



УДК 530.182

О. І. Гічан

Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Визначено вплив форми електрода на виникнення нестійкості Хопфа, що дає початок спонтанним періодичним коливанням струму у модельній електрохімічній системі. Електрохімічна реакція у вибраній моделі пов'язана з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок на плоскій, циліндричній або сферичній електродній поверхні та попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста при потенціостатичних умовах експерименту. Показано, що область потенціалів, де в системі може виникнути нестійкість Хопфа, є найбільшою для випадку плоского електрода. Така область потенціалів для сферичного електрода є найменшою.

У різноманітних нерівноважних системах можна спостерігати спонтанне виникнення коливань та більш складних самоорганізованих структур [1–3]. Основні принципи їх формування та динаміки універсальні, тобто не залежать від природи окремої системи. Одним із механізмів формування нерівноважних структур є спільна дія локального нелінійного процесу перетворення, що має позитивний зворотний зв'язок (автокаталіз, поверхневі фазові переходи та інші), і транспортних процесів, таких як дифузія і міграційні струми, що просторово зв'язують локальну реакційну динаміку системи. Зв'язок реакційно-дифузійної динаміки з ефектом границь до сьогодні є предметом теоретичних і експериментальних досліджень [4–11].

Дана робота є продовженням біфуркаційних досліджень модельної електрохімічної системи, що адекватно описує процес анодного розчинення — пасивації металів або окислення малих органічних молекул на поверхні благородних металів [6–11]. У роботі наведено необхідні умови для реалізації нестійкості Хопфа у вибраному модельному процесі на поверхні циліндричного електрода та проведено порівняння з раніше отриманими нами результатами для плоского та сферичного електродів [8–11].

Умови реалізації у системі динамічної нестійкості Хопфа, що веде до появи періодичних коливань струму, визначаються за імпедансними діаграмами [12–15]. Як відомо, імпе-

данний спектр дає лінійну інформацію про електрохімічну систему у досить широкому діапазоні частот і пов'язаний із біфуркаційним аналізом її стійкості.

Теоретична частина. Схематично досліджуваний модельний електрохімічний процес можна подати у такому вигляді [8–11]:



де k_1, k_2 — константи швидкості прямої та зворотної хімічної реакції, а k_a, k_d, K_e — константи швидкості адсорбції, десорбції і переносу електрона відповідно.

Електроактивні частинки одного сорту, що виникають у результаті попередньої хімічної реакції, дифундують із дифузійного шару Нернста до поверхні циліндричного електрода, на якій вони адсорбуються та електрохімічно окислюються. Якщо знехтувати впливом омічних втрат і впливом подвійного шару, кінетичними рівняннями електрокаталітичної реакції на поверхні циліндричного електрода будуть

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = \nu_1(t) - \nu_2(t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right) - kc(r, t), \quad (3)$$

де $c(r, t)$ — концентрація електроактивних частинок; $\theta(t)$ — ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом; Γ — максимальна поверхнева концентрація при $\theta(t) = 1$, $k = k_1 + k_2$ — ефективна швидкість попередньої гомогенної хімічної реакції.

Запишемо граничні умови, які враховують той факт, що на поверхні електрода дифузійний потік дорівнює швидкості адсорбції–десорбції, а також те, що на відстані, більшій за величину δ , об'ємна концентрація частинок A постійна і дорівнює c_0 :

$$c(\delta, t) = c_0, \quad (4)$$

$$J_c(r_0, t) = -D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = -\nu_1(t). \quad (5)$$

Тут J_c — дифузійний потік електроактивних частинок, що адсорбуються на поверхні електрода; D — коефіцієнт дифузії; $\delta = r_0 + d$, d — товщина дифузійного шару Нернста, де відбувається зміна концентрації електроактивних частинок; c_0 — рівноважна концентрація хімічної реакції, що збігається з об'ємною концентрацією. Початок координат збігається з центром циліндричного електрода.

Швидкості адсорбції–десорбції $\nu_1(t)$ і переносу електрона $\nu_2(t)$ задовольняють рівняння

$$\nu_1(\theta(t), c(r_0, t)) = \Gamma k_a \exp\left(\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) c(r_0, t) (1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp\left(-\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) \theta(t), \quad (6)$$

$$\nu_2(t) = \Gamma K_e(t) \theta(t) = \Gamma k_e \exp(\alpha b E(t)) \theta(t), \quad (7)$$

де α — фактор симетрії електронного переносу в напрямку окислення; E — потенціал електрода; $b = F/RT$, F — число Фарадея, R — газова постійна, T — абсолютна температура; γ — атракційна постійна в ізотермі Фрумкіна, що пов'язує ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом з об'ємною концентрацією електроактивних частинок. Позитивне значення γ

відповідає притяганню, а негативне — відштовхуванню між адсорбованими частинками. При $\gamma = 0$ ізотерма Фрумкіна переходить в ізотерму Ленгмюра.

Густина фарадеевського струму задається рівнянням

$$i_f(t) = F\Gamma k_e \exp[\alpha b E(t)]\theta(t) = F\nu_2(t). \quad (8)$$

Стационарні значення потенціалу електрода E_{st} і концентрації на поверхні циліндричного електрода $c_{st}(r = r_0)$ знаходили з рівнянь (2), (3) з граничними умовами (4), (5)

$$E_{st} = (\alpha b)^{-1} \ln \left[\frac{m_c(c_0 - c_{st}(r_0))}{\Gamma k_e \theta_{st} \Omega_0} \right], \quad (9)$$

$$c_{st}(r_0) = \frac{m_c c_0 + \Gamma k_d \theta_{st} \Omega_0 e^{-\gamma \theta_{st}/2}}{m_c + (1 - \theta_{st}) \Omega_0 \Gamma k_a e^{\gamma \theta_{st}/2}}. \quad (10)$$

Тут введені такі величини: $m_c = D/d$, $\lambda = \sqrt{k/D}$, $\Omega_0 = \frac{1}{\lambda d} \left(\frac{K_0(x_0)I_0(x_\delta) - K_0(x_\delta)I_0(x_0)}{I_0(x_\delta)K_1(x_0) + I_1(x_0)K_0(x_\delta)} \right)$, $x_0 = r_0 \sqrt{k/D}$, $x_\delta = (r_0 + d) \sqrt{k/D}$, $I_0(x)$, $K_0(x)$ — модифіковані функції Бесселя нульового порядку; $I_1(x)$, $K_1(x)$ — модифіковані функції Бесселя першого порядку першого та другого роду відповідно.

Вирази для стаціонарних значень потенціалу електрода і концентрації на поверхні плоского та сферичного електрода для модельного процесу (1), а також відповідні вирази для фарадеевського імпедансу можна знайти в роботах [8–11].

Дослідження лінійної стійкості електрохімічної системи поблизу стаціонарного стану для потенціостатичних умов базується на аналізі змін нулів імпедансу при зміні потенціалу електрода [12–15]. Біфуркація Хопфа може виникнути у системі, коли її імпеданс дорівнює нулю при частоті, що не дорівнює нулю. Як відомо, нестійкість Хопфа є локальною, просторово незалежною динамічною нестійкістю, що можлива у нелінійній системі з кількома часовими шкалами (швидкими та повільними). У фазовому просторі системи вона викликає появу нового атрактора — граничного циклу (замкненої орбіти).

Імпеданс системи є відношенням відповіді системи до її збурення. Тому для обчислення комплексного фарадеевського імпедансу даної системи розглянемо її поведінку під дією періодичного сигналу малої амплітуди, що накладався на стаціонарне значення поляризаційного потенціалу.

Опускаючи розрахунки, наведемо кінцевий вираз для фарадеевського імпедансу в просторі зображень Лапласа $\left(\bar{F}(s) = \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt \right)$, де $s = \sigma + j\omega$, $j = \sqrt{-1}$ для циліндричного електрода

$$\bar{Z}_f(s) = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{\partial_\theta \nu_2 (1 + \Omega_s \partial_c \nu_1)}{\Gamma s (1 + \Omega_s \partial_c \nu_1) - \partial_\theta \nu_1} \right\}, \quad (11)$$

де частинні похідні позначені як $\partial_x u = \partial u / \partial x$ та введені такі позначення:

$$\Omega_s = \frac{1}{\lambda_s D} \left(\frac{K_0(x_{0s})I_0(x_{\delta s}) - K_0(x_{\delta s})I_0(x_{0s})}{I_0(x_{\delta s})K_1(x_{0s}) + I_1(x_{0s})K_0(x_{\delta s})} \right),$$

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{k+s}{D}}, \quad x_{0s} = r_0 \sqrt{\frac{k+s}{D}}, \quad x_{\delta s} = (r_0 + d) \sqrt{\frac{k+s}{D}},$$

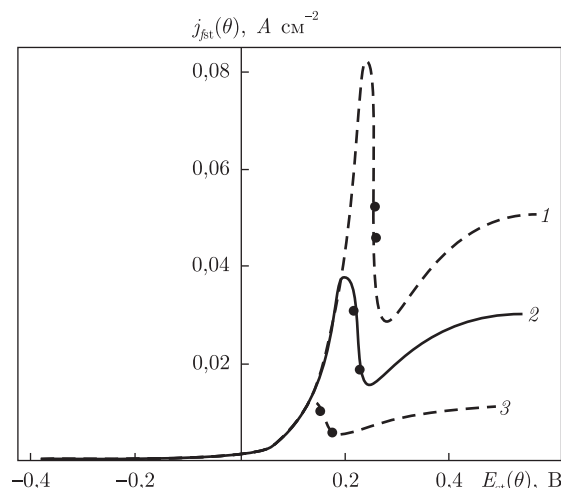


Рис. 1. Стаціонарні поляризаційні криві модельного процесу для різних форм електрода. Тут і на рис. 2–4: 1 – сфера; 2 – циліндр; 3 – площина. Точки на кривих – біфуркація Хопфа (див. табл. 1)

$$\partial_{\theta}\nu_1 = \Gamma \left\{ k_d \exp\left(-\frac{\gamma\theta_{st}}{2}\right) \left[\frac{\gamma\theta_{st}}{2} - 1\right] + k_a \exp\left(\frac{\gamma\theta_{st}}{2}\right) c_{st}(r_0) \left[\gamma\frac{1-\theta_{st}}{2} - 1\right] \right\},$$

$$\partial_c\nu_1 = \Gamma k_a (1 - \theta_{st}) \exp\left(\frac{\gamma\theta_{st}}{2}\right), \quad \partial_{\theta}\nu_2 = \Gamma k_e \exp(\alpha b E_{st}),$$

$$R_{ct} = 1 / \left(\frac{\partial i_f}{\partial E} \right)_{st} = \frac{1}{F \Gamma \alpha b k_e \exp(\alpha b E_{st}) \theta_{st}},$$

де R_{ct} – опір переносу заряду.

У випадку, коли швидкість попередньої хімічної реакції прямує до нуля, вираз імпедансу системи для циліндричного електрода (11) збігається з отриманим у роботах [6, 7].

Для визначення точок біфуркації Хопфа досліджували нулі імпедансу зі зміною потенціалу електрода. Нулі імпедансу модельного процесу (1) для циліндричного електрода знаходили з рівняння (12)

$$\Psi(s) = \Gamma s(1 + \Omega_s \partial_c \nu_1) - \partial_{\theta} \nu_1 + \partial_{\theta} \nu_2(1 + \Omega_s \partial_c \nu_1) = 0. \quad (12)$$

Перехід із простору Лапласа у простір Фур'є здійснювався заміною $s = j\omega$. Для модельних розрахунків були прийняті такі значення параметрів системи: $\Gamma = 10^{-9}$ моль \cdot см $^{-2}$; $\gamma = 8$; $\Gamma k_a = 0,1$ см \cdot с $^{-1}$; $\Gamma k_d = 10^{-5}$ моль/см $^2 \cdot$ с; $k_e = 10$ с $^{-1}$; $D = 10^{-5}$ см 2 /с; $d = 10^{-3}$ см; $\alpha = 0,5$; $c_0 = 10^{-5}$ моль/см 3 ; $F = 96484$ Кл/моль; $R = 8,314$ Дж /моль К; $T = 300$ К; $b = 38,7$ В $^{-1}$; $k = 10$ с $^{-1}$; $r_0 = 10^{-4}$ см.

Чисельні розрахунки виконані з використанням математичного пакету MathematicaTM.

Результати та їх обговорення. Стаціонарні поляризаційні $i_{fst} - E_{st}$ криві модельного процесу (1) для плоского, циліндричного та сферичного електродів при фіксованій швидкості попередньої хімічної реакції ілюструє рис. 1. Вони мають N -подібну форму з областю негативного диференційного опору (NDR). На величину струму впливають два протилежних фактори: збільшення потенціалу і зменшення концентрації електроактивних частинок у приелектродному шарі за рахунок процесу адсорбції, що нелінійно залежить від потенціалу. Коли швидкість дифузії електроактивних частинок дорівнює швидкості процесів, що

відбуваються на електроді, на вольтамперній кривій з'являється максимум. Він є наслідком конкуренції між процесами адсорбції та дифузії. Коли швидкість споживання реагуючих частинок переважає, фарадеевський струм зменшується через недостатню швидкість доставки останніх з дифузійного шару у той час, коли потенціал збільшується. Це область NDR, у якій звичайно і виникають розглядувані нестійкості. Така N-система може поводити себе подібно системам активатор — інгібітор, де потенціал відіграє роль активатора, а концентрація електроактивних частинок у приелектродному шарі виступає як інгібітор. Як відомо, саме система активатор — інгібітор є найпростішою системою, що демонструє спонтанну періодичну самоорганізацію. Коливання у такій системі виникають завдяки існуванню двох петель зворотного зв'язку — позитивної петлі у активатора, що прискорює власне зростання, та негативної у інгібітора, що в свою чергу пригнічує наростання активатора. При цьому часова шкала у інгібітора повинна бути повільнішою за таку у активатора. У системі (1) взаємодія процесів масопереносу та адсорбції–десорбції, що залежать від потенціалу і відбуваються перед реакцією переносу заряду, забезпечують цю необхідну умову.

Як видно з рис. 1, густина струму модельного процесу є найбільшою для випадку сферичного електрода і найменшою — для плоского електрода.

На рис. 2, а, б наведено параметричні залежності стаціонарної концентрації $c_{st}(\theta)$ на поверхні електрода і стаціонарного ступеня покриття поверхні електрода адсорбатом $\theta_{st}(\theta)$ від стаціонарного потенціалу електрода $E_{st}(\theta)$ для вибраних форм електрода. Як видно з рисунка, величини $c_{st}(\theta)$ та $\theta_{st}(\theta)$ є найбільшими для випадку сферичного електрода і найменшими — для плоского електрода.

З аналізу рівняння (12), а саме нулів функцій $\text{Re}[\Psi(s)]$ та $\text{Im}[\Psi(s)]$, було встановлено, що для вибраних значень параметрів у системі завжди існує дві точки біфуркації Хопфа для всіх розглянутих геометрій електрода. В точці біфуркації Хопфа система продукує власні незатухаючі періодичні коливання з певною біфуркаційною частотою. У випадку впливу на систему зовнішнього сигналу з частотою, дорівнює одному з біфуркаційних значень, отриманий вихідний сигнал дорівнюватиме вхідному, тобто пройде через систему без опору [14]. Біфуркаційні значення електрохімічних параметрів для різних форм електрода наведені у табл. 1. Область потенціалів електрода, де спостерігається нестійкість Хопфа, є найменшою для випадку сферичного електрода, та найбільшою — для плоского електрода.

Імпедансні діаграми Найквіста в 1, 3, 5 точках біфуркації Хопфа (див. табл. 1) зображені на рис. 3. Як видно з рисунка, вони складаються з двох змінених півкіл і проходять через початок координат. В області низьких частот на діаграмі є петля з від'ємною реальною частиною фарадеевського імпедансу, саме вона вказує на наявність у системі нестійкості. Ця індуктивна петля зменшується зі зменшенням симетрії електрода, тобто для площини-

Таблиця 1. Значення параметрів електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа

Форма електрода	Точки біфуркації	ω_H , Гц	θ	i_{fst} А см ⁻²	E_{st} , В
Сфера	1	251,35	0,358	0,0524418	0,259511
	2	241,49	0,309	0,0459342	0,260476
Циліндр	3	277,20	0,465	0,030818	0,218618
	4	290,96	0,235	0,0190487	0,229018
Площина	5	165,65	0,535	0,0103118	0,154732
	6	213,07	0,199	0,00583002	0,176452

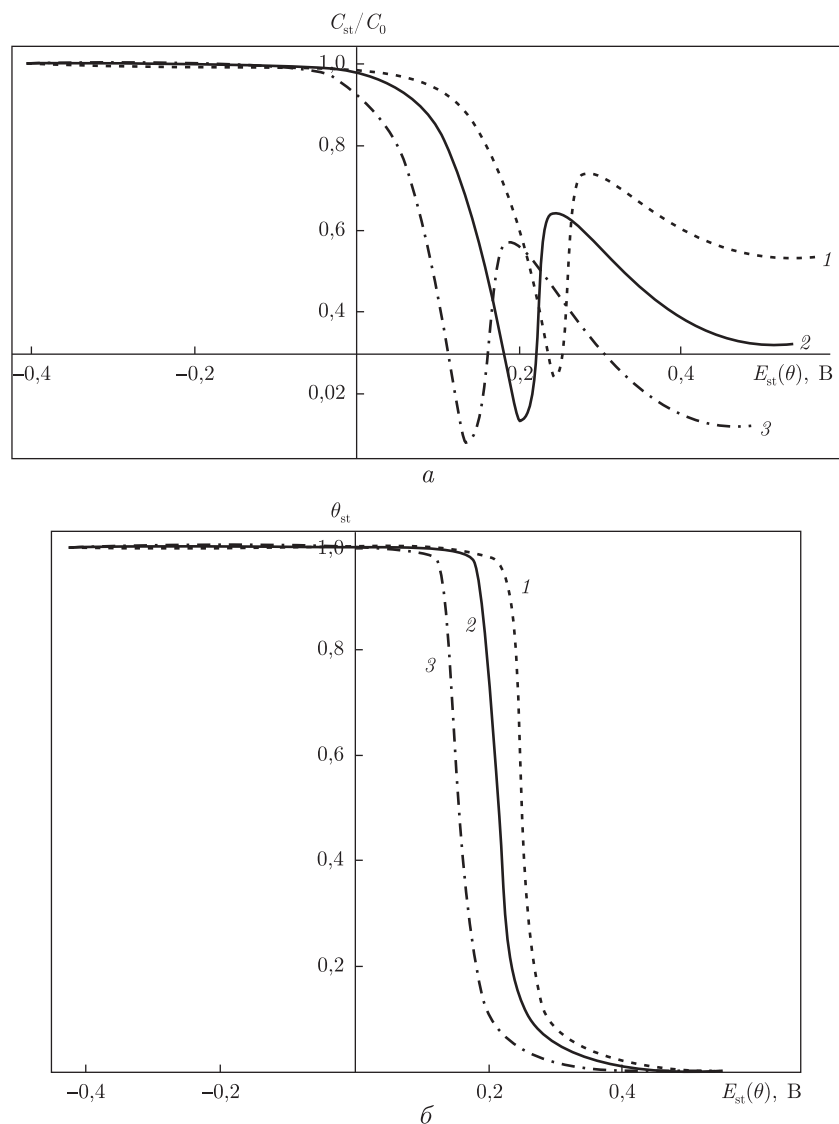


Рис. 2. Параметричні залежності стаціонарної концентрації $c_{st}(\theta)$ (а) на поверхні електрода і стаціонарного ступеня покриття поверхні електрода адсорбатом $\theta_{st}(\theta)$ (б) від стаціонарного потенціалу електрода $E_{st}(\theta)$ для вибраних форм електрода

ни ця петля є найбільшою, а для сфери — найменшою. При такій зміні форми електрода ємнісна петля з позитивною реальною частиною фарадеївського імпедансу неістотно збільшується. Точка на імпедансній діаграмі Найквіста, в якій $\text{Re}(Z(\omega)) = \text{Im}(Z(\omega)) = 0$, відповідає пороговому опору, коли в системі виникають коливання. При $\omega \rightarrow \infty$ фарадеївський імпеданс дорівнює опору переносу заряду. Всі криві сходяться у точці $\text{Re}[Z(\omega)/R_{ct}] = 1$, $\text{Im}[Z(\omega)/R_{ct}] = 0$.

Діаграми Боде-залежності модуля (а) і фазового кута (б) фарадеївського імпедансу від логарифма частоти в точках біфуркації з рис. 3 зображені на рис. 4. При $\omega = \omega_H$ модуль фарадеївського імпедансу перетворюється на нуль. У точці біфуркації Хопфа відбувається зміна функціональної залежності фазового кута фарадеївського імпедансу від частоти ω .

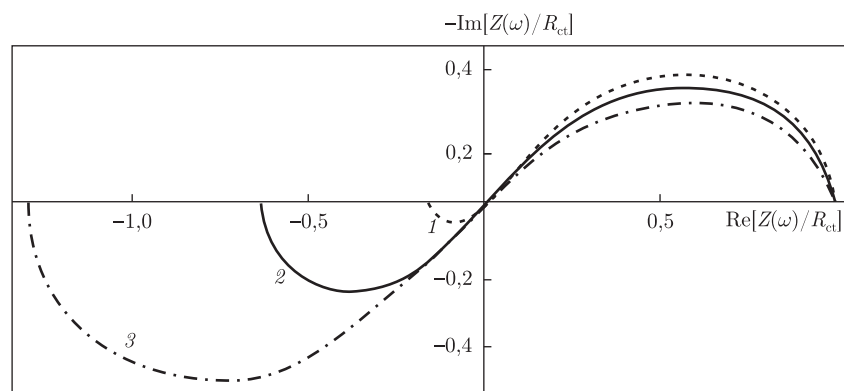


Рис. 3. Діаграми Найквіста поведінки фарадеївського імпедансу в комплексній площині в точках біфуркації Хопфа

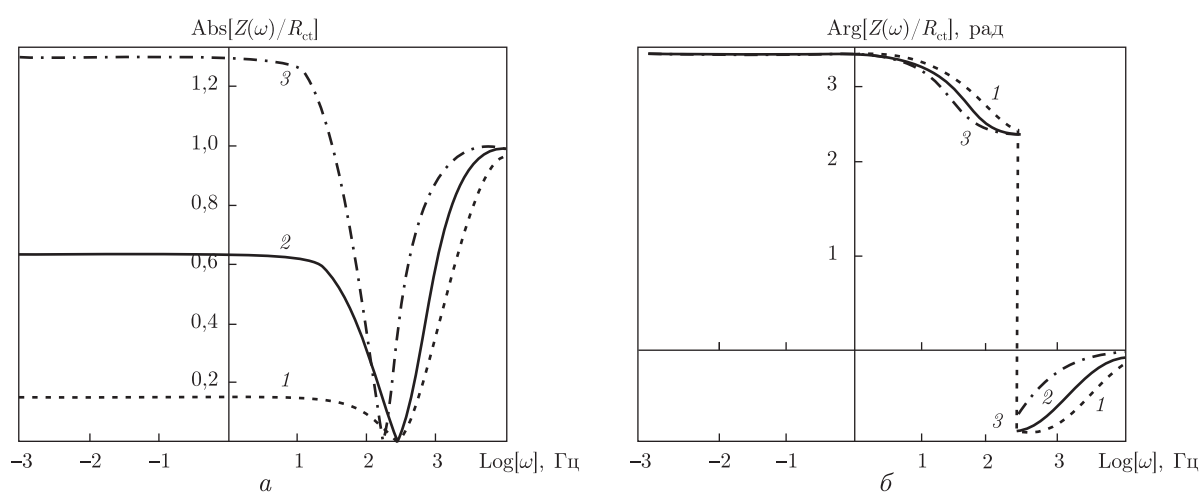


Рис. 4. Діаграми Бодє поведінки модуля $Abs[Z(\omega)/R_{ct}]$ (а) і фазового кута $Arg[Z(\omega)/R_{ct}]$ (б) фарадеївського імпедансу від логарифма частоти в точках біфуркації Хопфа

Таким чином, одержані результати вказують на те, що форма електрода має велике значення у виникненні нестійкості Хопфа в модельному електрокаталітичному процесі з попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста. Зменшення симетрії електрода є причиною збільшення області розглядуваної нестійкості. Отримані результати допоможуть зрозуміти складну динаміку нерівноважних систем і знайти шляхи її контролю.

1. *Sadeghi S., Thompson M.* Temporal patterns and oscillatory voltage perturbation during an electrochemical process // *Phys. Chem. Phys.* – 2010. – **12**. – P. 6795–6809.
2. *Kiss I. Z., Munjal N., Scott M. R.* Synchronized current oscillations of formic acid electro-oxidation in a microchip-based dual-electrode flow cell // *Electrochim. Acta.* – 2009. – **55**. – P. 395–403.
3. *Fukushima S., Nakanishi T., Nakato Y., Ogawa T.* Selection principle for various modes of spatially nonuniform electrochemical oscillations // *J. Chem. Phys.* – 2008. – **128**. – 014714, 10 pp.
4. *Lee J., Christoph J., Noh T.* Edge effects in an electrochemical reaction: HCOOH oxidation on a Pt ribbon // *Ibid.* – 2007. – **126**. – P. 144702–144707.
5. *Cioffi A. G., Scott M. R., Kiss I. Z.* Electrochemical oscillations of nickel electrodisolution in an epoxy-based microchip flow cell // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – **659**. – P. 92–100.
6. *Гічан О. І., Потоцька В. В., Омельчук А. О.* Вплив геометрії електрода на виникнення нестійкості Хопфа при електрохімічному розчиненні металів // *Доп. НАН України.* – 2009. – № 11. – С. 128–134.

7. *Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А.* Геометрия электрода и неустойчивость Хопфа // Электрохимия. – 2010. – **46**, № 5. – С. 525–531.
8. *Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А.* Влияние кинетических параметров предшествующей химической реакции на возникновение неустойчивости в электрохимической системе с электрокаталитическим окислением // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 130–136.
9. *Потоцкая В. В., Гичан О. И.* Динамические неустойчивости модельной электрохимической системы с электрокаталитическим окислением и предшествующей химической реакцией // Электрохимия. – 2011. – **47**, № 3. – С. 358–366.
10. *Гичан О. И.* Влияние толщины диффузионного слоя на возникновение динамических неустойчивостей в модельном электрокаталитическом процессе // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 137–143.
11. *Потоцкая В. В., Гичан О. И.* Об устойчивости модельного электрокаталитического процесса с изотермой адсорбции Фрумкина, происходящего на сферическом электроде // Электрохимия. – 2012. – **48**, № 2. – С. 171–180.
12. *Koper M. T. M., Sluyters J. H.* Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions // J. Electroanal. Chem. – 1994. – **371**, No 1–2. – P. 149–159.
13. *Koper M. T. M.* Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy // Ibid. – 1996. – **409**, No 1–2. – P. 175–182.
14. *Koper M. T. M.* Non-linear phenomena in electrochemical systems // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – **94**, No 10. – P. 1369–1378.
15. *Naito M., Tanaka N., Okamoto H.* General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems // J. Chem. Phys. – 1999. – **111**. – P. 9908–9917.

*Институт хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 17.05.2013

О. И. Гичан

Особенности возникновения неустойчивости Хопфа на заряженной границе плоской, цилиндрической и сферической формы

Определено влияние формы электрода на возникновение неустойчивости Хопфа, которая дает начало спонтанным периодическим колебаниям тока в модельной электрохимической системе. Электрохимическая реакция в выбранной модели связана с потенциалозависимой адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц на плоской, цилиндрической или сферической электродной поверхности и предшествующей химической реакцией в диффузионном слое Нернста при потенциостатических условиях эксперимента. Показано, что область потенциалов, где в системе может возникнуть неустойчивость Хопфа, будет наибольшей для случая плоского электрода. Такая область потенциалов для сферического электрода является наименьшей.

O. I. Gichan

Peculiarities of the Hopf instability onset on a charged interface of planar, cylindrical, and spherical forms

The effect of the electrode shape on the onset of a Hopf instability giving rise to spontaneous periodic current oscillations in a model electrochemical system is determined. An electrochemical reaction in the chosen model is related to the potential-dependent adsorption/desorption of electroactive particles on a planar, cylindrical, or spherical interface and to a preceding chemical reaction in the Nernst diffusion layer under potentiostatic experimental conditions. It is shown that a potential range where the Hopf instability can be realized in the system is the largest in the case of a planar electrode. Such a potential range for a spherical electrode is the smallest.