarnym i stabilnymi oscylacjami – bifurkacja Hopfa, czy najbardziej znany model najstłyniejszej oscylacyjnej reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego – Oregonator [10 - 12], a także przedstawiony niżej uproszczony mechanizm [13] oscylacyjnego utleniania jonów SCN^- nadtlaniem wodoru w obecności Cu^{2+} jako katalizatora (tzw. reakcja Orbána-Epsteina [14]):



gdzie $k_1 = 1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ oznaczają stałe szybkości etapów (1-4), stężenie substratu $[A] = 0,075 \text{ M} = \text{const}$, a m oznacza dobieralny parametr z przedziału (1,2), zapewniający w modelu autokatalityczne powielanie X w etapie (2) i pełniący rolę parametru bifurkacji [13]. Oscylacje stężeń X, R i Q powstają dlatego, iż wraz z autokatalitycznym wzrostem stężenia X w etapie (2) ma miejsce równoczesne tworzenie substancji R, która *relatywnie powoli* w etapie (3) przekształca się w formę Q, doprowadzającą po osiągnięciu odpowiedniego stężenia do szybkiego usuwania X w etapie (4). Oznacza to wytworzenie dzięki Q ujemnego sprzężenia zwrotnego. Jednak Q ulega jednocześnie destrukcji, dzięki czemu autokatalityczna produkcja X może w końcu ponownie się odtworzyć i sytuacja ta cyklicznie się powtarza. Taki schemat powstawania oscylacji w literaturze anglojęzycznej nosi nazwę „*a coproduct autocontrol*” [15]. Równania różniczkowe opisujące dynamikę reakcji (1 - 4) są oczywiście nieliniowe, zatem ich rozwiązanie wymaga numerycznego całkowania. Przykładowe wyniki takich obliczeń pokazuje rys. 3.



Rysunek 3. Przykładowe modelowe oscylacje stężeń form przejściowych X, Q i R w trójzmiennym modelu (1-4) oscylacyjnej reakcji Orbána-Epsteina, dla parametru stechiometrycznego (parametru bifurkacji Hopfa) $m = 1,65$ i stałych szybkości oraz ustalonego stężenia substratu A podanych w tekście. Przedruk za zgodą z [13]. Copyright John Wiley and Sons, 2005.

Figure 3. Example model oscillations of concentrations of intermediates X, Q, and R in the three-variable model (1-4) of the Orbán-Epstein oscillator, for the stoichiometric parameter $m = 1.65$ and rate constants, as well as fixed reactant A concentration given in the text. Reprinted with permission from [13]. Copyright John Wiley and Sons, 2005.

W modelu tym także przejawia się jeden z najbardziej typowych schematów wzbudzenia oscylacji – nadkrytyczna² bifurkacja Hopfa [1, 13]. Polega ona na tym, że w miarę wzrostu parametru bifurkacji (m) oscylacje wzbudzają się stopniowo, poczynając od zerowej amplitudy dla krytycznej wartości m^* , która to amplituda następnie, dla rosnących, ale względnie niewielkich wartości $m-m^*$ narasta proporcjonalnie do $(m-m^*)^{1/2}$.

Na podstawie powyższej analizy można określić następujące ogólne warunki wystąpienia dynamicznych niestabilności:

- (i) układ powinien pozostawać poza stanem równowagi, czyli charakteryzować się odpowiednią dyssypacją energii (wypadkową niezerową produkcją entropii $d_i S > 0$), co oznacza, iż tworzenie struktur dyssypatywnych (samo w sobie związane ze spadkiem entropii) pozostaje w zgodzie z II zasadą termodynamiki;
- (ii) dynamika układu powinna być nieliniowa, czyli szybkość procesu, rozumiana jako pochodna wybranej zmiennej dynamicznej po czasie (dc_i/dt), powinna być nieliniową funkcją aktualnych wartości stężeń;
- (iii) w dynamice układu powinny istnieć pętle dodatnich i ujemnych sprzężeń zwrotnych (np. autokataliza).

Od strony matematycznej spełnienie tych dwóch ostatnich warunków przekłada się nie tylko na nieliniowość dynamiki, ale także – wobec konieczności przyjęcia więcej niż jednego etapu składającego się na odpowiedni mechanizm reakcji – na możliwość istnienia w układzie dynamicznym więcej niż jednego stanu stacjonarnego.

Powyższe ogólne kryteria zostaną teraz przełożone na specyficzną charakterystykę procesów elektrochemicznych. Ogólnie rzecz ujmując, istnieją różne szczegółowe źródła niestabilności w takich układach, w zależności od specyfiki każdego z nich [16-21]. Mogą one być zlokalizowane na powierzchni elektrod (np. w wyniku adsorpcji silnie przyciągających się cząstek) lub wynikać z charakterystyki całego, niestabilnego wtedy, elektrycznego obwodu pomiarowego.

2.2. Ujemny opór różniczkowy i bistabilność w procesach elektrodowych

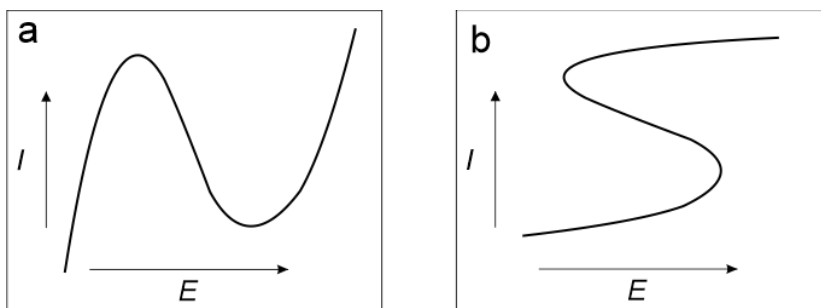
2.2.1. Przejawy i źródła ujemnego oporu różniczkowego

Jednym z typowych źródeł sprzężeń zwrotnych, spotykanych w wielu elektrochemicznych oscylatorach i układach bistabilnych jest ujemne nachylenie

² podkrytyczna bifurkacja Hopfa przejawia się powstaniem w punkcie krytycznym oscylacji o od razu niezerowej amplitudzie [1].

charakterystyki prądowo-potencjałowej (I - E) procesu elektrodowego, czyli ujemny opór różniczkowy $dE/dI < 0$, określane skrótem NDR (*Negative Differential Resistance*). Fizycznie oznacza to obniżenie szybkości procesu elektrodowego mimo wzrostu jego termodynamicznej siły napędowej. Sytuacja taka jest znana z opisu np. procesów pasywacji, charakteryzujących się potencjałem Fladégo [22], czy elektrokatalitycznych reakcji elektrodowych, gdy ze wzrostem powierzchniowego ładunku elektrody ulegają desorpcji katalitycznie działające jony o tym samym znaku.

Najczęściej spotykana charakterystyka I - E , zawierająca obszar ujemnego oporu, określana jest – ze względu na jej kształt - jako typu N-NDR (rys. 4-a). Istnieje także charakterystyka typu S-NDR, obserwowana dla procesów powiązanych z adsorpcją o bardzo silnych oddziaływaniach przyciągających między cząstkami adsorbentu (np. opisaną izotermą Frumkina o nadkrytycznej wartości współczynnika oddziaływania) [23] (Rys. 4-b).



Rysunek 4. Stacjonarne krzywe prąd-potencjał (I - E) wykazujące obszar ujemnego oporu różniczkowego (a) typu N i (b) typu S.

Figure 4. Stationary current-potential (I - E) curves showing a region of negative differential resistance (a) N-type and (b) S-type.

W ogólnym ujęciu termodynamiki procesów nieodwracalnych, opór różniczkowy można odnieść do uniwersalnego kryterium stabilności Glansdorffa i Prigogine'a [24, 25]:

$$\sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \cdot \delta X_{\alpha} > 0 \quad (5)$$

gdzie δJ_{α} oznacza zaburzenie (fluktuację) przepływu termodynamicznego α , sprzężonego z siłą termodynamiczną o zaburzeniu δX_{α} . Ujemny znak nierówności (5) oznacza zatem niestabilność. W istocie, jeśli miarą siły termodynamicznej jest w układzie elektrochemicznym odchylenie potencjału elektrody E od wartości równowagowej procesu elektrodowego: $(E - E_{eq})$, a miarą przepływu jest płynący prąd I , to warunek *niestabilności* przyjmuje szczególną postać [25]:

$$\delta I \cdot \delta(E - E_{eq}) < 0 \quad (6)$$

odpowiadającą właśnie ujemnemu nachyleniu charakterystyki $I-E$.

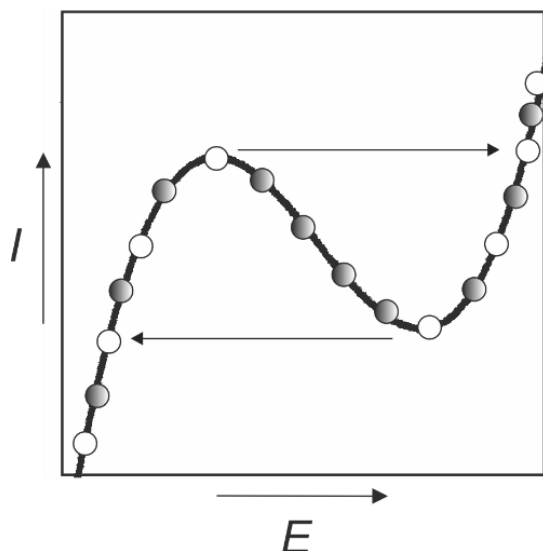
Warto nadmienić, że istnieją złożone procesy elektrodowe, które w charakterystyce stałoprądowej nie wykazują (przynajmniej w pewnym zakresie potencjałów) ujemnego nachylenia dE/dI , ujawniającego się dopiero w widmie impedancyjnym w zakresie względnie wysokich częstotliwości zmian napięcia. Taka ukryta ujemna impedancja może być również źródłem dynamicznych niestabilności, a układ ją wykazujący określa się jako typu HN-NDR (ang. *Hidden N-type Negative Differential Resistance*) – por. rozdział 2.3.2. Podkreśla to istotne znaczenie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla diagnozy elektrochemicznych niestabilności [18, 20], o czym będzie mowa także w rozdziale 2.3.2.

2.2.2. Bistabilność w warunkach potencjostatycznych i galwanostatycznych

Dla charakterystyki prądowo-potencjałowej typu N-NDR (rys. 4-a), eksperyment potencjostatyczny, prowadzony dla kolejnych wartości potencjału E , pozwala na zarejestrowanie pełnej stacjonarnej zależności $I-E$ (szare kółka na rys. 5), na którą składają się zatem stabilne w tych warunkach stany stacjonarne. W idealnym przypadku taka stacjonarna zależność powinna być otrzymana niezależnie od kierunku zmian potencjału E ³.

Jednak w warunkach eksperymentu galwanostatycznego, gdy zmianie ulegają kolejne wartości prądu I wymuszającego polaryzację elektrody do mierzonego wtedy stacjonarnego potencjału E , nieuchronnie ujawnia się niestabilność stanów w obszarze ujemnego oporu typu N (puste kółka na rys. 5). Wzrost prądu wywoła bowiem gwałtowne poziome przejście potencjału z lewej do prawej gałęzi o dodatnim nachyleniu, gdyż osiągnięcie maksimum $I-E$ oznacza koniec gałęzi stabilnych, w *warunkach galwanostatycznych*, stanów stacjonarnych.

³ Gwoli ścisłości warto nadmienić, że obserwowana niekiedy w praktyce histereza w odpowiedzi prądowej na powrotny przebieg potencjału może mieć różne przyczyny, zarówno trywialne, wynikające z nieodwracalnej modyfikacji stanu powierzchni elektrody w trakcie zmian potencjału, jak i bardziej wyrafinowane, gdy staje się przejawem bistabilności, wynikającej z istnienia w obwodzie dostatecznie dużego, nieskompensowanego oporu szeregowego, o czym traktuje rozdział 2.2.3.



Rysunek 5. Zależność dostępności (stabilności) stanów stacjonarnych należących do obszaru ujemnego oporu różniczkowego układu typu N-NDR od sposobu prowadzenia eksperymentu – potencjostaticznego z pomiarem prądu I (szare kółka) i galwanostaticznego z pomiarem potencjału E (puste kółka): układ jest monostabilny w warunkach kontroli potencjału E , natomiast bistabilny (z histerezą) w warunkach kontroli prądu I .

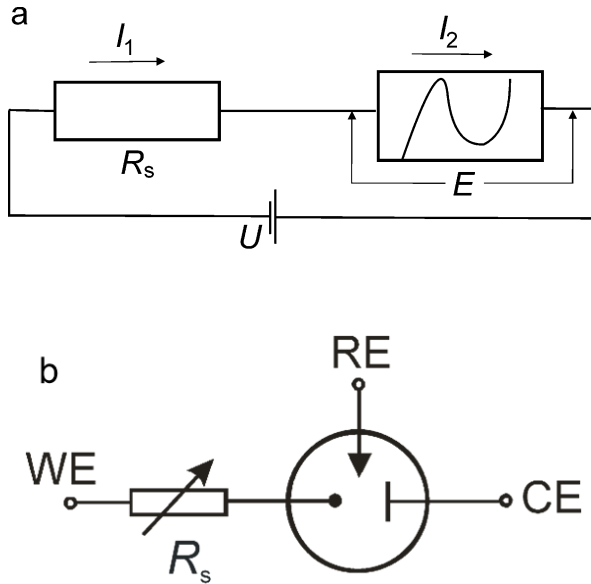
Figure 5. Dependence of the availability (stability) of steady-states belonging to the region of negative differential resistance of the N-NDR type system, on the method of conducting the experiment - potentiostatic with measurement of current I (gray circles) and galvanostatic with measurement of potential E (empty circles): the system is monostable under potential control, while bistable (with hysteresis) under current I control conditions.

Po osiągnięciu prawej gałęzi charakterystyki I - E dalszy wzrost prądu powoduje podróż w górę po gałęzi aktualnie stabilnych stanów stacjonarnych, a powrót do niskich wartości prądu ujawnia histerezę w potencjałowej odpowiedzi układu, ponieważ stabilne stany stacjonarne prawej gałęzi zakończą się dopiero wraz z osiągnięciem minimum charakterystyki I - E . Warunki bifurkacji siodło-węzeł są więc osiągane dla ekstremów zależności I - E , czyli spełniają warunek $(\partial I / \partial E)_{ss} = 0$. Podsumowując, dla charakterystyki typu N-NDR stany stabilne w warunkach ściśle potencjostaticznych okazują się niestabilne w warunkach galwanostaticznych.

Zauważmy następnie, że dla ujemnego oporu typu S-NDR (rys. 4-b) sytuacja ulega odwróceniu – warunki galwanostaticzne pozwalają na odtworzenie pełnej charakterystyki I - E , natomiast bistabilność wykrywana jest teraz w eksperymencie potencjostaticznym, gdy obszar NDR staje się zbiorem stanów bezpośrednio niedostępnych.

2.2. 3. Analiza stabilności obwodu elektrycznego z elementem N-NDR

Do modelowej konstrukcji najprostszego bistabilnego układu elektrycznego można – zamiast naczynka elektrochemicznego z procesem typu N-NDR - użyć elementu elektronicznego o analogicznej charakterystyce, czyli diody tunelowej, połączonej szeregowo z oporem omowym R_s (Rys. 6-a).



Rysunek 6. (a) Uproszczony schemat obwodu z układem o charakterystyce N-NDR, w którym całkowite napięcie zewnętrzne U rozkłada się na skok potencjału E i omowe spadki napięcia na szeregowym oporze R_s ; $E = U - I_1 R_s$; (b) schemat włączenia szeregowego, regulowanego oporu R_s w obwód elektrody pracującej (WE) układu trójelektrodowego z elektrodą odniesienia (RE) i elektrodą pomocniczą (CE);

Figure 6. (a) Simplified circuit diagram with the system exhibiting N-NDR characteristics, in which the total external voltage U is distributed into the potential drop E and ohmic voltage drops across the series resistance R_s , $E = U - I_1 R_s$; (b) diagram of connecting a series, adjustable resistance R_s to the working electrode (WE) circuit of a three-electrode system with a reference electrode (RE) and an auxiliary electrode (CE);

Dla odpowiednich wartości oporu R_s i zasilającego to połączenie ustalonego zewnętrznego napięcia U obwód ten traci stabilność. Analogicznie, realnemu układowi elektrochemicznemu z ujemnym oporem różniczkowym typu N , poddanemu zewnętrznemu napięciu U , można stworzyć warunki sprzyjające wystąpieniu różnych nietrywialnych zjawisk dynamicznych. Oznacza to jednak sytuację zasadniczo odmienną od rekomendowanej w klasycznej elektrochemii, gdy

w trosce o wiarygodność wyznaczanych parametrów kinetycznych, zawsze maksymalnie kompensuje się opór roztworu między elektrodą pracującą i elektrodą odniesienia. Obecnie, w poszukiwaniu dynamicznych niestabilności w warunkach stałego narzuconego z zewnątrz napięcia U musimy intencjonalnie włączyć odpowiedni opór R_s szeregowo w obwód elektrody pracującej (rys. 6-b).

W konsekwencji omowych spadków napięcia na oporze R_s potencjał elektrody pracującej E różni się od zewnętrznie przyłożonego napięcia U :

$$E = U - I_1 R_s \quad (7)$$

Ogólnie zmiana potencjału elektrody pracującej E w czasie nastąpi wtedy, gdy prądy I_1 i I_2 , odpowiednio – ładujące i rozładowujące tę elektrodę - nie będą dokładnie zbilansowane [20, 27]:

$$\frac{dE}{dt} \sim (I_1 - I_2) \quad (8)$$

Stabilność stanu elektrody o potencjale E będzie następnie określona przez znak pochodnej dE/dt po potencjale E :

$$\frac{d}{dE} \left(\frac{dE}{dt} \right) \sim \left(\frac{dI_1}{dE} - \frac{dI_2}{dE} \right) \quad (9)$$

przy czym (p. rozdz. 1) znak dodatni odpowiada niestabilności:

$$\frac{d}{dE} \left(\frac{dE}{dt} \right) > 0 \quad (10)$$

Ze względu na relację (7) prąd I_1 opisany jest równaniem:

$$I_1 = \left(\frac{U-E}{R_s} \right) \quad (11)$$

a zatem jego pochodna po potencjale elektrody dana jest wyrażeniem o zawsze ujemnej wartości:

$$\frac{dI_1}{dE} = -\frac{1}{R_s} < 0 \quad (12)$$

Spełnienie warunku niestabilności (10) wymaga zatem, aby:

$$\frac{dI_2}{dE} < 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{dI_2}{dE} < -\frac{1}{R_s} \quad (13)$$

czyli aby opór szeregowy R_s był większy od modułu ujemnego nachylenia charakterystyki elementu obwodu typu N-NDR.

Utrata stabilności stanów należących do zakresu $I-E$ o ujemnym nachyleniu powoduje, że w zachowaniu układu z rys. 6-a możemy zaobserwować bistabilność - poprzez histerezę w zależności prądu od cyklicznie zmienianego napięcia U . Wybierzmy dowolny punkt na ujemnie nachylonej stacjonarnej krzywej prąd - napięcie, takiej na rys. 4-a lub rys. 5. Jeśli dla danego potencjału E nastąpi dodatnia fluktuacja prądu I , to omowy spadek napięcia IR_s , wzrośnie, obniżając potencjał elektrody pracującej E , czemu w obszarze NDR towarzyszy dalszy wzrost prądu, wywołujący dalsze obniżenie E itd. W ten sposób wytworzone zostaje dodatnie sprzężenie zwrotne, dotyczące zmian potencjału E w czasie, którego dryf kończy się w momencie osiągnięcia obszaru $I-E$ o dodatnim nachyleniu. Analogiczna sytuacja, następująca w przypadku ujemnej fluktuacji prądu, prowadzi do „autokatalitycznego” wzrostu potencjału do czasu osiągnięcia przeciwnego obszaru o dodatnim nachyleniu dI/dE . Taki jest fizyczny mechanizm nabywania przez potencjał elektrody E , w układzie typu N-NDR, cechy „szybkiej zmiennej o dodatnim sprzężeniu zwrotnym” (ang. *fast positive feedback variable*).

2.3. Oscylacje elektrochemiczne w układach typu N-NDR

2.3.1. Ogólny mechanizm oscylacji

Bistabilny obwód na rys. 6-a, złożony z diody tunelowej o charakterystyce typu N-NDR i szeregowo połączonego opornika, sam nie byłby zdolny do spontanicznego generowania oscylacji, musiałaby bowiem istnieć przynajmniej jeszcze jedna zmienna dynamiczna o innej skali czasowej. W realnym układzie elektrochemicznym, zawierającym roztwór elektroaktywnej substancji, oznacza to, że oscylacje prądu I (a także $E = U - IR_s$) mogą wystąpić dopiero wtedy, gdy nad dodatnim sprzężeniem zwrotnym, dotyczącym potencjału elektrody, E , przeważą powoli rozwijające się ujemne sprzężenie zwrotne, związane np. z relatywnie powolną dyfuzją elektroaktywnej substancji z głębi roztworu do miejsca reakcji przy elektrodzie.

Jako konkretny przykład takiego układu oscylacyjnego można rozważyć elektrodredukcję In^{3+} na elektrodzie rtęciowej do amalgamatu indu w obecności dużego nadmiaru NaSCN [26]. Tiocyjanian sodu pełni tu rolę nie tylko tzw. elektrolitu podstawowego, ale jest także źródłem jonów SCN^- adsorbujących się na powierzchni elektrody Hg i w tym stanie elektrokatalitycznie oddziałujących na proces redukcji In^{3+} . W miarę narastającego ujemnego ładunku elektrody ma jednak miejsce postępująca desorpcja jonów SCN^- , co spowalnia proces elektrodowy $In^{3+} + 3e \rightarrow In(Hg)$ i w ten sposób formuje się charakterystyka $I-E$ z ujemnym oporem różniczkowym, typu N-NDR.

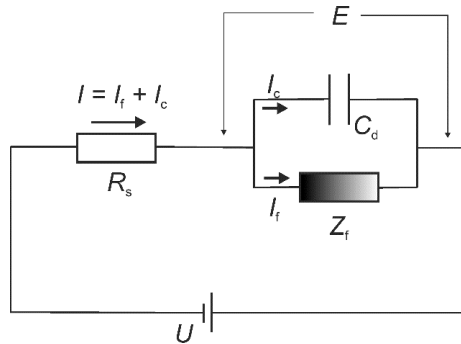
Rozpatrując pojedynczy cykl oscylacyjny, nie tracąc nic z ogólności rozważań, przyjmijmy dla ułatwienia wyłącznie dodatnie wartości prądu i potencjału, tworzące anodową charakterystykę $I-E$. Rozpocznijmy analizę od najniższej wartości prądu w obszarze ujemnego oporu różniczkowego, której – z powodu względnie małych wtedy omowych spadków napięcia – odpowiada względnie wysoki potencjał elektrody. Jeśli wcześniej, gdy płynął wysoki prąd, warstwa dyfuzyjna została w istotnym stopniu zubożona w substancję elektroaktywną, teraz stosunkowo powolna dyfuzja może stopniowo przywracać jej powierzchniowe stężenie i prąd rośnie, podwyższając omowe spadki napięcia, a więc zmniejszając przez to potencjał E . Odpowiada to dalszemu wzrostowi prądu, czyli układ traci stabilność. Ten wzrost prądu oznacza jednak szybkie zubożenie miejsca reakcji w substancję elektroaktywną, czego relatywnie powolna dyfuzja nie jest w stanie uzupełnić, zatem po osiągnięciu pewnej maksymalnej wartości prąd zaczyna spadać, czemu towarzyszy "autokatalityczne" przesuwanie potencjału do bardziej dodatnich wartości, odpowiadających spowolnieniu reakcji elektrodowej, czyli jeszcze niższemu prądowi. Jego minimum odpowiada opisanej wyżej sytuacji początkowej i pojedynczy cykl oscylacyjny ulega domknięciu.

Dla odpowiednio dobranych wartości oporu szeregowego, podczas cyklicznie zmienianego napięcia U obserwuje się w takim procesie także przejścia między zachowaniem bistabilnym i monostabilnym. Jest to zatem przypadek elektrochemicznego układu dynamicznego, gdy oscylacje i bistabilność są ze sobą powiązane. Konkretny przykład diagramu, wskazujący współistnienie bifurkacji Hopfa i bifurkacji siodło-węzeł, zostanie pokazany w rozdziale 3.1, a w rozdz. 2.3.2 przedstawiony zostanie prowadzący do niego sposób postępowania, oparty na tzw. liniowej analizie stabilności. Analiza taka polega na diagnozie bifurkacji nie dla oryginalnego nieliniowego układu dynamicznego, lecz dla układu zlinearyzowanego przez rozwinięcie prawych stron równań różniczkowych w szereg Taylora wokół rozważanego stanu stacjonarnego i ograniczenie się do liniowych członów tego rozwinięcia. Mimo utraty pewnych cech dynamiki oryginalnego układu, na drodze odpowiednich twierdzeń matematycznych można wykazać, że postępowanie takie może być bardzo pomocne w diagnozowaniu stabilności stanów także w oryginalnym układzie nieliniowym.

2.3.2. Liniowa analiza stabilności elektrochemicznych układów dynamicznych typu N-NDR

Analiza warunków „potencjostatycznych” ($U = \text{const}$, $R_s > 0$)

W celu diagnozy zachowania oscylacyjnego w realnym układzie elektrochemicznym konieczne jest odwołanie się do obwodu zastępczego w postaci zaproponowanej przez Randlesa (rys. 7).



Rysunek 7. Typowy obwód zastępczy układu elektrochemicznego, w którym potencjał elektrody pracującej E różni się od zewnętrznie narzuconego napięcia U o omowe spadki napięcia: $E = U - (I_f + I_c)R_s$, gdzie I_f - składowa faradajowska, I_c - składowa pojemnościowa całkowitego prądu I , C_d - pojemność różniczkowa podwójnej warstwy elektrycznej elektrody pracującej, Z_f - impedancja faradajowska, ogólnie złożona z oporu aktywacyjnego (R_{act}) i wynikającej z ograniczeń transportowych impedancji Warburga, Z_w . Pomiar w warunkach d.c. (direct current) odpowiada Z_f dla zerowej częstości zmian potencjału (ang. zero frequency impedance).

Figure 7. A typical equivalent circuit of an electrochemical system in which the potential of the working electrode E differs from the externally imposed voltage U by ohmic voltage drops: $E = U - (I_f + I_c)R_s$, where: I_f - the faradaic component, I_c - the capacitive component of the total current I , C_d - differential capacitance of the double electrical layer at the working electrode, Z_f - faradaic impedance, generally composed of the activation resistance (R_{act}) and the Warburg impedance resulting from transport limitations, Z_w . Measurement under d.c. conditions corresponds to the zero frequency impedance.

W ten sposób wprowadzona zostaje dynamika ładowania powierzchni elektrody pracującej do określonego potencjału E : poprzez uwzględnienie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej (C_d) i wynikające z tego rozdzielenie całkowitego prądu na składową faradajowską I_f i składową pojemnościową I_c . Zgodnie z tym schematem, zasada zachowania ładunku przyjmuje postać:

$$\left(\frac{U-E}{R_s}\right) = I_f(E) + I_c(E) = I_f(E) + C_d A \left(\frac{dE}{dt}\right) \quad (14)$$

gdzie A jest powierzchnią elektrody. Dalsza analiza [28, 20], po przekształceniu powyższego wyrażenia do postaci opisującej dynamikę dE/dt , prowadzi do okre-

ślania czasowej ewolucji zaburzeń stacjonarnego potencjału elektrody jako proporcjonalnej do wyrażenia $\exp(\lambda t)$, gdzie λ może być liczbą rzeczywistą ujemną (wtedy zaburzenia monotonicznie zanikają w czasie i stan jest stabilny), liczbą rzeczywistą dodatnią (wtedy zaburzenia wykładniczo rosną i stan stacjonarny jest niestabilny)⁴. W rozważanym tu przypadku otrzymuje się wyrażenie o postaci $\lambda \sim -(1/R_s + dI_f/dE)$, co oznacza, zgodny z wcześniejszymi wyprowadzeniami, uściślony warunek bifurkacji siodło-węzeł, czyli wystąpienia bistabilności:

$$R_s \geq \left(\frac{dE}{dI_f}\right)_{ss} \quad (15)$$

Wymagana w celu otrzymania warunku wzbudzenia oscylacji sprzężona dynamika zmian stężenia substancji elektroaktywnej, c_s , na powierzchni elektrody, wymaga powiązania tego stężenia z wyrażeniem na prąd faradajowski procesu elektrodowego, np. dla redukcji w postaci relacji:

$$I_f = -nFAk_f(E)c_s \quad (16)$$

gdzie $k_f(E)$ oznacza heterogeniczną stałą szybkości n -elektronowego procesu: $Ox + ne \rightarrow Red$. Następnie, wykorzystując koncepcję warstwy dyfuzyjnej Nernsta o grubości δ , z liniowym w niej rozkładem stężenia c_s , można wyprowadzić równanie na dynamikę c_s i stworzyć w ten sposób układ 2 autonomicznych równań różniczkowych zwyczajnych [28, 20]:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U-E}{C_dAR_s} + \frac{nFk_f(E)c_s}{C_d} \quad (17)$$

$$\frac{dc_s}{dt} = \frac{2D_s}{\delta^2} (c_s^0 - c_s) - \frac{2k_f(E)c_s}{\delta} \quad (18)$$

gdzie c_s^0 oznacza stężenie substancji elektroaktywnej w nienaruszanej przez dyfuzję głębi roztworu. Liniowa analiza stabilności takiego dwuwymiarowego układu dynamicznego opiera się na ewolucji zaburzeń stacjonarnych wartości zmiennych E i c_s , opisaną ponownie ogólnymi zależnościami o postaci $e^{\lambda t}$. Tym razem jednak parametr λ może być także liczbą zespoloną $\lambda = \sigma + i\omega$, czyli ewolucja zaburzeń staje się wtedy proporcjonalna do $e^{\sigma t}e^{i\omega t}$. Część rzeczywista σ decyduje o tłumieniu ($\sigma < 0$) lub wzmacnianiu ($\sigma > 0$) zaburzeń stanu stacjonarnego, natomiast część urojona ω , na mocy wzoru Eulera: $e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$, matematycznie generuje periodyczne zachowanie oscylacyjne. Wartości λ wyznacza się na podstawie obliczo-

⁴ szczególnego przypadku, gdy $\lambda = 0$, nie daje się zinterpretować w ramach modelu zlinearyzowanego, ponieważ potrzebne jest wtedy uwzględnienie co najmniej członu 2. rzędu w rozwinięciu w szereg Taylora.

nych dla rozważanego stanu stacjonarnego (ss): wyznacznika ($\text{Det}(\mathbf{J}) = ad - bc$) i śladu ($\text{Tr}(\mathbf{J}) = a + d$) macierzy Jacobiego \mathbf{J} :

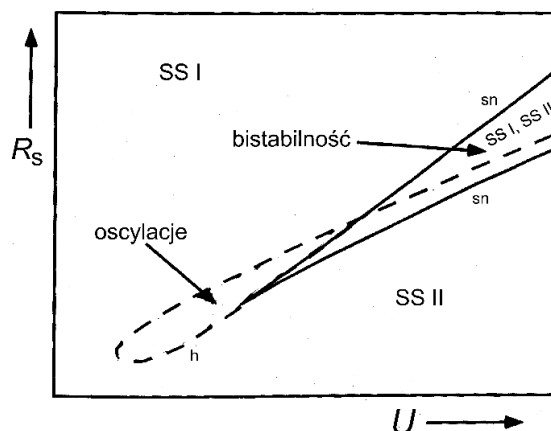
$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{ss} & \frac{\partial}{\partial c_s} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{ss} \\ \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{dc_s}{dt} \right)_{ss} & \frac{\partial}{\partial c_s} \left(\frac{dc_s}{dt} \right)_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \quad (19)$$

Z praktycznego punktu widzenia ważne jest to, że do szybkiej diagnozy typów bifurkacji wystarczą same znaki wyznacznika i śladu macierzy (19). Jeśli bowiem pod wpływem zmiany parametrów kontrolnych, takich jak zewnętrzne napięcie U i opór szeregowy R_s , osiągnięty zostanie warunek $\text{Det}(\mathbf{J}) = 0$, oznacza to wystąpienie bifurkacji siodło-węzeł, począwszy od której, w zakresie $\text{Det}(\mathbf{J}) < 0$ będzie istnieć para rozdzielonych stanów: stabilnego węzła i niestabilnego siodła, komponujących składniki fałdy układu bistabilnego. Jeśli natomiast pod wpływem zmian U i R_s osiągnięty zostanie warunek $\text{Tr}(\mathbf{J}) = 0$ przy $\text{Det}(\mathbf{J}) > 0$, jest to równoważne wystąpieniu bifurkacji Hopfa, prowadzącej, dla $\text{Tr}(\mathbf{J}) > 0$, w oryginalnym, nieliniowym układzie dynamicznym do stabilnych oscylacji, kosztem utraty stabilności przez pojedynczy stan stacjonarny. Na podstawie takiej analizy sporządza się diagram bifurkacji o ogólnej postaci pokazanej na rys. 8.

Warto tu nadmienić, że diagnoza bifurkacji siodło-węzeł i bifurkacji Hopfa dla układu typu N-NDR może zostać dokonana również na drodze analizy widm impedancyjnych. Dla niskoamplitudowych sinusoidalnych zaburzeń potencjału, odpowiedź układu dotyczy praktycznie zlinearyzowanego zakresu charakterystyki $I-E$ i w tym sensie analiza impedancyjna jest równoważna liniowej analizie stabilności. Odpowiednie kryteria wyprowadzone z idei rezonansu między własną dynamiczną charakterystyką obwodu a charakterystyką jego zewnętrznych zaburzeń, są następujące [18, 20]:

$$\text{- dla bifurkacji Hopfa:} \quad Z(\omega) = 0 \quad \text{dla } \omega = \omega_H \neq 0 \quad (20)$$

$$\text{- dla bifurkacji siodło-węzeł:} \quad Z(\omega) = 0 \quad \text{dla } \omega = 0 \quad (21)$$



Rysunek 8. Schematyczny kształt typowego diagramu bifurkacji, zestawiający możliwe zachowania dynamiczne dla procesu elektrodowego o ujemnym oporze różniczkowym typu N w obwodzie z szeregowym oporem R_s , z narzucanym zewnętrznym napięciem U : sn – punkty bifurkacji siodłowo-węzła, h – punkty bifurkacji Hopfa. Na podstawie [19].

Figure 8. Schematic shape of a typical bifurcation diagram, collecting possible dynamic behaviors for an electrode process with negative differential resistance of the N type in a circuit with series resistance R_s , with an imposed external voltage U : sn – saddle-node bifurcation points, h – Hopf bifurcation points. Based on [19].

W przypadku układu dynamicznego o trzech i większej liczbie wymiarów analiza taka jest odpowiednio bardziej skomplikowana.

Analiza warunków galwanostatycznych ($I = \text{const}$)

Uzupełniając opisany w rozdziale 2.2 przebieg eksperymentu galwanostatycznego (rys. 5), warto nadmienić, że galwanostat można traktować jako potencjostat o włączonym w obwód wysokim (teoretycznie nieskończonym) oporze szeregowym R_s i wysokim (teoretycznie nieskończonym) napięciu U , których iloraz U/R_s określa płynący prąd, praktycznie wtedy niezależny od zmian relatywnie małego oporu układu elektrochemicznego. Tym samym realny obwód galwanostatyczny zawiera ustalony wysoki opór R_s , którego zatem nie można regulować od zera. W świetle diagramu na rys. 8, ten nieunikniony znaczny szeregowy opór oznacza, iż układ o charakterystyce N-NDR nie powinien wykazywać oscylacji, lecz co najwyżej właściwą reżimowi „wysokooporowemu” bistabilność, a także monostabilność. Można to uzasadnić także na drodze liniowej analizy stabilności układu równań analogicznych do (17, 18), z utrzymaniem zasady zachowania ładunku $I = I_f + I_c$, ale z zastrzeżeniem, że obecnie kontrolowany jest całkowity prąd I :

$$I = I_f + I_c = -nFAk_f(E)c_s + C_dA \frac{dE}{dt} \quad (22)$$

Wynika z tego wyrażenie na dynamikę potencjału elektrody:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{I}{C_dA} + \frac{nFk_f(E)c_s}{C_d} \quad (23)$$

Analiza stabilności układu równań (23) i (18) dowodzi, iż warunek występowania bifurkacji Hopfa ($\text{Tr}(\mathbf{J}) = 0$ dla $\text{Det}(\mathbf{J}) > 0$) tym razem nie może być osiągnięty, możliwe jest jedynie wystąpienie bifurkacji siodło-węzeł ($\text{Det}(\mathbf{J}) = 0$). Przypadają one - jak wskazano wyżej bez wyprowadzenia, a jedynie z graficznym uzasadnieniem - dla ekstremów zależności $I_f - E$ (czyli dla $(\partial I_f / \partial E)_{ss} = 0$).

Praktyka eksperymentalna dowodzi jednak, że dla niektórych układów typu N-NDR oscylacje potencjału elektrod w warunkach galwanostatycznych są możliwe, ale występują wokół tej części charakterystyki $I-E$, która ma dodatnie nachylenie. Dotyczy to jednak odpowiednio złożonego mechanizmu, wymagającego aby w charakterystyce układu elektrochemicznego miało miejsce nakładanie się przynajmniej 2 procesów: szybkiego, cechującego się ujemną impedancją i powolnego, o dodatnim nachyleniu zależności $I-E$. Przykładem jest utlenianie aldehydu mrówkowego (i pokrewnych związków niskocząsteczkowych) na wirujących elektrodach z metali przejściowych, np. rodu [29]. Stałoprądowa (tzn. dla $\omega = 0$) charakterystyka utleniania formaldehydu wykazuje wyraźny różniczkowy opór ujemny typu N, rozpoczynający się od potencjału ok. -0,35 V, który po podłączeniu odpowiedniego oporu szeregowego $R_s = 1000 - 1500 \Omega$ staje się źródłem oscylacji prądu. Obserwuje się jednak także oscylacje potencjału E w warunkach galwanostatycznych, w otoczeniu stałoprądowej charakterystyki $I-E$ o dodatnim nachyleniu, przypadającym w zakresie potencjałów ok. -0,45 V ÷ -0,35V. Widma EIS wskazują jednak w tym zakresie potencjałów znaczącą ujemną część rzeczywistą impedancji, obserwowaną dla relatywnie dużych częstości kątowych ω , a niewidoczną na charakterystyce stałoprądowej (dla $\omega \rightarrow 0$) [29]. Zatem ujemna impedancja w zakresie -0,35 ÷ -0,45 V pozostaje w tych warunkach ukryta i badany układ kwalifikuje się do wspomnianego wyżej typu HN-NDR. Jeden z modeli wyjaśniających takie galwanostatyczne niestabilności potencjału odwołuje się do relatywnie powolnego procesu adsorpcji/desorpcji inhibitora, którego obecność w zakresie względnie ujemnych potencjałów tłumi prąd, zanim w wyniku częściowej desorpcji inhibitora, będzie on mógł wzrosnąć, ujawniając dopiero wtedy także obszar N-NDR. Inny model zakłada elektrokatalityczny charakter procesu elektrodowego zachodzącego wyłącznie ze stanu zaadsorbowanego, przy czym skale czasowe procesów zmiany potencjału i dynamiki zmian stopnia pokrycia elektrody, także zależnego od potencjału, różnią się o rząd wielkości. Analiza stabilności

takiego układu (por. np. [18], [20]) potwierdza możliwość wystąpienia m. in. bifurkacji Hopfa w warunkach galwanostatycznych, w obszarze dodatniego nachylenia stałoprądowej charakterystyki $I-E$.

Podobnie jak dla układów z kontrolą potencjostatyczną, diagnoza bifurkacji w układach z kontrolą prądu I również może dokonać się na drodze pomiarów impedancji, przeliczanej teraz na admitancję Y . Odpowiednie kryteria mają następującą postać [18, 20]:

$$\text{- dla bifurkacji Hopfa: } Y(\omega) = 0 \text{ dla } \omega = \omega_H \neq 0 \quad (24)$$

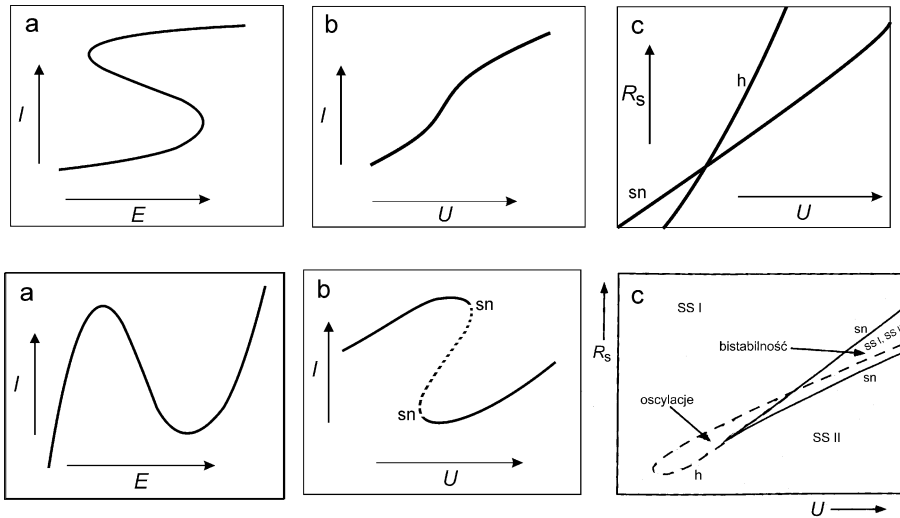
$$\text{- dla bifurkacji siodło-węzeł: } Y(\omega) = 0 \text{ dla } \omega = 0 \quad (25)$$

2.4. Porównanie układów dynamicznych z ujemnym oporem różniczkowym typu S i N

Dynamika bistabilna i oscylacyjna układów typu S-NDR (rys. 4-b) jest w pewnym sensie komplementarna do układów typu N-NDR. Jak wspomniano w rozdziale 2.2.2, z samego kształtu zależności $I-E$ dla układu S-NDR (rys. 9-a u góry) wynika, że nawet w nieobecności oporu szeregowego możliwa jest bistabilność, ale tym razem w eksperymencie potencjostatycznym, gdyż wtedy gałąź $I-E$ o ujemnym nachyleniu staje się zbiorem stanów niestabilnych. Dla odmiany, eksperyment galwanostatyczny odtwarza tym razem pełen przebieg fałdy wszystkich stanów, stabilnych w tych warunkach.

Również na odwrót, dołączenie do obwodu dostatecznie dużego szeregowego oporu R_s (rys. 9-b u góry) rozciąga zależność $I-E$ dla charakterystyki S-NDR tak, że z wielowartościowej staje się ona monotonicznie zmienną, jednowartościową funkcją, złożoną ze stanów stabilnych na diagramie $I-U$.

Zamianie ulega też przypisanie oscylacji i bistabilności na diagramie bifurkacji (rys. 9-c u góry) - mała pętla ograniczająca warunki bifurkacji Hopfa na rys. 8 (lub rys. 9-c u dołu) staje się teraz obszarem ograniczonym bifurkacjami siodło-węzeł, a bifurkacje Hopfa przenoszą się na linie odpowiadające wcześniej bifurkacjom siodło-węzeł.



Rysunek 9. Schematyczne porównanie a) charakterystyk I - E , b) wpływu oporu szeregowego R_s na przebiegi I - U oraz c) diagramów bifurkacji dla układu elektrochemicznego o charakterystyce S-NDR (u góry) i N-NDR (u dołu); $E = U - IR_s$; h – bifurkacje Hopfa, sn – bifurkacje siodło-węzeł. Na podstawie [30].

Figure 9. Schematic comparison of a) I - E characteristics, b) the influence of series resistance R_s on I - U waveforms and c) bifurcation diagrams for an electrochemical system with S-NDR (top) and N-NDR (bottom) characteristics; $E = U - IR_s$; h – Hopf bifurcations, sn – saddle-node bifurcations. Based on [30].

Istotnej zmianie ulega także dynamika potencjału elektrody, który z szybkiej zmiennej charakteryzującej się dodatnim sprzężeniem zwrotnym dla układu N-NDR staje się dla układu S-NDR szybką zmienną o sprzężeniu zwrotnym *ujemnym*. W istocie, w obecności omowych spadków napięcia, gdy rośnie potencjał, narasta również prąd, a więc także spadki omowe, co przeciwdziała wzrostowi potencjału. „Autokatalityczną” zmienną okazuje się teraz stopień pokrycia elektrody, samoprzyspieszający swój wzrost dzięki silnym wzajemnym oddziaływaniom przyciągającym cząsteczek, docierających do elektrody na drodze dyfuzji i wykazujący histerezę ze zmianą potencjału. Warto przy tym podkreślić, że charakterystyka typu S-NDR odgrywa istotną rolę w tworzeniu na powierzchni elektrod struktur typu Turinga, których wytworzenie w układach elektrochemicznych jest pionierskim osiągnięciem zespołu G. Ertla [30-33, 21].

Różnorodne struktury dyssypatywne na elektrodach nie są jednak związane wyłącznie z charakterystyką typu S-NDR. Również układy typu N-NDR mogą być źródłem licznych, choć innego typu, struktur dyssypatywnych. Powstają one m. in. w procesach elektroosadzania metali i ich stopów, przyjmując np. kształt dendrytów lub powłok o strukturze spiralnych fal, w trakcie elektroroztworzenia powierzchni

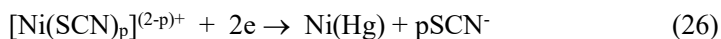
metali i półprzewodników (np. krzemu), czy elektrotleniania nieorganicznych i organicznych związków chemicznych. Przegląd tego typu zjawisk zawarty jest m. in. w [21]. Szczególną grupę stanowią także samoorganizujące się struktury towarzyszące konwekcji cieczy inicjowanej na różne sposoby, w tym na drodze procesów elektrodowych [21].

3. WYBRANE PRZEJAWY DYNAMICZNEJ SAMOORGANIZACJI W UKŁADACH ELEKTROCHEMICZNYCH

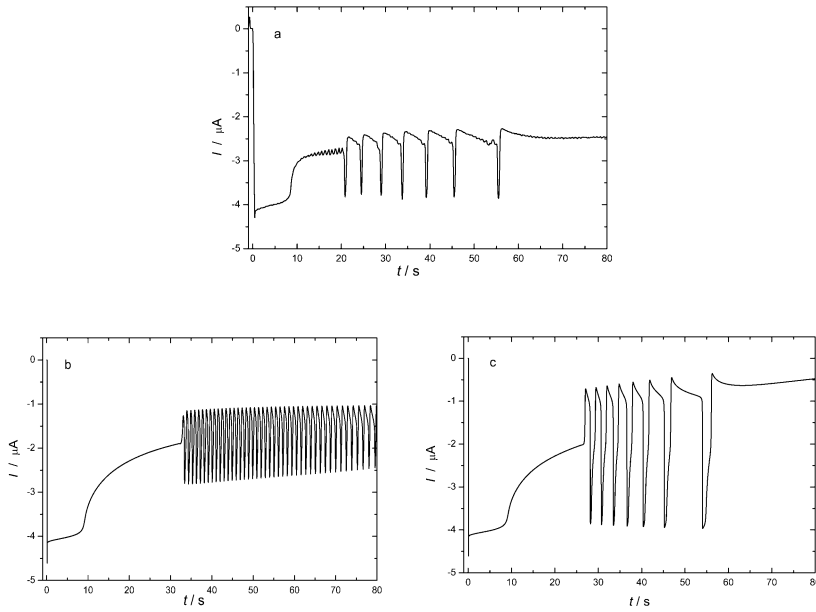
Ze względu na główny cel tego opracowania, jakim jest uhonorowanie jubileuszu Prof. dr. hab. Zbigniewa Galusa, w niniejszym rozdziale zostaną zwięźle zestawione najważniejsze nasze prace poświęcone oscylacjom, multistabilności i tworzeniu dysypatywnych struktur przestrzennych w układach elektrochemicznych, powstałe w czasach, gdy Jubilat był Kierownikiem Pracowni Elektroanalizy Chemicznej.

3.1. Oscylacje i bistabilność w elektroredukcji tiocyjanianowych kompleksów nikielu(II)

Elektroredukcja jonów nikielu(II) na elektrodzie rtęciowej, w obecności aktywnych powierzchniowo jonów tiocyjanianowych:



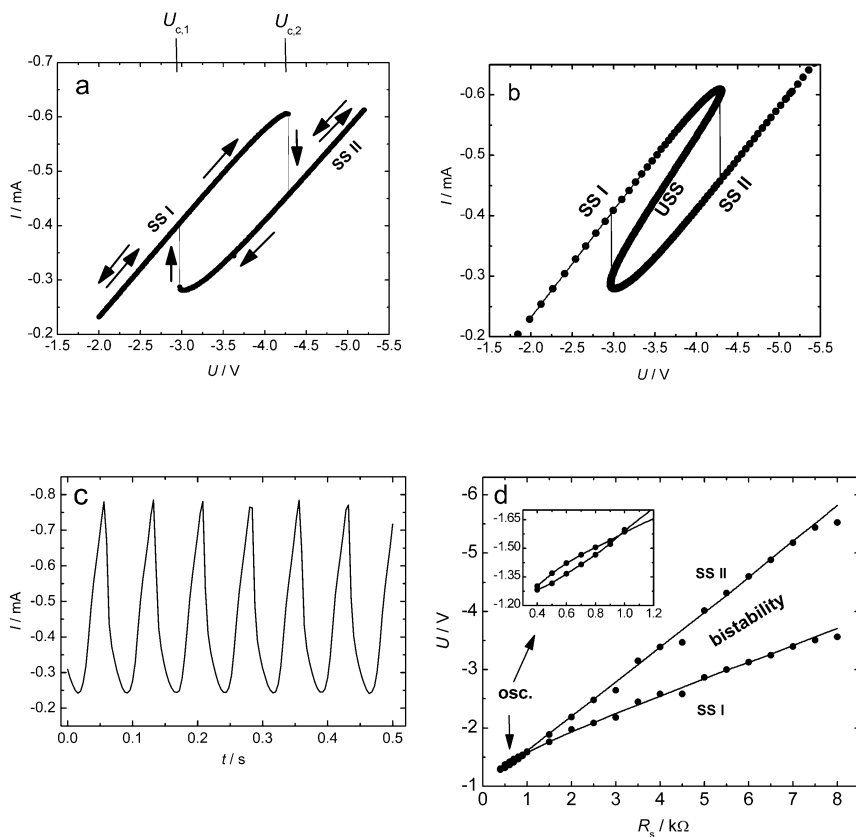
wykazuje charakterystykę typu N-NDR z tego samego powodu, jak dla elektroredukcji jonów In(III) w obecności elektrokatalitycznych jonów SCN^- . Tym samym włączenie w obwód elektrody pracującej oporu szeregowego R_s pozwala na zarejestrowanie oscylacji. Na statycznej elektrodzie rtęciowej oscylacje te mają charakter przejściowy, ze względu na dryf stanu układu wywołany rozrostem warstwy dyfuzyjnej (rys. 10-a), co można było ująć także w odpowiednim modelu numerycznym (rys. 10-b,c) [34].



Rysunek 10. Doświadczalny (a) i modelowy (b, c) przebieg chronoamperometrycznej elektroredukcji $2,1 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2,0$ mol dm^{-3} NaSCN . Napięcie zewnętrzne $U = -1,6$ V, rezystancja szeregową $R_s = 250$ k Ω , $A = 1,17 \times 10^{-2}$ cm^2 . Modele numeryczne uwzględniały postępujący wzrost grubości warstwy dyfuzyjnej i wykorzystywały metodę różnic skończonych do całkowania równań różniczkowych cząstkowych. Parametry modelu podano w [34]. Przedruk z [34], Copyright 2000, za zgodą Elsevier.

Figure 10. Experimental (a) and modeled (b, c) courses of the chronoamperometric electroreduction of 2.1×10^{-3} mol dm^{-3} $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2.0$ mol dm^{-3} NaSCN . External voltage $U = -1.6$ V, serial resistance $R_s = 250$ k Ω , $A = 1.17 \times 10^{-2}$ cm^2 . The numerical models took into account the spatial development of the diffusion layer and used the finite difference method to integrate partial differential equations. For parameters of the model, cf. Ref. [34]. Reprinted from [34], Copyright 2000, with permission from Elsevier.

Stosując natomiast strumieniową elektrodę rtęciową, zapewniającą ustaloną grubość warstwy dyfuzyjnej, uzyskano bistabilność (rys. 11- a, b) oraz ustabilizowane (tzn. o ustalonej amplitudzie) oscylacje (rys 11- c) [35]. Te dynamiczne zachowania zostały także ujęte w odpowiedni eksperymentalny diagram stabilności (bifurkacji) (Rys. 11 – d), możliwy także do teoretycznego wyznaczenia na drodze liniowej analizy stabilności [36].



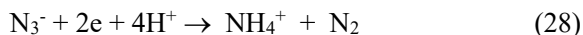
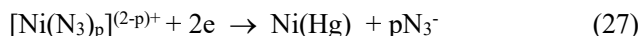
Rysunek 11. Przejawy dynamicznych niestabilności w elektroredukcji tiocyjanianowych kompleksów niklu(II) na strumieniowej elektrodzie rtęciowej; (a) obserwowana eksperymentalnie bistabilność dla $R_s = 5,5 \text{ k}\Omega$; (b) pełny diagram stabilnych i niestabilnych stanów stacjonarnych dla obrazu z rys. (a); (c) oscylacje prądowe dla $U = -1,47 \text{ V}$ i $R_s = 0,82 \text{ k}\Omega$; (d) diagram bifurkacji dla układu $5,0 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaSCN}$. Pozostałe parametry podano w [35]. Przedruk za zgodą z [35]. Copyright 2002 American Chemical Society.

Figure 11. Manifestations of dynamic instabilities in the electroreduction of nickel(II) thiocyanate complexes on a streaming mercury electrode; (a) experimentally reported bistability for $R_s = 5.5 \text{ k}\Omega$; (b) complete diagram of stable and unstable steady states for the image in Fig. (a); (c) current oscillations for $U = -1.47 \text{ V}$ and $R_s = 0.82 \text{ k}\Omega$; (d) bifurcation diagram for the system $5.0 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaSCN}$. The remaining parameters are given in [35]. Reprinted with permission from [35]. Copyright 2002 American Chemical Society.

3.2. Tristabilność w elektrodredukcji azydkowych kompleksów niklu(II)

Przed odkryciem układu tristabilnego w naszej grupie badawczej znane były tylko nieliczne przypadki takiego złożonego zachowania w rzeczywistych układach chemicznych. W układach homogenicznych (ale jedynie w warunkach stałego przepływu reagentów przez reaktor) tristabilność opisano w: układzie $\text{ClO}_2^- - \text{I}^- - \text{IO}_3^- - \text{H}_3\text{AsO}_3$ [37], w układzie $\text{MnO}_4^- - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ [38], a także $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$, należącym do specyficznej grupy oscylatorów pH [39]. Zjawisko to było także przedmiotem rozważań modelowych [40, 41]. W układach elektrochemicznych pierwsze obserwacje tristabilności dotyczyły galwanostatycznego utleniania pierwszorzędowych alkoholi (metanolu, etanolu, 1-butanolu) na wirującej elektrodzie platynowej [42 – 44].

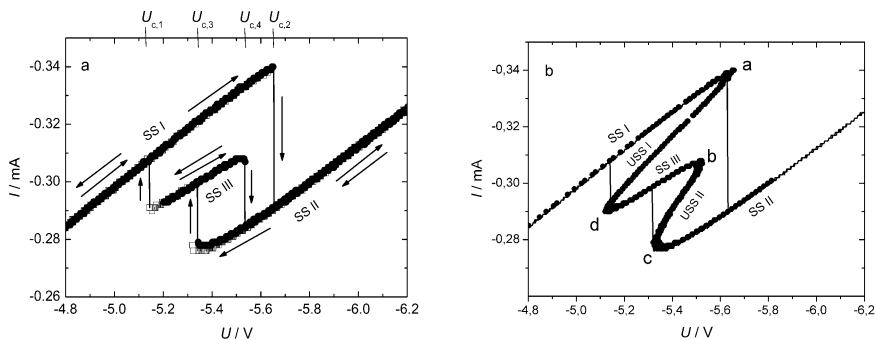
W badanych przez nas reakcjach elektrodowych wykrycie tristabilności wymagało znalezienia układu elektrochemicznego o charakterystyce $I-E$ wykazującej sekwencję dwóch obszarów ujemnego oporu różniczkowego typu N. Efekt ten otrzymano dzięki superpozycji elektrodredukcji jonu centralnego i niewielkiej, kontrolowanej stężeniem jonów H^+ , części ligandów azydkowych w tym kompleksie niklu(II) [45]:



Po włączeniu w obwód odpowiedniego oporu szeregowego R_s możliwe okazało się zarejestrowanie zachowania tristabilnego (rys. 12-a) i sporządzenie pełnego diagramu stanów stabilnych i niestabilnych w postaci podwójnej fałdy (rys. 12-b).

3.3 Konwekcyjna bistabilność w elektrodredukcji jonów Hg(II) na elektrodzie rtęciowej

Elektrodredukcja jonów $\text{Hg}(\text{II})$ na elektrodzie rtęciowej, w połączeniu z przebiegającą na jej powierzchni równowagową reakcją synproporcjonowania $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightarrow \overset{\longrightarrow}{\longleftarrow} \text{Hg}_2^{2+}$ prowadzi do istotnych lokalnych gradientów napięcia międzyfazowego. Generuje to powierzchniowe ruchy konwekcyjne (typu Marangoniego), przenoszące się na przyległe warstwy roztworu, co intensyfikuje transport jonów Hg^{2+} do elektrody. W takich warunkach zależność prądu redukcji Hg^{2+} od potencjału elektrody Hg wykazuje charakterystykę typu N-NDR



Rysunek 12. (a) Eksperymentalnie obserwowane stabilne stany stacjonarne SS I, SS II i SS III, tworzące charakterystykę tristabilną w elektroredukcji Ni(II)-N_3^- na strumieniowej elektrodzie rtęciowej, dla szeregowego oporu $R_s = 14 \text{ k}\Omega$; (b) pełny diagram stanów stabilnych i niestabilnych (USS I, USS II) odpowiadający rysunkowi (a). Parametry układu podane są w [46]. Przedruk za zgodą z [46]. Copyright 2003 American Chemical Society.

Figure 12. (a) Experimentally reported stable steady states: SS I, SS II and SS III, creating tristable characteristics in the electroreduction of Ni(II)-N_3^- on a streaming mercury electrode, for series resistance $R_s = 14 \text{ k}\Omega$; (b) complete diagram of stable and unstable (USS I, USS II) states corresponding to figure (a). The system parameters are given in [46]. Reprinted with permission from [46]. Copyright 2003 American Chemical Society.

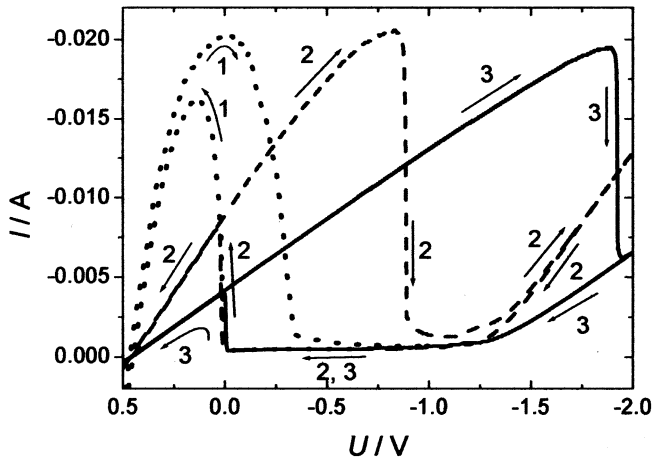
i w konsekwencji dołączenie oporu szeregowego R_s umożliwia zaobserwowanie konwekcyjnie generowanej bistabilności (rys. 13), przy jednoczesnym braku oscylacji prądowych.

Dla tego układu dynamicznego wyprowadzony został układ równań o postaci [48]:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U-E}{C_d A R_s} + \frac{nFD_{\text{Hg}^{2+}} C_{\text{Hg}^{2+}}^0}{C_d \delta(E)} \quad (29)$$

$$\frac{d\delta(E)}{dt} = \frac{2D_{\text{Ox}}}{\delta(E)} - 2v(E) \quad (30)$$

gdzie $\delta(E)$ i $v(E)$ oznaczają zależne od potencjału elektrody, odpowiednio: grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta i szybkość transportu konwekcyjnego jonów Hg^{2+} do powierzchni elektrody.



Rysunek 13. Histereza (bistabilność) obserwowana w wyniku cyklicznych zmian (100 mV s^{-1}) zewnętrznego narzuconego napięcia U w procesie elektroredukcji Hg(II) na płaskiej elektrodzie Hg, dla różnych wartości szeregowego oporu R_s , dodającego się do nieskompensowanego oporu wewnętrznego $R_u = 10 \Omega$: (1) $R_s = 0 \Omega$; (2) $R_s = 40 \Omega$; (3) $R_s = 90 \Omega$. Relatywnie duże prądy odpowiadają spontanicznie wzbudzonej przez ruch rtęci konwekcji, a niskie prądy – nieruchomej powierzchni Hg. Przedruk z [47], Copyright 2008, za zgodą Elsevier.

Figure 13. Hysteresis (bistability) observed as a result of cyclic changes (100 mV s^{-1}) of the externally imposed voltage U in the process of electroreduction of Hg(II) on a flat Hg electrode, for different values of the series resistance R_s , adding to the uncompensated internal resistance $R_u = 10 \Omega$: (1) $R_s = 0 \Omega$; (2) $R_s = 40 \Omega$; (3) $R_s = 90 \Omega$. The relatively large currents correspond to convection spontaneously induced by the movement of mercury, and the low currents correspond to the quiescent surface of Hg. Reprinted from [47], Copyright 2008, with permission from Elsevier.

Zgodnie z wynikami eksperymentalnymi, liniowa analiza stabilności układu (29, 30) wykazała możliwość wystąpienia jedynie bifurkacji siodło-węzeł, prowadzącej do bistabilności i zarazem niemożność bifurkacji Hopfa, czyli uzyskania oscylacji prądowych w tym układzie. Wniosek ten jest fizycznie uzasadniony niezmiennym, niezależnym od potencjału elektrody warunkiem brzegowym w postaci stałego (zerowego) stężenia szybko redukowanych jonów Hg^{2+} na powierzchni elektrody, co uniemożliwia istnienie powolnego, ujemnego sprzężenia zwrotnego na drodze dyfuzji.

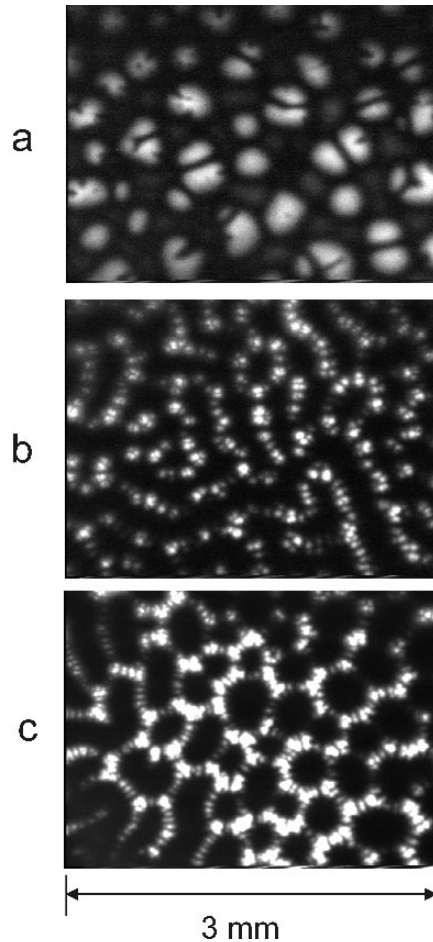
3.4. Luminescencyjne komórki konwekcyjne w cienkowarstwowej elektrolizie rubrenu

Projekt ten został zrealizowany we współpracy z Instytutem Fritza Habera Towarzystwa Maxa Plancka w Berlinie, w ramach stypendium Fundacji Alexandra von Humboldta. Przesłanką do rozpoczęcia badań było odkryta i wstępnie analizowana przez Köstlina, Schapera i Schnedlera [49, 50] samoorganizacja struktur

konwekcyjnych w cienkowarstwowej elektrolizie rubrenu, ujawniona przez przestrzenny rozkład luminescencji wynikającej z rekombinacji powstających na elektrodach anionorodników i kationorodników rubrenu ($\text{Ru}^+ + \text{Ru}^- \rightarrow 2\text{Ru}^* \rightarrow 2\text{Ru} + h\nu$). W naszych badaniach zjawiska te zostały poddane pogłębionym badaniom eksperymentalnym i modelowaniom numerycznym [51-55]. Cienkowarstwowa (20 – 200 μm) elektroliza nasyconego (ok. 4 mM) roztworu rubrenu w 1,2-dimetoksyetanie, z dodatkiem niewielkiej (ok. 10^{-5} M) ilości heksafluorofosforanu tetrabutylamoniowego ($\text{TBA}^+ - \text{HFP}^-$) jako elektrolitu zapewniającego ograniczone przewodnictwo elektryczne, ujawniła efektowne struktury konwekcyjne o różnej morfologii. Należy podkreślić, że analogiczne struktury obserwowano także wcześniej w konwekcji wywoływanej odmiennymi siłami napędowymi (np. w wyniku termicznie wytworzonego gradientu gęstości cieczy w polu grawitacyjnym mogą powstać heksagonalne komórki konwekcyjne, znane jako tzw. zjawisko Bénarda [56]). Podkreśla to uniwersalny przebieg samoorganizacji konwekcji w różnego typu układach. Przykładowe obrazy ujawnionych przez luminescencję struktur konwekcyjnych pokazuje rys. 14.

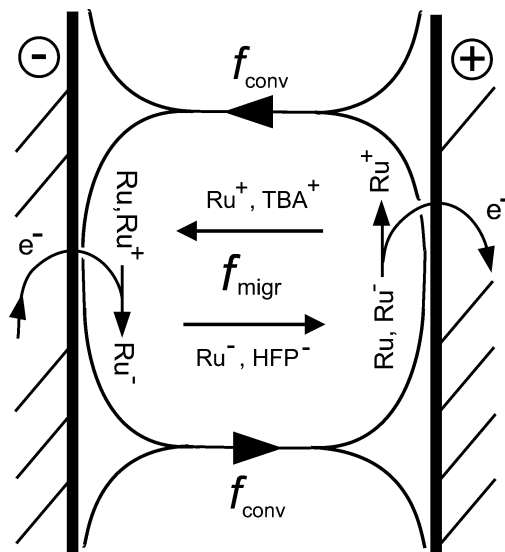
Z kolei Rys. 15 ilustruje schemat procesów transportu molekuł i jonorodników rubrenu (Ru^+ , Ru^-) oraz jonów elektrolitu podstawowego (TBA^+ , HFP^-) w obrębie pojedynczej, samoorganizującej się w trakcie elektrolizy rolki konwekcyjnej.

Hipoteza o elektrohydrodynamicznym (EHD) pochodzeniu siły napędowej pokazanej na rys. 14 konwekcji, jako wyniku oddziaływania warstw cieczy o niewielkim nieskompensowanym ładunku elektrycznym z zewnętrznym polem elektrycznym, została potwierdzona modelowaniem numerycznym [53-55].



Rysunek 14. Typowe konwekcyjne wzory luminescencyjne, obserwowane jako jasne (pomarańczowe) obszary przez przezroczystą elektrodę w cienkowarstwowym ogniwie elektrolitycznym, dla odległości międzyelektrodowej $d = 175 \mu\text{m}$ i początkowego stężenia $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] = 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Przezroczystą anodę wykonano poprzez pokrycie płytki szklanej (średnica 3 cm) warstwą ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) o grubości około 200 nm metodą napyłania. Miedziana przeciwelektroda była spolaryzowana ujemnie napięciem: (a) 3,0 V; (b) 3,5 V, (c) 4,0 V. Sześciokątne komórki konwekcyjne dominują dla stosunkowo wysokich napięć (do 6 V) i stosunkowo niskich stężeń elektrolitu pomocniczego ($\leq 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$), natomiast okazują się trudne do zaobserwowania dla $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] > 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Przedrukowano za zgodą z [53]. Copyright 1999 American Chemical Society.

Figure 14. Typical convective luminescent patterns, visible as bright (orange) areas, observed through the transparent electrode in the thin-layer electrolytic cell, for the interelectrode distance $d = 175 \mu\text{m}$ and initial concentration of $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] = 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. The transparent anode was made by coating the glass plate (diameter 3 cm) with an ITO layer ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) of about 200 nm thickness by sputtering. The copper counter-electrode was polarized negatively with the voltage: (a) 3.0 V; (b) 3.5 V, (c) 4.0 V. Hexagonal convective cells predominate for relatively high voltages (up to 6 V) and relatively low concentrations of the supporting electrolyte ($\leq 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$), while they appear difficult to observe at $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] > 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Reprinted with permission from [53]. Copyright 1999 American Chemical Society.



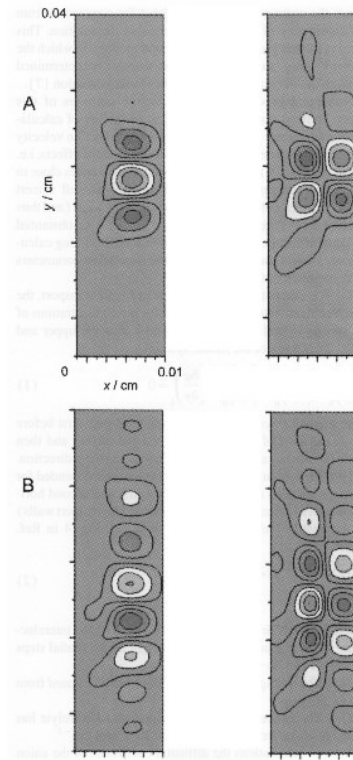
Rysunek 15. Schematyczny obraz reakcji elektrochemicznych i procesów transportu zachodzących w pojedynczej rolce konwekcyjnej ogniwa cienkowarstwowego EHD (*ElectroHydroDynamic convection*). Reakcjom elektrodowym rubrenu na granicy faz towarzyszy konwekcja (f_{conv}) i migracja (f_{migr}) jonów rubrenu i elektrolitu pomocniczego. Dla uproszczenia nie wskazano strumieni dyfuzyjnych. Rekombinacja Ru^+ i Ru^- przy obu elektrodach prowadzi do chemiluminescencji. Przedrukowano za zgodą z [51]. Copyright 1998 American Chemical Society.

Figure 15. Schematic picture of electrochemical reactions and transport processes occurring in a single convective roll of the EHD (*ElectroHydroDynamic convection*) thin-layer cell. Electrode reactions of rubrene at the interfaces are accompanied with convection (f_{conv}) and migration (f_{migr}) of ions of rubrene and the supporting electrolyte. For simplification, diffusion fluxes were not indicated. Recombination between Ru^+ and Ru^- in the front of both electrodes leads to chemiluminescence. Reprinted with permission from [51]. Copyright 1998 American Chemical Society.

W modelu tym dokonane zostało sprzężenie między procesami elektrodowymi rubrenu, dyfuzją i migracją wszystkich cząsteczek i jonów oraz konwekcyjnym ruchem zawierającej te indywidualia cieczy, modelowanym przez całkowanie równania Naviera-Stokesa w układzie dwuwymiarowym [57]:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{1}{\rho} [-\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{F}] \quad (31)$$

W równaniu (31) \mathbf{v} oznacza wektor prędkości cieczy, ρ - gęstość cieczy, η - jej lepkość dynamiczną, a \mathbf{F} jest wektorem objętościowej siły napędowej konwekcji (N m^{-3}). Modelowe narodziny i rozwój współdziałających rolek konwekcyjnych pokazuje rys. 16.



Rysunek 16. Postęp samoorganizacji w ewolucji konwekcji EHD w funkcji czasu, przedstawiony w postaci (A) składowej x i (B) składowej y wektora prędkości cieczy w dwuwymiarowym cienkowarstwowym modelowym układzie elektrolitycznym. Górny rząd: $t = 208$ ms, dolny rząd: $t = 583$ ms. Współczynnik dyfuzji anionu elektrolitu pomocniczego $D_{An} = 2,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, współczynniki dyfuzji wszystkich pozostałych indywidualów wynoszą $6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dalsze parametry i opis modelu numerycznego podano w [55], Copyright 2000, za zgodą Elsevier (adaptowane do wersji monochromatycznej).

Figure 16. The progress of self-organization in the evolution of EHD convection as a function of time, presented in terms of (A) the x component and (B) the y component of the fluid velocity vector in two-dimensional thin-layer model electrolytic cell. Top row: $t = 208$ ms, bottom row: $t = 583$ ms. The diffusion coefficient of the auxiliary electrolyte anion $D_{An} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, while the diffusion coefficients of all other species are $6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Further parameters and description of the numerical model are given in [55], Copyright 2000, with permission from Elsevier (adapted to gray-scale version).

UWAGI KOŃCOWE

Obecny obszerny stan wiedzy o chemicznych i elektrochemicznych układach dynamicznych sugeruje postawienie pytania o przyszłość badań w tej dziedzinie. Niewątpliwie zasadnicze mechanizmy multistabilności i oscylacji w różnych procesach zostały dość dobrze poznane, choć oczywiście szczegóły konkretnych

mechanizmów reakcji mogą być nadal przedmiotem dyskusji. Dotychczasowe osiągnięcia pozwoliły też na dostrzeżenie uniwersalnych reguł, według których dokonują się jakościowe zmiany zachowań dynamicznych, ujmowane w schematy odpowiednich bifurkacji. Prowadzone są jednak badania dynamiki bardziej złożonych zespołów (sieci) wzajemnie powiązanych układów dynamicznych, z uwzględnieniem istotnego problemu ich synchronizacji, co ukrywa się pod współczesnym znaczeniem terminu „*complex systems*” [58]. Jednym z intensywnie badanych obecnie zagadnień jest tworzenie tzw. struktur chimerycznych, w których zespoły identycznych sprzężonych oscylatorów ulegają spontanicznie rozdzieleniu na współlistniejące podgrupy wewnętrznie zsynchronizowane i zdesynchronizowane, co może mieć odniesienie do pewnych aspektów pracy mózgu [58-60]. Badania dotyczą więc zarówno układów nieożywionych, jak i ożywionych oraz ich modeli, ponieważ np. żywy organizm można uważać za szczególnie złożony system wzajemnie sprzężonych podukładów dynamicznych. Godne odnotowania są też próby wykorzystania reakcji oscylacyjnych do konstruowania „komputera chemicznego”, także z wykorzystaniem algorytmów ewolucyjnych i chemicznych modeli pamięci [61-63]. W takich interdyscyplinarnych badaniach chemia jest jednak (niestety) skromnie reprezentowana. Postarajmy się zatem w swojej działalności naukowej i edukacyjnej wzbudzić zainteresowanie młodej generacji chemików dynamiką nieliniową, choćby przez pokazy najbardziej atrakcyjnych wizualnie chemicznych reakcji oscylacyjnych, ale koniecznie opatrzone wyjaśnieniem, dlaczego są one tak ważne dla zrozumienia świata, w którym żyjemy – bo przecież nasz świat jest **układem dynamicznym** i układ ten jest zasadniczo **nieliniowy**...

PODZIĘKOWANIA

Autor dziękuje Panu Prof. dr. hab. Zbigniewowi Galusowi za przychylne potraktowanie idei poszerzenia tematyki badań prowadzonych w ówczesnej Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Wydziału Chemii UW o zagadnienia związane z samoorganizacją elektrochemicznych układów dynamicznych. Autor dziękuje także wszystkim swoim byłym i obecnym współpracownikom, wymienionym jako współautorzy podanych niżej wspólnych publikacji [34 – 36, 45-48, 51, 52], za ich nieoceniony wkład do badań eksperymentalnych.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] S. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos – with Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering*, wyd. 2. Westview, Boulder, 2015
- [2] F. Schlögl, *Z. Phys.* 1971, **248**, 446
- [3] F. Schlögl, *Z. Phys.* 1972, **253**, 147
- [4] M. Orlik, *Reakcje oscylacyjne. Porządek i chaos*. WNT, Warszawa, 1996
- [5] R. G. Endres, *PLOS ONE*. 2015, **10**, e0121681
- [6] A. J. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.* 1920, **42**, 1595
- [7] V. Volterra, *Nature* 1926, **118**, 558
- [8] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley, New York, 1977
- [9] M. Orlik, *ChemTexts* 2017, **3**, 11
- [10] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 1974, **60**, 1877
- [11] J. Boissonade, P. De Kepper, in: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (Eds. R. J. Field, M. Burger) Wiley, New York, 1985, s. 223-256
- [12] M. Orlik, *ChemTexts* 2017, **3**, 12
- [13] M. Jędrusiak, M. Orlik, *Int. J. Chem. Kin.* 2015, **47**, 791
- [14] M. Orbán, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 6893
- [15] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*. OUP, New York, 1998
- [16] J. Wojtowicz *Oscillatory Behavior in Electrochemical Systems*, w: *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 8, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (ed.), Plenum Press, New York, 1973, s. 47
- [17] J. L. Hudson, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* 1994, **49**, 1493
- [18] M. T. M. Koper, *Oscillations and Complex Dynamical Bifurcations in Electrochemical Systems*. w: I. Prigogine, S. A. Rice SA (ed.) *Adv. Chem. Phys.* 1996, **XCII**, 161
- [19] K. Krischer, *Principles of Temporal and Spatial Pattern Formation in Electrochemical Systems*, w: *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 32 (B. E. Conway et al. (ed.)) Kluwer, New York, 1999
- [20] M. Orlik, *Self-organization in Electrochemical Systems. Vol. I. General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities*. In: *Monographs in Electrochemistry* (Ed. F. Scholz), Springer, Heidelberg, 2012
- [21] M. Orlik, *Self-organization in Electrochemical Systems. Vol. II. Spatiotemporal Patterns and Control of Chaos*. In: *Monographs in Electrochemistry* (Ed. F. Scholz), Springer, Heidelberg, 2012
- [22] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press, Taylor and Francis, Boca Raton, 2007
- [23] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, wyd. 2 ang. Ellis Horwood – PWN, N.Y. – Warsaw, 1994
- [24] P. Glansdorff, I. Prigogine, *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley, New York, 1971
- [25] A. L. Kawczyński, *Reakcje chemiczne – od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu*. WNT, Warszawa, 1990
- [26] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* 1970, **25**, 245
- [27] H. Gerischer, *Angew. Chem.* 1958, **10**, 285
- [28] M. T. M. Koper, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 1991, **303**, 73
- [29] M. T. M. Koper, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998, **94**, 1369
- [30] K. Krischer, *J. Electroanal. Chem.* 2001, **501**, 1
- [31] N. Mazouz, K. Krischer, *J. Phys. Chem. B*. 2000, **104**, 6081
- [32] Y. J. Li, J. Osolovitch, N. Mazouz, F. Plenge, K. Krischer, G., *Ertl. Science* 2001, **291**, 2395
- [33] A. Bonnefont, H. Varela, K. Krischer, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3408

- [34] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Electroanal. Chem. 2000, **486**, 65
- [35] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Phys. Chem. B. 2002, **106**, 1058
- [36] M. Orlik, R. Jurczakowski, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 7527
- [37] M. Orbán, C. Dateo, P. De Kepper, I. R. Epstein. J. Am. Chem. Soc. 1982, **104**, 5911
- [38] A. Nagy, L. Treindl, J. Phys. Chem. 1989, **93**, 2807
- [39] K. Chie, N. Okazaki, Y. Tanimoto, I. Hanazaki, Chem. Phys. Lett. 2001, **334**, 55
- [40] A. Tockstein, Chem. Phys. Lett. 1992, **188**, 5
- [41] N. Ganapathisubramanian, J. Phys. Chem. 1992, **96**, 446
- [42] M. Schell, J. Electroanal. Chem. 1998, **457**, 221
- [43] S. Chen, M. Schell, J. Electroanal. Chem. 1999, **478**, 108
- [44] S. Chen, M. Schell, Electrochim. Acta. 2000, **478**, 3069
- [45] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Electroanal. Chem. 2005, **574**, 311
- [46] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Phys. Chem. B. 2003, **107**, 10148
- [47] M. T. Gorzkowski, R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Electroanal. Chem. 2008, **815**, 135
- [48] M. Orlik, M. T. Gorzkowski, J. Electroanal. Chem. 2008, **617**, 64
- [49] H. Köstlin, H. Schaper, Phys. Lett. 1980, **76A**, 455
- [50] H. Schaper, H. Köstlin, E. Schnedler, J. Electrochem. Soc. 1982, **129**, 1289
- [51] M. Orlik, J. Rosenmund, K. Doblhofer, G. Ertl, J. Phys. Chem. B. 1998, **102**, 1397
- [52] M. Orlik, K. Doblhofer, G. Ertl, J. Phys. Chem. B. 1998, **102**, 6367
- [53] M. Orlik, J. Phys. Chem. B. 1999, **103**, 6629
- [54] M. Orlik, Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, **1**, 5359
- [55] M. Orlik, Electrochem. Commun. 2000, **2**, 522
- [56] H. Bénard, Ann. Chem. Phys. 1901, **23**, 62
- [57] M. Griebel, Th. Dornseifer, T. Neunhoeffler, Numerische Simulation in der Strömungsmechanik. Eine praxisorientierte Einführung. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1995
- [58] H. J. Jensen, Complexity Science. The Study of Emergence, Cambridge University Press, Cambridge, 2023
- [59] M. J. Panaggio, D. M. Abrams, Nonlinearity, 2015, **28**, R67
- [60] S. Boccaletti, A. N. Pisarchik, C. I. del Genio, A. Amann, Synchronization. From Coupled Systems to Complex Networks. Cambridge University Press, Cambridge, 2018
- [61] A. Bose, P. Dittrich, J. Górecki, Frontiers in Chem. 2022, **10**, 90198
- [62] J. Górecki, Entropy, 2022, **24**, 1054
- [63] J. Górecki, F. Muzika, Biomimetics. 2023, **8**, 154

Praca wpłynęła do Redakcji 10 maja 2024 r.

