

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	5
2	Κινητική της ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης του σιδήρου σε όξινα διαλύματα	17
2.1	Σύστημα $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ απουσία αλογόνων	17
2.2	Σύστημα $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ παρουσία αλογόνων	26
3	Δυναμικά Συστήματα	33
3.1	Εισαγωγή	33
3.2	Ορισμοί	33
3.3	Τύποι δυναμικής συμπεριφοράς	36
3.4	Διακλαδώσεις στατικής κατάστασης	42
3.5	Διακλαδώσεις οριακού κύκλου	58
3.6	Θυσανοειδείς ταλαντώσεις	63
3.7	Σύζευξη μη γραμμικών ταλαντωτών	72
3.8	Υπολογισμός διαφορών φάσης μέσω του μετασχηματισμού Hilbert . .	83
3.9	Σύζευξη θυσανοειδών ταλαντωτών	86
3.9.1	Συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις	87
3.9.2	Συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους	89
4	Πειραματικές, αριθμητικές μέθοδοι και υλικά	95
4.1	Υλικά	96
4.2	Όργανα και μέθοδοι	100

4.3	Υπολογιστικές τεχνικές	104
5	Επίδραση χημικών διαταραχών στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια	105
5.1	Χημικές συνάψεις και ηλεκτροχημική διεπιφάνεια	105
5.2	Ο ταλαντωτής Fe / H ₂ SO ₄ ως μετασυναπτικός νευρόνας	109
5.3	Χημικές διαταραχές στην ενεργή στατική κατάσταση	112
5.4	Χημικές διαταραχές στην παθητική στατική κατάσταση	116
5.5	Χημικές διαταραχές στην ταλαντούμενη κατάσταση	118
5.6	Η λειτουργία της τεχνητής χημικής σύναψης	120
6	Θυσανοειδείς ηλεκτροχημικές ταλαντώσεις	123
6.1	Δημιουργία Θυσανοειδών ταλαντώσεων υπό την επίδραση εξωτερικής διαταραχής	124
6.2	Αυτόνομες θυσανοειδείς ταλαντώσεις	129
6.2.1	Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου	134
6.2.2	Θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου	144
6.3	Επίδραση των αλογόνων κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ	152
6.4	Θυσανοειδείς ταλαντώσεις σε νευροφυσιολογικά συστήματα	154
7	Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών	157
7.1	Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου	163
7.2	Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου	173
7.3	Σύζευξη νευροφυσιολογικών θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού και τετραγωνικού τύπου	178
8	Θεωρητικό μοντέλο ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντώσεων	181
8.1	Υποσύστημα A: Ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ	182

8.1.1	Επιβολή εξωτερικής διαταραχής στο υποσύστημα A και δημιουργία θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος	190
8.2	Υποσύστημα B: Επίδραση των αλογόνων στην ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ	195
8.3	Τελικό σύστημα	198
8.4	Παράρτημα A	202
9	Συμπεράσματα	203

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε διάλυμα θειικού οξέος παρουσία ή απουσία αλογόνων παρουσιάζει ταλαντώσεις του ρεύματος που ρέει από το σύστημα υπό συνθήκες σταθερού επιβαλλόμενου δυναμικού, οι οποίες μπορεί να είναι περιοδικές, απεριοδικές, χαοτικές κ.λ.π.. Συνεπώς το σύστημα αυτό είναι ένα μη γραμμικό δυναμικό ηλεκτροχημικό σύστημα. Ένα συγκεκριμένο δυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο αλληλοεξαρτώμενων μεταβλητών, οι οποίες μπορεί να μεταβάλλονται με το χρόνο με τρόπο ο οποίος είναι, τουλάχιστον θεωρητικά, προβλέψιμος με την προϋπόθεση ότι οι εξωτερικές επιδράσεις που ασκούνται στο σύστημα είναι γνωστές [1].

Ο όρος “δυναμική συμπεριφορά” αποτελεί γνωστή έννοια για διάφορους κλάδους της φυσικής, όπως η κλασική μηχανική και ο ηλεκτρομαγνητισμός, αλλά συναντάται και σε ένα ευρύ αριθμό άλλων επιστημών. Έτσι μπορεί για παράδειγμα να μελετήσει κανείς τη δυναμική συμπεριφορά χημικών, βιολογικών, κοινωνικών ή οικονομικών συστημάτων, με την προϋπόθεση ότι μπορούν να βρεθούν μαθηματικά μοντέλα ικανά να περιγράψουν τη συμπεριφορά τους υπό την επίδραση των δυνάμεων που τα

διέπουν. Αυτό όμως είναι κάτι αρκετά δύσκολο και η σχετική έλλειψη ικανοποιητικής προόδου στους τομείς αυτούς έχει στρέψει το επιστημονικό ενδιαφέρον στις φυσικές επιστήμες και στις επιστήμες των μηχανικών. Από τη σκοπιά της μηχανικής λοιπόν, ένας κύριος λόγος για τον οποίο είναι επιθυμητή η κατανόηση της συμπεριφοράς ενός συστήματος, είναι το να γίνει εφικτός ο έλεγχος του συστήματος αυτού. Από την άλλη μεριά, εάν επιδιώκεται ο έλεγχος ενός συστήματος πρέπει να υπάρχει κάποια γνώση για τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα αποκρίνεται σε μια εξωτερική επίδραση που θα ασκηθεί σε αυτό. Είναι λοιπόν φυσικό επακόλουθο το ότι η μελέτη ενός συστήματος συμβαδίζει με τον έλεγχό του [1].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα συστημάτων τα οποία εμφανίζουν μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα δυναμική συμπεριφορά, είναι τα χημικά. Σε συστήματα αυτού του είδους λοιπόν είναι δυνατόν να συμβαίνουν απλές ή περίπλοκες ταλαντώσεις, ημιπεριοδικότητα και χάος. Ασταθής συμπεριφορά μπορεί να συμβεί ακόμα και όταν όλες οι εξωτερικές συνθήκες όπως η παροχή, οι συγκεντρώσεις, η θερμοκρασία κ.α. διατηρηθούν σταθερές. Ταλαντώσεις έχουν παρατηρηθεί σε αναδευόμενους αντιδραστήρες συνεχούς έργου, σε διφασικούς αντιδραστήρες υγρού - αερίου και σε ετερογενείς, επιφανειακά καταλυόμενες, αντιδράσεις [2].

Ταλαντώσεις και επιφανειακές μορφές (pattern formations) μπορούν επίσης να εμφανιστούν σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Υπάρχουν συστήματα που υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες (σταθερό δυναμικό) το ρεύμα ταλαντώνεται και σε άλλα συστήματα υπό γαλβανοστατικές συνθήκες (σταθερό ρεύμα) το δυναμικό παρουσιάζει ταλαντώσεις. Ασταθής συμπε-

ριφορά σε ηλεκτροχημικά συστήματα παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από το 1828 και από τότε έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης [2].

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις έχουν διάφορες ιδιότητες που καθιστούν τη χρήση τους σε μελέτες δυναμικών συστημάτων ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Η πρώτη, φυσικά, ιδιότητα είναι ότι έχουν παρατηρηθεί πολλοί τύποι δυναμικής συμπεριφοράς. Δεύτερον η μέτρηση του ρεύματος ή του δυναμικού μπορεί να γίνει άμεσα και εύκολα. Επιπλέον, τα επίπεδα θορύβου διατηρούνται συνήθως σε αρκετά χαμηλά επίπεδα ώστε τα αποτελέσματα μπορούν να καταγραφούν χωρίς σημαντικό σφάλμα. Τέλος η χρονική διάρκεια των ταλαντώσεων, υπό ορισμένες συνθήκες, είναι μικρή σε σχέση με την χρονική διάρκεια των μεταβολών της επιφανειακής κατάστασης, με αποτέλεσμα τα δεδομένα να λαμβάνονται υπό σταθερές συνθήκες και ο όγκος τους να είναι σχετικά μεγάλος [2].

Η πλειονότητα των ηλεκτροχημικών συστημάτων, τα οποία έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερα σημαντική δυναμική συμπεριφορά, αφορούν την ανοδική ηλεκτροδιάλυση διαφόρων μετάλλων. Εφόσον ορισμένες από τις ταλαντώσεις που παρατηρούνται συνδέονται με τη διάβρωση των μετάλλων με βελονισμούς, είναι φυσικό τέτοια ανοδικά δυναμικά φαινόμενα να έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή και ενδιαφέρον. Ταλαντώσεις και άλλου τύπου δυναμικές συμπεριφορές δε συνδέονται μόνο με ανοδικές δράσεις. Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα δυναμική συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί επίσης και σε διάφορα καθοδικά συστήματα, και ειδικά σε αυτά που περιλαμβάνουν την ηλεκτροαπόθεση διαφόρων μετάλλων, περιοχή που είναι ιδιαίτερης τε-

χνολογικής σημασίας. Τα στοιχεία καυσίμων έχουν προσελκύσει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Αυτά τα συστήματα αφορούν την απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση διαφόρων ηλεκτρο-οργανικών ουσιών. Αρκετά από τα ηλεκτροχημικά αυτά συστήματα έχουν επίσης επιδείξει σημαντική δυναμική συμπεριφορά. Περισσότερο ενδιαφέροντα παραδείγματα ηλεκτροχημικών συστημάτων, που εμφανίζουν ταλαντώσεις και άλλου τύπου δυναμική συμπεριφορά, περιλαμβάνουν ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια και φωτο-ηλεκτροχημικές διεργασίες καθώς επίσης και συστήματα όπου βιολογικές / οργανικές μεμβράνες είναι παρούσες [2].

Πιο συγκεκριμένα στοιχεία για τις περιπτώσεις στο πεδίο της ηλεκτροχημείας που έχει παρατηρηθεί αξιόλογη δυναμική συμπεριφορά παρουσιάζονται στη συνέχεια [2]:

- **Ηλεκτροδιάλυση των μετάλλων:** Στην κατηγορία αυτή μια πολύ γνωστή αντίδραση, η οποία έχει μελετηθεί εκτενώς είναι η ηλεκτροδιάλυση του Fe σε H_2SO_4 . Κατά τη δράση αυτή έχει αποδειχτεί η ύπαρξη απλών και υψηλότερης τάξης χαοτικών δομών στο πλατώ του οριακού ρεύματος. Η ηλεκτροδιάλυση του Cu σε H_3PO_4 έχει επίσης μελετηθεί διεξοδικά και έχουν παρατηρηθεί διακλαδώσεις Hopf με συνέπεια την εμφάνιση περιοδικών και χαοτικών ταλαντώσεων. Επιπλέον κατά την ηλεκτροδιάλυση του Ni σε H_2SO_4 υπό γαλβανοστατικές συνθήκες έχουν παρατηρηθεί διακλαδώσεις Hopf, διακλαδώσεις σάγματος κόμβου, χάος και ημιπεριοδικότητα [2].
- **Καθοδικές διεργασίες:** Παρόλο που οι ανοδικές ταλαντώ-

σεις είναι οι πιο κοινές, έχουν παρατηρηθεί και αρκετές περιπτώσεις ταλαντούμενων καθοδικών αντιδράσεων. Καθοδικές ταλαντώσεις έχουν παρατηρηθεί επίσης κατά την εμφάνιση ηλεκτροδίων από κασσίτερο σε ηλεκτρολύτες που περιέχουν ιόντα κασσιτέρου, απύσας κάθε οργανικής ουσίας. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν ταλαντώσεις του δυναμικού κατά την επιβολή σταθερής τιμής πυκνότητας ρεύματος, μεγαλύτερης από την πυκνότητα του οριακού ρεύματος. Καθοδικές ταλαντώσεις του δυναμικού υπό γαλβανοστατικές συνθήκες έχουν αναφερθεί και κατά την επιψευδαργύρωση, ενώ ένα από τα περισσότερο μελετημένα συστήματα σε αυτή την κατηγορία είναι αυτό της αναγωγής του In^{3+} σε ηλεκτρολύτες που περιέχουν SCN^- πάνω σε στάγδην ηλεκτρόδιο υδραργύρου [2].

- **Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις:** Η ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση μικρών οργανικών ενώσεων, όπως της φορμαλδεύδης, του μυρμηκικού οξέος καθώς και των μυρμηκικών ιόντων, έχει αποτελέσει αντικείμενο πληθώρας μελετών, λόγω της ταλαντούμενης συμπεριφοράς που παρουσιάζουν υπό γαλβανοστατικές και ημιποτενσιοστατικές συνθήκες. Το ενδιαφέρον έχει επίσης συγκεντρώσει και η δυναμική συμπεριφορά της ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης του υδρογόνου, υπό την παρουσία διαφόρων κατιόντων. Το είδος της παρατηρούμενης δυναμικής συμπεριφοράς έχει αποδειχτεί ότι εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ξένων κατιόντων. Ταλαντούμενη συμπεριφορά έχει επιδείξει και η ηλεκτροχημική αναγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ηλεκτρόδια που περιέχουν χαλκό (όπως

Cu_5FeS_4 , CuFeS_2 , Cu_2S , CuS , CuInS_2 , CuInSe_2), υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Υπό παρόμοιες συνθήκες ταλαντώσεις έχουν παρατηρηθεί και κατά τη διάρκεια της σύνθεσης CH_3OH από CO σε ηλεκτρόδια λευκοχρύσου τροποποιημένα με $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ [2].

- **Ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια:** Ένας σημαντικός αριθμός μελετών έχουν αναφέρει ταλαντώσεις και άλλου είδους ενδιαφέρουσα δυναμική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε επιφάνειες ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι οι ταλαντώσεις του ρεύματος υπό σταθερό δυναμικό που παρατηρούνται κατά τη βύθιση ενός ηλεκτροδίου από n-ημιαγωγό GaAs το οποίο βρίσκεται συνεχώς υπό φωτισμό σε διαλύματα βόρακα ($\text{KCl} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{pH} \simeq 10$). Ταλαντώσεις του ρεύματος έχουν επίσης παρατηρηθεί κατά την ανοδίωση ηλεκτροδίων $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ σε βασικά διαλύματα που περιείχαν ιόντα Cs^+ και S^{2-} . Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των προϊόντων CO και Cs παρουσιάζουν ταλαντούμενη συμπεριφορά η οποία μάλιστα ήταν συγχρονισμένη με τις ταλαντώσεις του ρεύματος. Ταλαντώσεις του ρεύματος έχουν αναφερθεί και στην περίπτωση της διάλυσης p- και n-ηλεκτροδίων πυριτίου σε ηλεκτρολύτες που περιέχουν φθόριο [2].
- **Μεμβράνες:** Υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος όγκος πληροφοριών σχετικά με ταλαντώσεις που λαμβάνουν χώρα σε μεμβράνες. Παρατεταμένες ταλαντώσεις έχουν μελετηθεί και σε ζώντα και μη ζώντα

συστήματα [2].

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα δυναμική συμπεριφορά εμφανίζουν επίσης συστήματα που ανήκουν στον τομέα της νευροφυσιολογίας. Τα νευρικά κύτταρα με βάση τα λειτουργικά τους χαρακτηριστικά μπορούν να διακριθούν σε δύο επιμέρους κατηγορίες: στα σιωπηλά και στους ταλαντωτές. Στα σιωπηλά νευρικά κύτταρα η διαφορά δυναμικού της κυτταρικής τους μεμβράνης, απουσία σύζευξης ή συναπτικού ερεθίσματος, παραμένει σε στατική κατάσταση. Στους ταλαντωτές το ηλεκτρικό δυναμικό της κυτταρικής τους μεμβράνης εμφανίζει ταλαντούμενη συμπεριφορά (action potentials) ως προς το χρόνο. Η δυναμική αυτή συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται σε κάποιο εξωτερικό ερέθισμα, είτε σπανιότερα να αποτελεί εγγενή ιδιότητα του κυττάρου. Οι ηλεκτρικοί αυτοί παλμοί μεταφέρονται μέσω των συνάψεων (οι οποίες μπορεί να είναι χημικές ή ηλεκτρικές) από το ένα νευρικό κύτταρο (προσυναπτικό) στο άλλο (μετασυναπτικό), αποτελώντας έτσι το μέσο επικοινωνίας μεταξύ τους. Με τη σειρά τους οι ταλαντωτές μπορούν να διακριθούν σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες: (α) στους βηματοδότες (beaters, pacers), στους οποίους οι ηλεκτρικοί παλμοί λαμβάνουν χώρα σε κανονικά χρονικά διαστήματα, (β) στους εκρηκτικούς ή θυσανοειδείς ταλαντωτές (bursters) όπου σιωπηλές καταστάσεις διακόπτονται από διαστήματα πολλαπλών ηλεκτρικών παλμών και (γ) σε αυτούς που το δυναμικό της κυτταρικής τους μεμβράνης εμφανίζει ακανόνιστους παλμούς, οι οποίοι μπορεί να είναι απλοί ή θυσανοειδείς [3, ;].

Όσον αφορά ειδικά το ρόλο των θυσανοειδών ταλαντώσεων στην επικοινωνία μεταξύ των νευρικών κυττάρων έχουν γίνει κατά καιρούς διάφο-

ρες υποθέσεις, μερικές από τις οποίες έχουν ως εξής:

- Οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις θεωρούνται περισσότερο αξιόπιστες στο να προκαλέσουν την απόκριση του μετασυναπτικού κυττάρου σε σχέση με τις απλές ταλαντώσεις. Όντως μια ακολουθία ηλεκτρικών παλμών είναι δυνατόν, ανάλογα με τη φύση του μετασυναπτικού νευρώνα, να επιδρά αθροιστικά στην πρόκληση ενός ηλεκτρικού παλμού της μετασυναπτικής κυτταρικής μεμβράνης [4].
- Μέσω των θυσανοειδών ταλαντώσεων μεταφέρεται σε μεγάλο ποσοστό επιτυχώς η πληροφορία μέσω της σύναψης, σε αντίθεση με τις απλές ταλαντώσεις όπου φαινόμενα αποτυχίας συμβαίνουν αρκετά συχνότερα [5].
- Οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις μεταφέρουν μεγαλύτερη ποσότητα πληροφορίας σε σχέση με τις απλές ταλαντώσεις. Η πληροφορία αυτή μπορεί να βρίσκεται κωδικοποιημένη στη συχνότητα των ταλαντώσεων του θυσάνου ή στη χρονική διάρκεια αυτού [6].
- Οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατ' επιλογή επικοινωνία μεταξύ των νευρικών κυττάρων. Έτσι ανάλογα με τη συχνότητα των ταλαντώσεων του θυσάνου του προσυναπτικού κυττάρου είναι δυνατόν η πληροφορία να μεταφέρεται σε διαφορετικό μετασυναπτικό κύτταρο [7].
- Οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις εμφανίζουν μεγαλύτερο λόγο σήματος προς θόρυβο [8].

- Οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις μπορούν να μεταφέρουν διαφορετικό είδος πληροφορίας σε σχέση με τις απλές ταλαντώσεις. Έτσι λοιπόν ορισμένα νευρικά κύτταρα έχουν τη δυνατότητα να αντιδρούν σε ένα είδος εξωτερικού ερεθίσματος με θυσανοειδείς ταλαντώσεις και σε άλλο είδος με απλές ταλαντώσεις [9, 10].

Τα νευροφυσιολογικά συστήματα αποτελούν μια συγκεκριμένη κατηγορία μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων, τα οποία παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με τους μη γραμμικούς ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές. Οι ομοιότητες αυτές έχουν ως εξής:

- Η προέλευση και των δύο συστημάτων είναι χημική, ενώ μία μεταβλητή είναι ηλεκτρικής φύσης [11].
- Ο λειτουργικός διαχωρισμός σε βηματοδότες και θυσανοειδείς ταλαντωτές ισχύει και για τις δύο κατηγορίες συστημάτων.
- Και τα δύο συστήματα χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μιας διεπιφάνειας ή “μεμβράνης”, η οποία είναι εκλεκτικά περατή σε συγκεκριμένα χημικά είδη, ιόντα ή ηλεκτρικά φορτία γενικότερα [12, 13].
- Ο κινητικός μηχανισμός των ταλαντώσεων και της διάδοσής τους στο χώρο είναι κοινός [14, 15].

Η θεωρητική αλλά και πολύ περισσότερο η πειραματική μελέτη των νευροφυσιολογικών δικτύων, παρουσιάζει μια σειρά τεχνικών δυσκολιών. Θα ήταν λοιπόν ιδιαίτερα χρήσιμο λοιπόν να ήταν δυνατή η προσομοίωση της λειτουργίας των δικτύων αυτών με απλούστερα φυσικά συστήματα, που

θα διατηρούν όμως μια φαινομενολογική αλλά και λειτουργική ομοιότητα. Εξαιτίας λοιπόν των αναλογιών που προαναφέρθηκαν ανάμεσα στους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές και στους φυσιολογικούς νευρόνες, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ηλεκτροχημικά δίκτυα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατανόηση της στοιχειώδους συμπεριφοράς νευρωνικών δικτύων.

Στόχοι της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι οι ακόλουθοι:

- Η πειραματική μέλετη της μεταβολής στην απόκριση του μη γραμμικού ηλεκτροχημικού ταλαντωτή $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, που επιφέρουν εξωτερικά επιβαλλόμενες χημικές διαταραχές στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια του παράπνω συστήματος, ενώ αυτό βρίσκεται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες.
- Η πειραματική διερεύνηση του μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που προκύπτει κατά την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ παρουσία αλογόνων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, με χρήση των τεχνικών της κυκλικής βολταμμετρίας και της χρονοαμπερομετρίας υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες, εξετάζονται οι προϋποθέσεις κάτω από τις οποίες είναι δυνατή εμφάνιση θυσανοειδών ταλαντώσεων στο σύστημα αυτό, οι οποίες στη συνέχεια, με χρήση διαφόρων στατιστικών μεγεθών, κατηγοριοποιούνται με βάση τα χαρακτηριστικά και της ιδιότητές τους.
- Η πειραματική μελέτη τεχνητών ηλεκτροχημικών δικτύων, τα οποία έχουν ως δομικές μονάδες τον παραπάνω θυσανοειδή ταλαντωτή.

Τα δίκτυα αυτά εξετάζονται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες για διαφορετική ένταση και είδος (διεγερτική ή ανασταλτική) σύζευξης.

- Η κατάστρωση και αριθμητική επεξεργασία ενός κινητικού σεναρίου, τόσο για την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε όξινα διαλύματα όσο και για την επίδραση των αλογόνων στο σύστημα αυτό.

Η διδακτορική αυτή διατριβή έχει διαρθρωθεί ως εξής: στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται, εκλεκτικά, ορισμένοι μηχανισμοί οι οποίοι έχουν προταθεί, τόσο για την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ όσο και για την επίδραση των αλογόνων στο παραπάνω σύστημα. Στο κεφάλαιο 3 πραγματοποιείται μια σύντομη εισαγωγή στη θεωρία των μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων με τη βοήθεια των οποίων γίνεται δυνατή η ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Οι πειραματικές και αριθμητικές μέθοδοι καθώς επίσης και τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην εργασία αυτή παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 4. Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την επιβολή χημικών διαταραχών στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια του συστήματος $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Τα αποτελέσματα αυτά συσχετίζονται με τις διακλαδώσεις καθώς και τη φύση των στατικών καταστάσεων που εμφανίζονται στο σύστημα αυτό. Στο κεφάλαιο 6 μελετάται ο θυσανοειδής ταλαντωτής που προκύπτει κατά την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε διάλυμα θειικού οξέος παρουσία μικρής ποσότητας ιόντων αλογόνων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Με βάρ-

ση τα πειραματικά αποτελέσματα καθώς επίσης και με χρήση διαφόρων στατιστικών μεγεθών προκύπτει ότι στο σύστημα αυτό λαμβάνουν χώρα δύο είδη θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος, για διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού. Με βάση τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των ταλαντώσεων αυτών και λαμβάνοντας υπόψη τις διακλαδώσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ οι θυσανοειδείς αυτές ταλαντώσεις κατηγοριοποιούνται. Στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την πειραματική μελέτη δικτύων που αποτελούνται από συζευγμένους θυσανοειδείς ταλαντωτές των παραπάνω τύπων. Τα δίκτυα αυτά μελετώνται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες συνθήκες μεταβάλλοντας το είδος και την ένταση της σύζευξης. Οι διάφορες καταστάσεις συγχρονισμού που προκύπτουν ερμηνεύονται με βάση τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των δύο τύπων θυσανοειδών ταλαντώσεων. Στο κεφάλαιο 8 προτείνεται ένα κινητικό σενάριο από την αριθμητική επεξεργασία του οποίου αναπαράγεται ποιοτικά η παρατηρούμενη πειραματικά συμπεριφορά του θυσανοειδούς ταλαντωτή. Τέλος τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειραματικά και αριθμητικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 9.

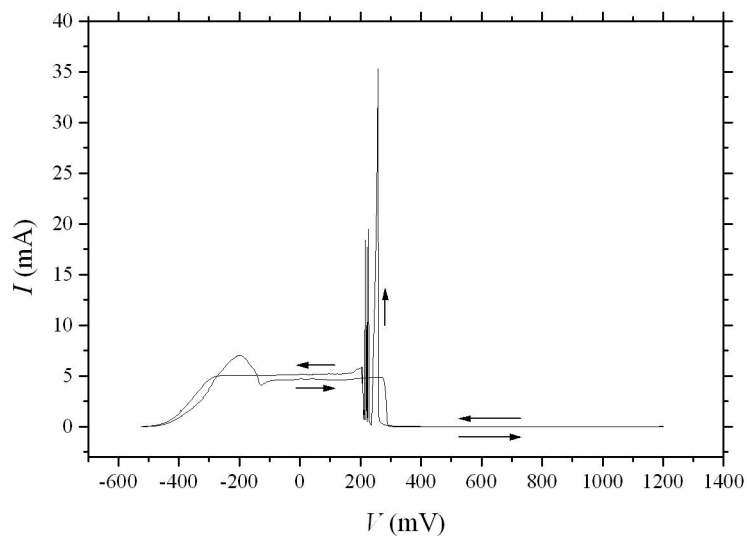
Κεφάλαιο 2

Κινητική της ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης του σιδήρου σε όξινα διαλύματα

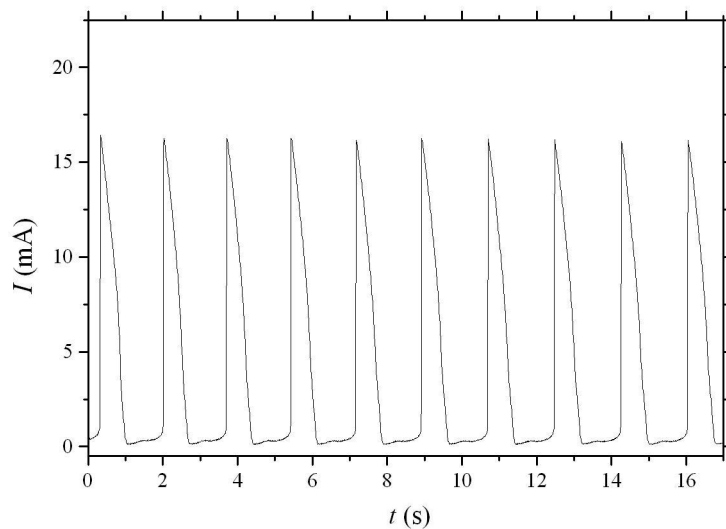
2.1 Σύστημα Fe/H₂SO₄ απουσία αλογόνων

Η ηλεκτροδιάλυση / παθητικοποίηση του σιδήρου σε διάλυμα θειικού οξέος υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες συνοδεύεται από ταλαντώσεις του ρεύματος. Οι ταλαντώσεις αυτές είναι περιοδικές και λαμβάνουν χώρα στην περιοχή της μετάβασης του συστήματος από την ενεργή στην παθητική κατάσταση. Ο μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για την ύπαρξη των ταλαντώσεων αυτών συνίσταται στην εκ περιτροπής παθητικοποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου του σιδήρου με ένα στρώμα οξειδίου και στη μετέπειτα ενεργοποίησή της [16, 17].

Στο Σχ.2.1 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης του συστήματος Fe / 0.75 M H₂SO₄, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως τα 1.2 V με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹, για ηλεκτρόδιο δίσκου διαμέτρου 1 mm. Κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού από τα -500 mV έως τα -200 mV παρατηρείται η περιοχή της ενεργής ηλεκτροδιάλυσης του σιδήρου, ενώ στη συνέχεια ως τα 300 mV περίπου το ρεύμα αρχικά μειώνεται και στη συνέ-



Σχήμα 2.1: Καμπύλη πόλωσης του συστήματος Fe / 0.75 M H₂SO₄, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ως τα 1200 mV με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹.

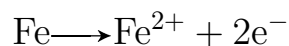


Σχήμα 2.2: Περιοδικές ταλαντώσεις του ρεύματος στο σύστημα Fe / 0.75 M H₂SO₄, για $V = 210$ mV.

χεια παραμένει σταθερό (οριακό ρεύμα) πιθανώς λόγω του σχηματισμού στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια ενός πορώδους στρώματος άλατος. Στη συνέχεια και ως τα 1200 mV η ηλεκτροδιακή επιφάνεια βρίσκεται στην παθητική κατάσταση λόγω του σχηματισμού οξειδίων πάνω σε αυτήν και το ρεύμα λαμβάνει πολύ χαμηλές τιμές, της τάξης των 0.1 mA. Κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού από τα 1200 mV, το ηλεκτρόδιο σιδήρου παραμένει στην παθητική κατάσταση έως τα 250 mV περίπου. Στο δυναμικό αυτό το σύστημα αρχίζει να εμφανίζει ταλαντώσεις του ρεύματος. Υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες οι ταλαντώσεις αυτές είναι περιοδικές, ενώ η περίοδος και η έντασή τους εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της μορφής των ταλαντώσεων αυτών παρουσιάζεται στο Σχ.2.2 για $V = 210$ mV. Η ταλαντούμενη συμπεριφορά συνεχίζεται ως τα 190 mV περίπου, όπου το ρεύμα λαμβάνει ξανά την οριακή του τιμή. Στα -300 mV περίπου το ρεύμα αρχίζει σταδιακά να μειώνεται έως ότου το σύστημα επιστρέψει στην κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος [18, 19, 20].

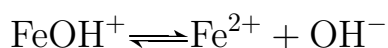
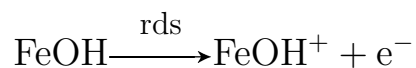
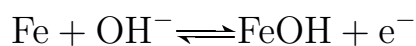
Η πρώτη απόπειρα μαθηματικής περιγραφής της ταλαντούμενης συμπεριφοράς που παρατηρείται κατά τη μετάβαση του συστήματος από την ενεργή στην παθητική κατάσταση, έγινε το 1961 από τους U. F. Frank και R. FitzHugh. Αποτέλεσμα της εργασίας αυτής ήταν το μοντέλο Frank - FitzHugh (F - F), το οποίο είναι δισδιάστατο και περιγράφει τις ταλαντώσεις του ρεύματος που παρατηρούνται κατά τη μετάβαση του ηλεκτροδίου σιδήρου από την ενεργή στην παθητική κατάσταση σε υδατικά διαλύματα θειικού οξέος. Σύμφωνα με το μοντέλο F - F, στο οποίο γίνεται η

παραδοχή ότι υπάρχει μικτός έλεγχος από μεταφορά φορτίου και διάχυση, οι ηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες [21, 22, 23, 24]:



Το κινητικό αυτό σενάριο, λαμβάνοντας επίσης υπόψη τη ροή των ιόντων υδρογόνου προς και από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια καθώς και την εξάρτηση του δυναμικού παθητικοποίησης από το pH, είναι ικανό να αναπαράγει ποιοτικά την παρατηρούμενη πειραματικά δυναμική συμπεριφορά.

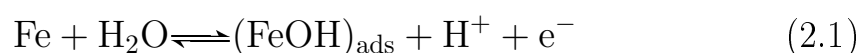
Παρόλα αυτά η κινητική της ηλεκτροδιάλυσης - παθητικοποίησης του σιδήρου σε όξινα διαλύματα είναι αρκετά πιο πεπλεγμένη και ως σήμερα δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Την ίδια χρονιά που παρουσιάστηκε το μοντέλο Frank - FitzHugh (F - F), οι Bockris et al. μελέτησαν την κινητική της ηλεκτροδιάλυσης και ηλεκτροαπόθεσης του σιδήρου σε μια σειρά διαλυμάτων που περιείχαν ιόντα Fe^{2+} . Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν προτάθηκε ο ακόλουθος μηχανισμός [25]:



Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό η συγκέντρωση των ιόντων OH⁻ μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη, ακόμα και σε όξινα διαλύματα λόγω της υδρόλυσης των ιόντων FeOH⁺. Τα ιόντα OH⁻ αντιδρούν με τη μεταλλική επιφάνεια και σχηματίζουν ένα επιφανειακό στρώμα, το οποίο με τη σειρά του μετατρέπεται στο ευδιάλυτο ιόν FeOH⁺.

Το 1980 οι Schweickert et al. οδηγήθηκαν στην πρόταση ενός διαφορετικού μηχανισμού, βασισμένοι σε μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε όξινα διαλύματα που περιείχαν θειικό οξύ και θειικό νάτριο. Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής προέκυψαν οι ακόλουθοι μηχανισμοί για τις διάφορες περιοχές δυναμικών [26].

Για την περιοχή της ενεργής ηλεκτροδιάλυσης, προτάθηκε το εξής κινητικό σενάριο [26]:

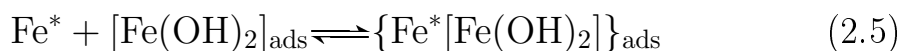
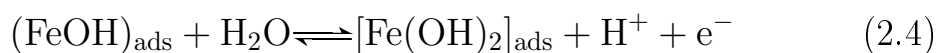


Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα σύμφωνα με το παραπάνω κινητικό σενάριο στην ενεργή κατάσταση εικονίζονται κατά σειρά στα Σχ.2.3α - γ. Η κρίσιμη παραδοχή στην οποία βασίζεται το σενάριο αυτό είναι ότι η επιφάνεια του μετάλλου αποτελείται από ενεργά κέντρα, Fe*, και από θέσεις

προσρόφησης Fe. Στις θέσεις προσρόφησης μπορούν να προσροφηθούν ιοντικά είδη, κυρίως OH^- , ενώ ο καταλύτης $[\text{Fe}^*(\text{FeOH})]_{\text{ads}}$ σχηματίζεται μόνο στα ενεργά κέντρα [26].

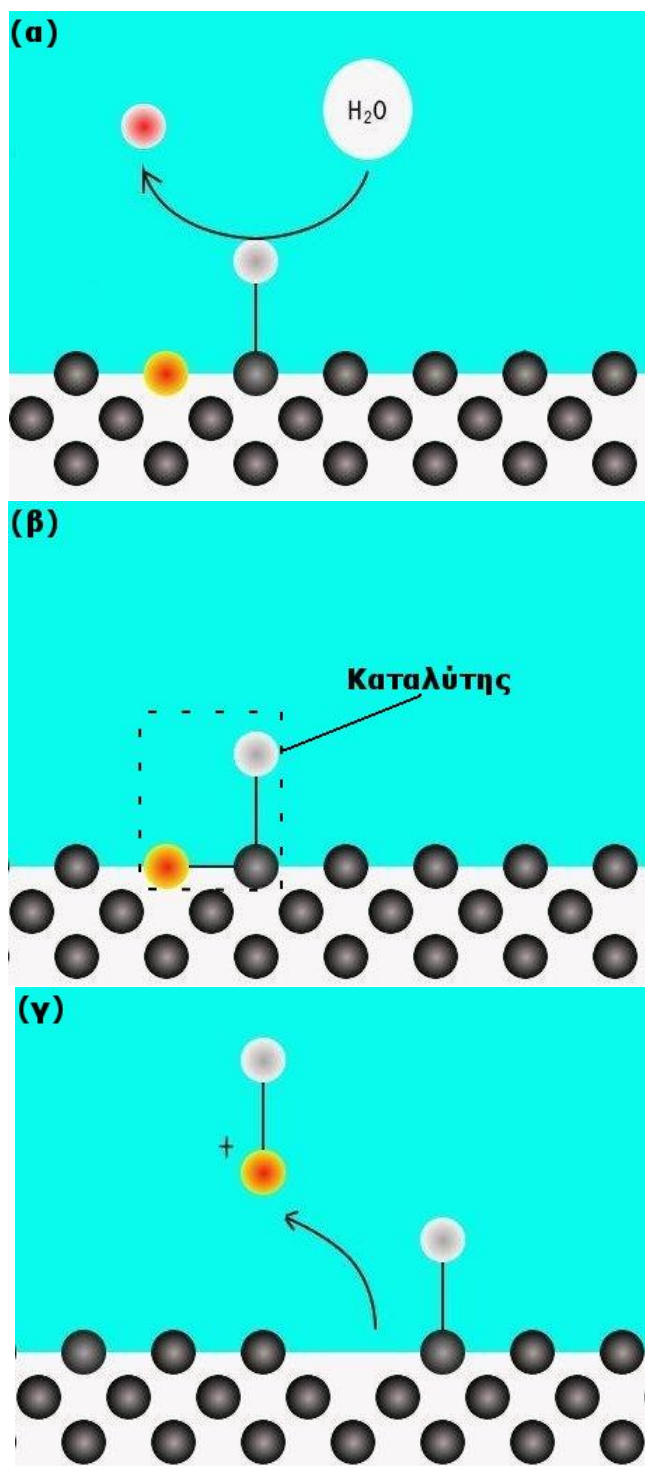
Αρχικά λοιπόν, λαμβάνει χώρα προσρόφηση ιόντων OH^- στα κέντρα προσρόφησης, Σχ.2.3α, σχηματίζοντας $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$. Στο επόμενο στάδιο σχηματίζεται ο καταλύτης $[\text{Fe}^*(\text{FeOH})]_{\text{ads}}$ με την αλληλεπίδραση ενός ενεργού κέντρου και του προσροφημένου είδους $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ (Σχ.2.3β). Τέλος η προσβολή του καταλύτη από OH^- οδηγεί στην δημιουργία ευδιάλυτου FeOH^+ , όπως παρατηρείται στο Σχ.2.3γ.

Για τη μεταβατική και προπαθητική περιοχή, προτάθηκε ο ακόλουθος μηχανισμός [26]:

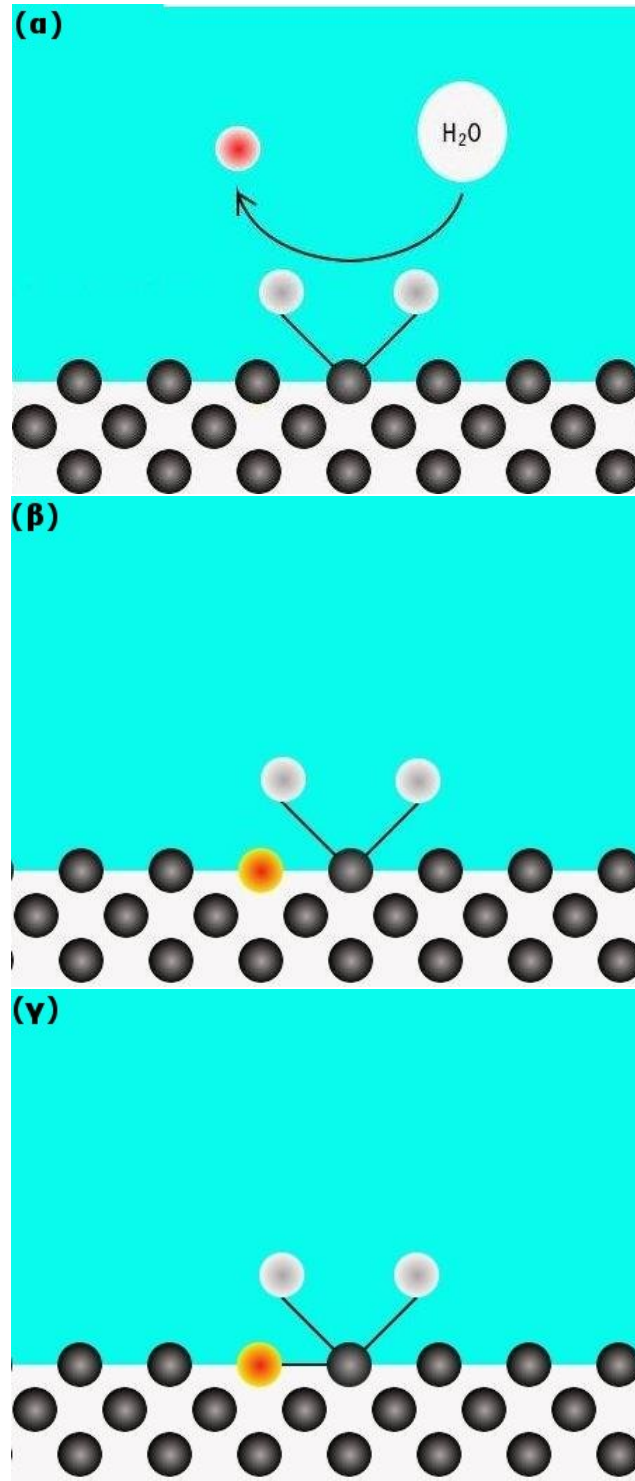


Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, σε υψηλότερα δυναμικά δύο ιόντα OH^- μπορούν να προσροφηθούν στην ίδια θέση προσρόφησης και να σχηματίσουν καταλύτη της μορφής $\{\text{Fe}^*[\text{Fe}(\text{OH})_2]\}_{\text{ads}}$, μέσω του οποίου απελευθερώνονται ευδιάλυτα ιόντα FeOH^+ στο διάλυμα (βλ. Σχ.2.4).

Βασισμένοι στα παραπάνω κινητικά σενάρια, οι T. Kado και N. Kunitomi δημοσίευσαν το 1991 εργασία στην οποία χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη μορφή του μηχανισμού αυτού, για την περιοχή της μετάβασης

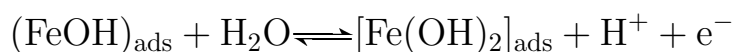


Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση του κινητικού μηχανισμού στην ενεργή περιοχή της ηλεκτροδιάλυσης του σιδήρου σύμφωνα με την εργασία των Schweickert et al. [26]. Στα σχήματα α - γ απεικονίζονται οι δράσεις των Εξ.2.1 - 2.3 αντίστοιχα. Κόκκινες σφαίρες: υδρογονοκατιόντα, γκριζες σφαίρες: υδροξυλιόντα, μαύρες σφαίρες: κέντρα προσρόφησης, πορτοκαλί σφαίρες: ενεργά κέντρα. Με γραμμή συμβολίζεται η ύπαρξη δεσμού ανάμεσα στα ιόντα.

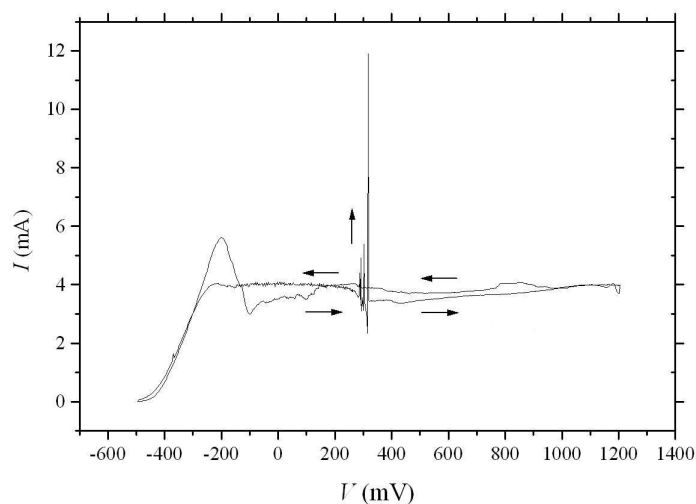


Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού στην μεταβατική και προπαθητική περιοχή σύμφωνα με την εργασία των Schweickert et al. [26]. Στα σχήματα α - γ απεικονίζονται οι δράσεις των Εξ.2.4 - 2.6 αντίστοιχα. Κόκκινες σφαίρες: υδρογονοκατίοντα, γκριζες σφαίρες: υδροξυλιόντα, μαύρες σφαίρες: κέντρα προσρόφησης. Με γραμμή συμβολίζεται η ύπαρξη δεσμού ανάμεσα στα ιόντα.

του συστήματος από την ενεργή στην παθητική κατάσταση. Ο μηχανισμός αυτός αναπαρήγαγε ποιοτικά τις ευσταθείς περιοδικές ταλαντώσεις που παρατηρούνται στην περιοχή αυτή, υπό την παραδοχή ότι λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων χημικών ειδών. Οι δράσεις που συνθέτουν το μηχανισμό αυτό και για τις οποίες γίνεται η υπόθεση ότι λαμβάνουν χώρα με παραπλήσιες ταχύτητες, έχουν ως εξής [27]:



Τα κινητικά μοντέλα που παρουσιάστηκαν παραπάνω μπορούν ως ένα βαθμό να περιγράψουν την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε όξινα διαλύματα και να αναπαράγουν ποιοτικά την ταλαντούμενη συμπεριφορά. Στην περίπτωση όμως που αλλάξει η σύνθεση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με την προσθήκη μικρής ποσότητας αλογόνων η απόκριση του συστήματος μεταβάλλεται δραστικά. Έτσι λοιπόν οι περιοδικές ταλαντώσεις δίνουν τη θέση τους σε νέα δυναμικά φαινόμενα, όπως απεριοδικές ταλαντώσεις, θυσανοειδείς ταλαντώσεις, η παθητική κατάσταση πάύει να υφίσταται κ.λ.π [19, 20].



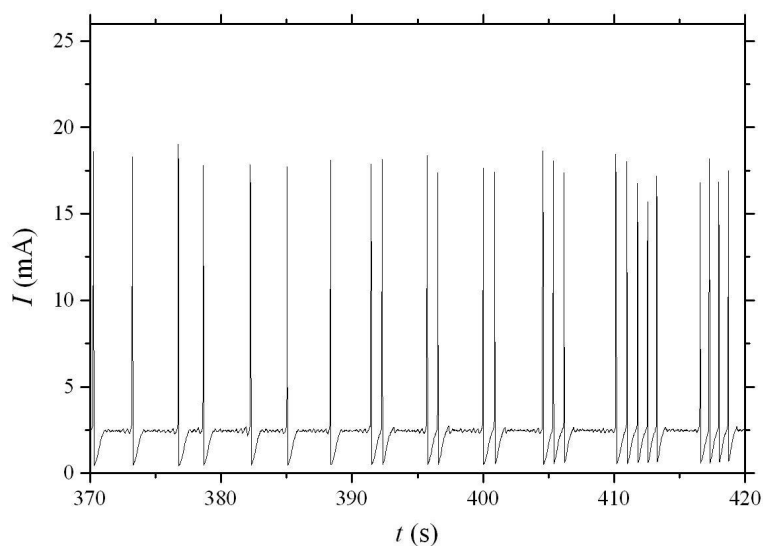
Σχήμα 2.5: Καμπύλη πόλωσης του συστήματος Fe / 0.75 M H₂SO₄, 15 mM Cl⁻, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ως τα 1200 mV με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹.

2.2 Σύστημα Fe/H₂SO₄ παρουσία αλογόνων

Στο Σχ.2.5 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης του συστήματος Fe / 0.75 M H₂SO₄, 15 mM Cl⁻, για ηλεκτρόδιο δίσκου διαμέτρου 1 mm. Τα όρια της σάρωσης είναι από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (περίπου -500 mV) έως τα 1200 mV με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹. Ξεκινώντας από την κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος και σαρώνοντας ανοδικά το επιβαλλόμενο δυναμικό έως τα -200 mV, λαμβάνει χώρα η ενεργή ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου στο διάλυμα. Κατόπιν το ρεύμα λαμβάνει την οριακή τιμή του (περίπου 4 mA) πιθανώς λόγω του σχηματισμού ενός πορώδους στρώματος άλατος στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στα 240 mV περίπου κάνουν την εμφάνισή τους ταλαντώσεις του ρεύματος. Οι ταλαντώσεις αυτές είναι

απεριοδικές, θυσανοειδείς ή χαοτικές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της μορφής των ταλαντώσεων αυτών παρουσιάζεται στο Σχ.2.6 για $V = 315$ mV. Η ταλαντούμενη συμπεριφορά του συστήματος συνεχίζεται στην καμπύλη πόλωσης έως τα 320 mV περίπου. Καθώς αυξάνεται το V περαιτέρω, σε αντίθεση με το σύστημα Fe / 0.75 M H₂SO₄ που περιγράφηκε παραπάνω, η ηλεκτροδιακή επιφάνεια δε μεταβαίνει στην παθητική κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα, σχηματίζεται ένα παθητικό στρώμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σιδήρου, το οποίο όμως διαλύεται τοπικά λόγω της δράσης των χλωριόντων με αποτέλεσμα ένα σημαντικό ποσό ρεύματος (συγκρίσιμο με την τιμή του οριακού ρεύματος) να ρέει στο σύστημα. Έτσι λοιπόν έως τα 1200 mV το ηλεκτρόδιο σιδήρου βρίσκεται σε μια ημιπαθητική κατάσταση. Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού από τα 1200 mV το σύστημα εξακολουθεί να βρίσκεται στην ημιπαθητική αυτή κατάσταση, ενώ η ακριβής τιμή του δυναμικού στην οποία το ρεύμα λαμβάνει ξανά την οριακή τιμή του είναι δύσκολο να διακριθεί στην προκειμένη περίπτωση. Η τιμή αυτή του ρεύματος (περίπου 4 mA) διατηρείται έως τα -300 mV περίπου. Από το σημείο αυτό το ρεύμα αρχίζει να μειώνεται έως ότου το σύστημα να φτάσει στην κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος, [18, 19, 20].

Για την επίδραση των αλογόνων στο παθητικό στρώμα έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί. Ο N. Sato το 1971 πρότεινε ένα μηχανισμό μηχανικής διάλυσης του παθητικού στρώματος, σύμφωνα με τον οποίο τα προσροφημένα σε αυτό ανιόντα, μειώνουν την επιφανειακή του τάση, με αποτέλεσμα να καθίσταται ευκολότερη η καταστροφή του [28]. Το 1982 ο ίδιος ερευνητής πρότεινε ένα διαφορετικό μηχανισμό για τη δράση των

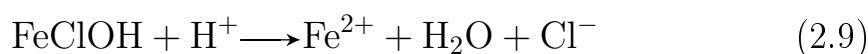


Σχήμα 2.6: Απεριοδικές θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος στο σύστημα Fe / 0.75 M H₂SO₄, 15 mM Cl⁻, για $V = 315$ mV.

αλογόνων, σύμφωνα με τον οποίο, η προσρόφησή στο παθητικό στρώμα μειώνει την κρίσιμη τιμή του δυναμικού, πάνω από την οποία δημιουργούνται πόροι σε αυτό, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την καταστροφή του [29]. Παράλληλα, έχουν προταθεί και ορισμένοι μηχανισμοί που βασίζονται στην ύπαρξη και μετακίνηση των σημειακών ατελειών εντός του παθητικού στρώματος για να ερμηνεύσουν την καταστροφή του παθητικού στρώματος εξαιτίας της επίδρασης των αλογόνων [; ;].

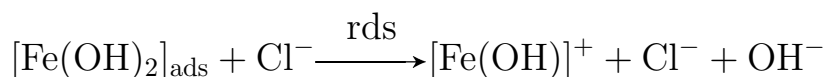
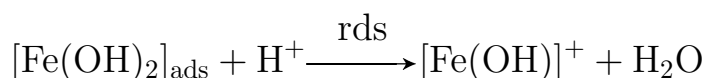
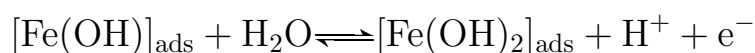
Το 1972 οι R. J. Chin και K. Nobe μελέτησαν την κινητική της ηλεκτροδιάλυσης του σιδήρου σε όξινα διαλύματα χλωριόντων. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις Tafel στο σύστημα για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριόντων και τιμών pH, προ-

τάθηξε ο ακόλουθος μηχανισμός [30]:



Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, τα χλωριόντα συμμετέχουν στην ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου μέσω του σχηματισμού ενός προσροφημένου ενδιάμεσου προϊόντος της μορφής $[\text{FeClOH}]_{\text{ads}}^-$. Χαρακτηριστικό του μηχανισμού αυτού είναι ότι τα χλωριόντα συμμετέχουν άμεσα στην ηλεκτροχημική αντίδραση οξείδωσης του σιδήρου που περιγράφεται από την Εξ.2.7 [30].

Αντίθετα οι A. M. El-Kot et al. κατέληξαν σε ένα μηχανισμό όπου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός δύο ειδών οξειδίων, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν, ενώ τα χλωριόντα αντιδρούν χημικά μόνο με ένα από τα δύο αυτά οξείδια. Πιο συγκεκριμένα ο μηχανισμός αυτός είναι ο ακόλουθος [31]:



Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό τα χλωριόντα αντιδρούν με το επιφανειακά προσροφημένο $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ παράγοντας ευδιάλυτο $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$, χωρίς όμως να συμμετέχουν άμεσα σε κάποια ηλεκτροχημική αντίδραση [31]. Επιπλέον οι δύο τελευταίες δράσεις λαμβάνουν χώρα με παραπλήσιες ταχύτητες και είναι αυτές που καθορίζουν το ρυθμό του συνολικού μηχανισμού.

Από τα κινητικά μοντέλα που παρουσιάστηκαν επιλεκτικά παραπάνω είναι φανερό ότι ο μηχανισμός της ηλεκτροδιάλυσης - παθητικοποίησης του σιδήρου σε όξινα διαλύματα παρουσία ή μη αλογόνων είναι αρκετά πεπλεγμένος και δεν υπάρχει ένα κοινά αποδεκτό κινητικό μοντέλο που να αναπαράγει την πειραματικά παρατηρούμενη δυναμική συμπεριφορά. Προκειμένου να ερμηνευθεί η δυναμική συμπεριφορά του συστήματος και να καταστρωθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που να αναπαράγει ποιοτικά τα φαινόμενα που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου ένας συνδυασμός των μηχανισμών των Bockris et al. [25] και Schweickert et al. [26], ενώ για τη δράση των αλογόνων χρησιμοποιήθηκε ο μηχανισμός των R. J. Chin και K. Nobe [30].

Κεφάλαιο 3

Δυναμικά Συστήματα

3.1 Εισαγωγή

Κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ παρουσία αλογόνων, λαμβάνουν χώρα διάφορα δυναμικά φαινόμενα όπως ταλαντώσεις, μεταβολές στην ευστάθεια (διακλαδώσεις), διπλή ευστάθεια κ.α. Τα πολύπλοκα αυτά φαινόμενα μπορούν να κατανοηθούν μέσω της θεωρίας των μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων, ορισμένα στοιχεία της οποίας παρουσιάζονται παρακάτω.

3.2 Ορισμοί

Για να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά ενός συστήματος είναι χρήσιμη η μαθηματική περιγραφή του. Η βασική ιδιότητα που πρέπει να έχει μια τέτοια περιγραφή είναι το να μπορεί να προβλέψει τη μελλοντική συμπεριφορά του συστήματος δεδομένης της αρχικής του κατάστασης και γνωρίζοντας τον τρόπο επίδρασης των εξωτερικών δυνάμεων πάνω σε αυτό [1].

Έστω ένα σύστημα το οποίο περιγράφεται με εξισώσεις της μορφής:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mu) \quad (3.1)$$

όπου $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$, $t \in \mathbb{R}$, $\mu \in \mathbb{R}^p$. Ένα τέτοιο σύστημα θα ονομάζεται *δυναμικό σύστημα*. Στην Εξ.3.1 με την τελεία δηλώνεται η παραγωγή ως προς το χρόνο, d/dt . Ως \mathbf{x} ορίζονται οι δυναμικές μεταβλητές, μ οι παράμετροι του συστήματος και t ο χρόνος. Στο φυσικό κόσμο, \mathbf{x} είναι οι μεταβλητές του συστήματος που μετρώνται πειραματικά, είτε απευθείας είτε μέσω κάποιας συναρτήσεως απόκρισης και μ είναι οι παράμετροι του συστήματος που διατηρούνται σταθερές. Στα ηλεκτροχημικά συστήματα το διάνυσμα \mathbf{x} αποτελείται συνήθως από το δυναμικό της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας και τις επιφανειακές συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών, ενώ στο διάνυσμα των παραμέτρων μ περιλαμβάνονται το επιβαλλόμενο δυναμικό, οι σταθερές των ηλεκτροχημικών δράσεων, η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος κ.λ.π. Στην περίπτωση που το δεξί σκέλος της Εξ.3.1 είναι μη γραμμική συνάρτηση το σύστημα καλείται *μη γραμμικό δυναμικό σύστημα*. Η Εξ.3.1 μαζί με τις αρχικές συνθήκες ονομάζεται *πρόβλημα αρχικών τιμών*. Επίσης όταν το δεξί σκέλος της Εξ.3.1 δεν εξαρτάται άμεσα από το χρόνο, το σύστημα ονομάζεται *αυτόνομο* [32, 33].

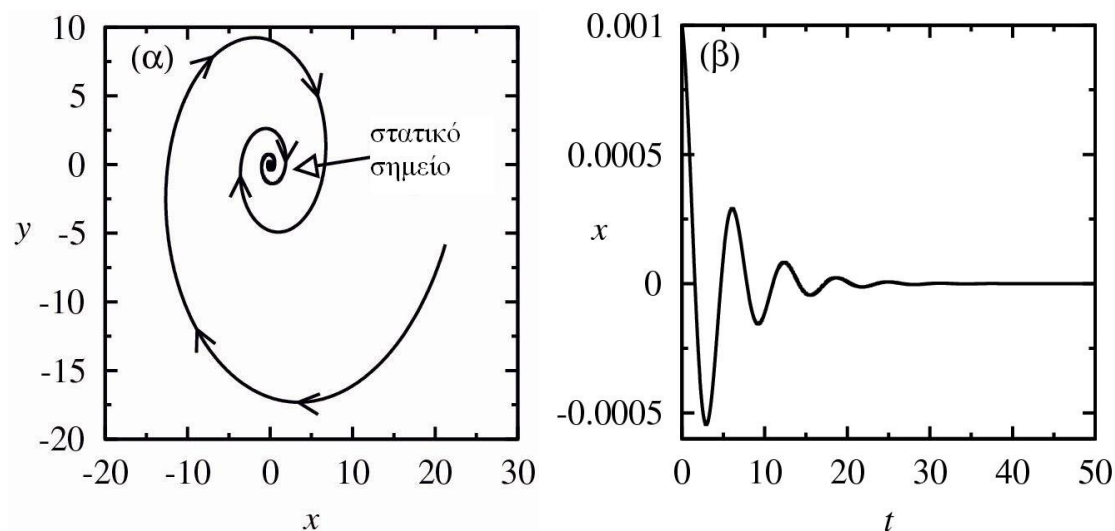
Ως *διάσταση* του συστήματος ορίζεται ο αριθμός των μεταβλητών που απαιτούνται για την περιγραφή του συστήματος και ισούται με n . Ο χώρος των εξαρτημένων ή δυναμικών μεταβλητών \mathbf{x} ονομάζεται *χώρος των φάσεων* της Εξ.(3.1) και η διάστασή του είναι n . Η λύση της Εξ.(3.1) υπό την αρχική συνθήκη $\mathbf{x}_0 \equiv \mathbf{x}(t = t_0)$ γράφεται $\mathbf{x}(t, t_0, \mathbf{x}_0)$ και καλείται *τροχιά* ή *καμπύλη φάσης* που διέρχεται από το σημείο \mathbf{x}_0 τη χρονική στιγμή t_0 . Το γράφημα του $\mathbf{x}(t, t_0, \mathbf{x}_0)$ ως προς το χρόνο καλείται *καμπύλη ολοκλήρωσης*. Στα ηλεκτροχημικά μη γραμμικά δυναμικά συστήματα, αν

το διάνυσμα \mathbf{x} αποτελείται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, από το δυναμικό της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας και τις επιφανειακές συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών, τότε η απόκριση του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας ως προς το χρόνο, $\varphi(t)$, ή του ρεύματος, $I(t)$, καθώς και των επιφανειακών συγκεντρώσεων των διαφόρων ειδών, $c_i(t)$, συνιστούν την καμπύλη ολοκλήρωσης του συστήματος [32, 33].

Δυναμικά συστήματα της μορφής της Εξ.(3.1) μπορούν να περιγράψουν φαινόμενα που εξελίσσονται στο χρόνο και τα οποία έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες, ιδιαίτερα σημαντικές για τον κλάδο της φυσικοχημείας. Οι ιδιότητες αυτές είναι [32, 33]:

- **Αιτιοκρατικότητα:** Ολόκληρη η μελλοντική και παρελθούσα πορεία του συστήματος καθορίζονται από την παρούσα κατάστασή του.
- **Πεπερασμένη διάσταση:** Ο αριθμός των μεταβλητών που απαιτούνται για τη περιγραφή του συστήματος είναι πεπερασμένος.
- **Διαφορισιμότητα:** Η μεταβολή της κατάστασης του συστήματος με το χρόνο περιγράφεται με διαφορίσιμες συναρτήσεις.

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα εμφανίζουν αιτιοκρατικότητα, αφού περιγράφονται από αιτιοκρατικούς νόμους, και η διάστασή τους είναι πεπερασμένη. Επιπλέον η μεταβολή της κατάστασης των ηλεκτροχημικών συστημάτων με το χρόνο περιγράφεται από διαφορίσιμες συναρτήσεις.



Σχήμα 3.1: (α) Τροχίες που καταλήγουν σε στατικό σημείο και (β) η καμπύλη ολοκλήρωσης.

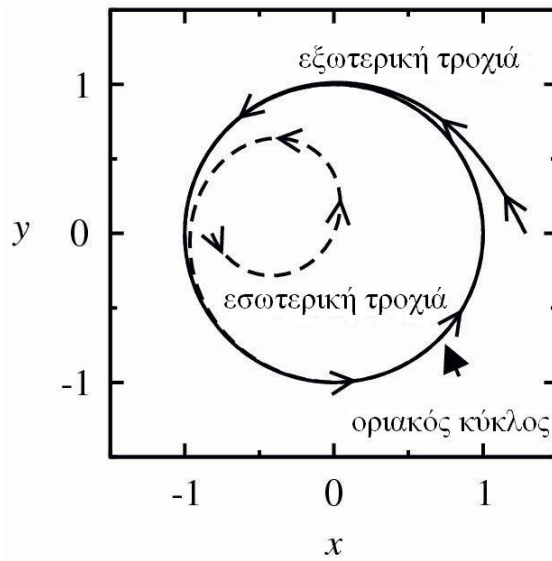
3.3 Τύποι δυναμικής συμπεριφοράς

Υπάρχουν διάφοροι τύποι δυναμικής συμπεριφοράς. Ακολουθούν μερικοί ορισμοί και κάποιες γραφικές αναπαραστάσεις:

- **Στατικά σημεία (Fixed points)** : Ένα στατικό σημείο της Εξ.(3.1) είναι ένα σημείο $\bar{\mathbf{x}} \in \mathbb{R}^n$ τέτοιο ώστε:

$$f(\bar{\mathbf{x}}) = \mathbf{0} \quad (3.2)$$

Από την Εξ.(3.2) φαίνεται ότι ένα στατικό σημείο είναι μια λύση η οποία δε μεταβάλλεται με το χρόνο. Τα στατικά σημεία επίσης λέγονται σημεία ισορροπίας (equilibrium points) ή στατικές καταστάσεις (steady states). Στο Σχ.3.1 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα ενός στατικού σημείου στο \mathbb{R}^2 και η καμπύλη ολοκλήρωσης [32, 33].



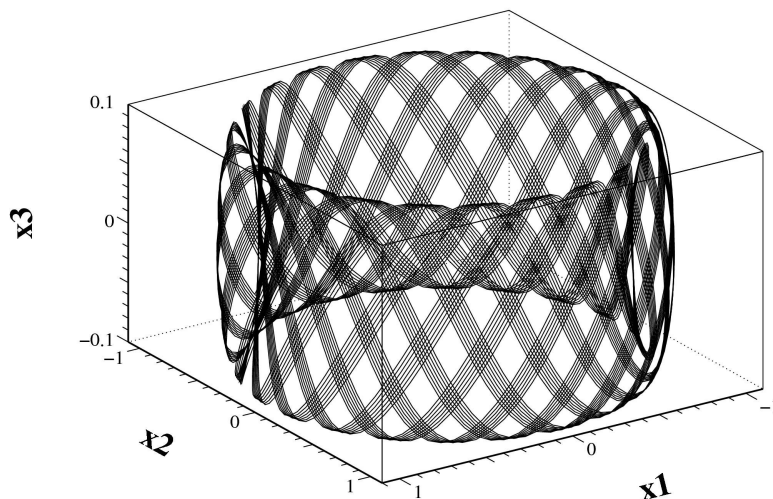
Σχήμα 3.2: Ένας οριακός κύκλος και τροχίες που τον πλησιάζουν.

- **Οριακός κύκλος (Limit cycle):** Αν θεωρηθεί ότι στην Εξ.(3.1) το $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2$, τότε μια περιοδική λύση αυτού του δυναμικού συστήματος ονομάζεται οριακός κύκλος, εάν κάθε άλλη λύση πλησιάζει αυτή την περιοδική λύση για $t \rightarrow \pm\infty$. Μια γραφική αναπαράσταση δίνεται στο Σχ.3.2 [32, 33].
- **Δακτύλιος (Torus):** Η συμπεριφορά του συστήματος πάνω σε ένα δακτύλιο μπορεί να είναι μη περιοδική και πιο συγκεκριμένα ημιπεριοδική. Η ημιπεριοδική συμπεριφορά ορίζεται ως μια λύση που αποτελείται από τουλάχιστον δύο ασύμμετρες συχνότητες, δηλαδή:

$$\frac{\theta}{\phi} = \alpha \neq \frac{p}{q} \quad (3.3)$$

όπου $p \in \mathbb{N}^*$ και $q \in \mathbb{Z}^*$.

Ένα παράδειγμα ημιπεριοδικής συμπεριφοράς σε ένα δακτύλιο δίνεται στο Σχ.3.3 [32].



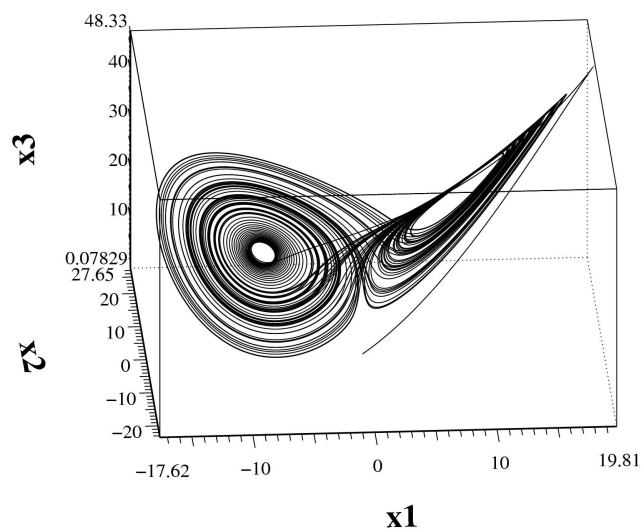
Σχήμα 3.3: Τροχιές πάνω σε δακτύλιο.

- **Χάος (Chaos):** Στη βάση ενός γενικού ορισμού η χαοτική συμπεριφορά είναι μια μη περιοδική συμπεριφορά, ευαίσθητη στις αρχικές συνθήκες. Στο Σχ.3.4 παρουσιάζεται ο χαοτικός ελκυστής του Lorenz [32].

Είδη στατικών σημείων

Τα στατικά σημεία, μπορεί να είναι διαφόρων τύπων όπως κόμβοι, κέντρα, εστίες κ.α. τα οποία μπορεί να είναι ευσταθή ή ασταθή. Σε ποιά κατηγορία θα ανήκει ένα συγκεκριμένο στατικό σημείο $\bar{\mathbf{x}} \in \mathbb{R}^n$ μπορεί να διαπιστωθεί γραμμικοποιώντας το μη γραμμικό σύστημα που περιγράφεται από την Εξ.(3.1) σε μια περιοχή $\delta\bar{\mathbf{x}}$ του σημείου αυτού. Έτσι προκύπτει ένα σύστημα της μορφής:

$$\delta\dot{\mathbf{x}} = D_{\mathbf{x}}\mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}})\delta\mathbf{x} \quad (3.4)$$



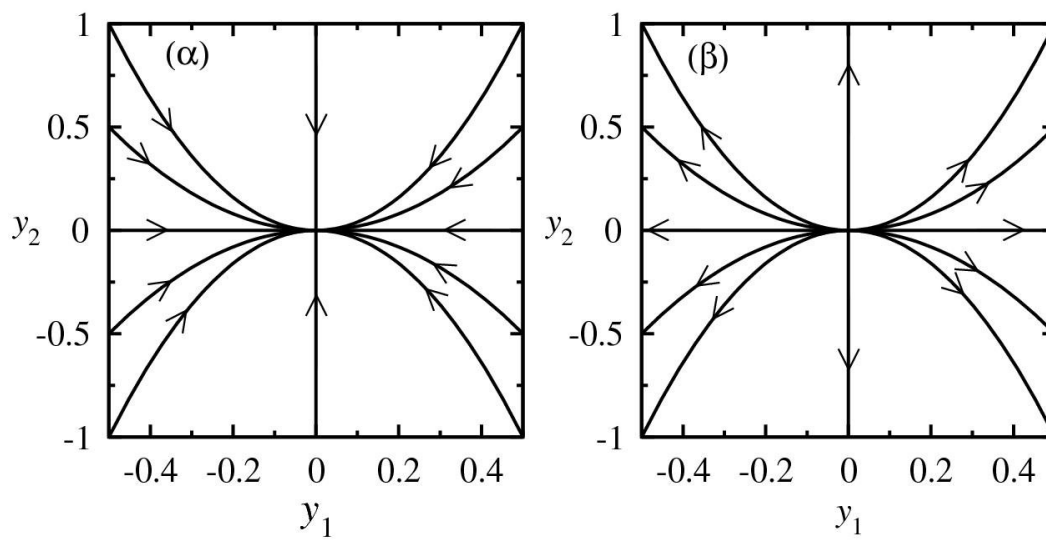
Σχήμα 3.4: Ο ελκυστής του Lorenz.

το οποίο είναι γραμμικό. Ο πίνακας $D_{\mathbf{x}}\mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}})$ έχει τη μορφή:

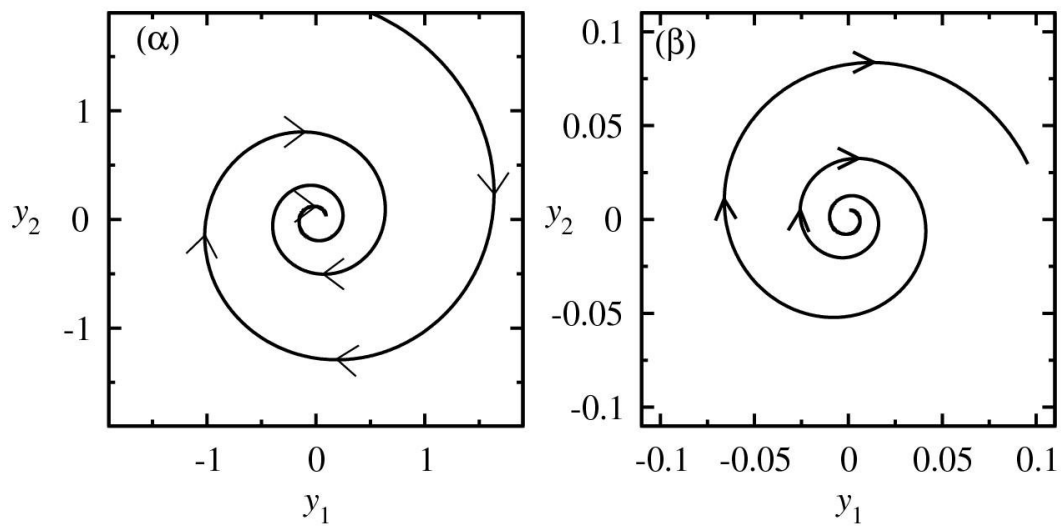
$$D_{\mathbf{x}}\mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n(\bar{\mathbf{x}})}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

Το είδος του στατικού σημείου θα εξαρτάται από τις ιδιοτιμές του πίνακα $D_{\mathbf{x}}\mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}})$. Συγκεκριμένα [32, 33]:

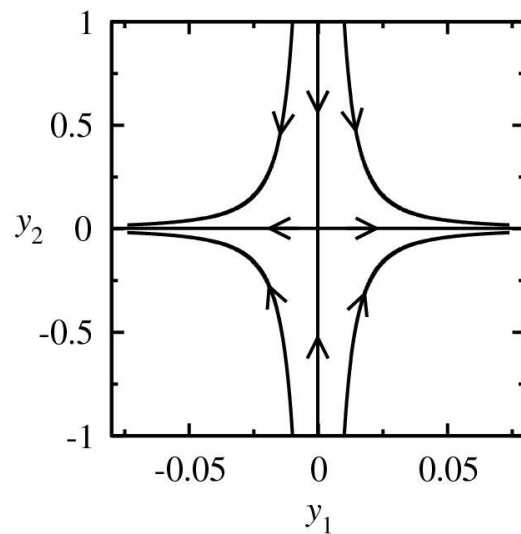
- Αν οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές και αρνητικές τότε το στατικό αυτό σημείο καλείται *ευσταθής κόμβος* (stable node). Στο Σχ.3.5α εικονίζεται ένας ευσταθής κόμβος.
- Αν οι ιδιοτιμές είναι μιγαδικές με αρνητικό πραγματικό μέρος τότε το στατικό σημείο καλείται *ευσταθής εστία* (stable focus). Στο Σχ.3.6α εικονίζεται μια ευσταθής εστία.



Σχήμα 3.5: (α) Ένας ευσταθής και (β) ένας ασταθής κόμβος.



Σχήμα 3.6: (α) Μια ευσταθής και (β) μια ασταθής εστία.



Σχήμα 3.7: Ένα σαγματικό σημείο.

- Αν οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές και θετικές τότε το στατικό σημείο καλείται *ασταθής κόμβος* (unstable node). Στο Σχ.3.5β εικονίζεται ένας ασταθής κόμβος.
- Αν οι ιδιοτιμές είναι μιγαδικές με θετικό πραγματικό μέρος τότε το στατικό σημείο καλείται *ασταθής εστία* (unstable focus). Στο Σχ.3.6β εικονίζεται μια ασταθής εστία.
- Αν οι ιδιοτιμές είναι καθαρά φανταστικές τότε το στατικό σημείο καλείται *κέντρο* (centre).
- Αν μέρος των ιδιοτιμών είναι πραγματικές και θετικές, ενώ οι υπόλοιπες είναι πραγματικές και αρνητικές τότε το σημείο καλείται *σάγμα* (saddle). Στο Σχ.3.7 εικονίζεται ένα σάγμα.

Επιπλέον αν οι ιδιοτιμές του πίνακα $D_{\mathbf{x}}\mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}})$ δεν είναι μηδέν ή φανταστικές τότε το στατικό σημείο $\bar{\mathbf{x}} \in \mathbb{R}^n$ λέγεται *υπερβολικό* και η ευστά-

θεία του εξαρτάται από το γραμμικό σύστημα της Εξ.3.4. Στην αντίθετη περίπτωση το στατικό σημείο λέγεται *μη υπερβολικό* [32, 33].

Άμεσες πειραματικές τεχνικές μπορούν να καταγράψουν μόνο ευσταθείς στατικές καταστάσεις, των οποίων η φύση μπορεί να διευκρινιστεί με πειράματα επιβολής διαταραχών. Οι ασταθείς στατικές καταστάσεις μπορούν να βρεθούν μόνο με έμμεσες πειραματικές ταχνικές.

3.4 Διακλαδώσεις στατικής κατάστασης

Εάν στην Εξ.3.1 μεταβληθούν οι παράμετροι μ του συστήματος, ενδέχεται να προκύψουν μεταβολές στην ποιοτική δομή των λύσεων της εξίσωσης, δηλαδή μεταβολή στην ευστάθειά τους. Οι αλλαγές αυτές καλούνται *διακλαδώσεις* (bifurcations), ενώ οι τιμές που λαμβάνουν οι παράμετροι στο σημείο που παρατηρείται μεταβολή της ευστάθειας, ονομάζονται *τιμές διακλάδωσης* (bifurcation values) [32, 34].

Αν θεωρηθεί η περίπτωση $\mu \in \mathbb{R}$, τότε ως στατικά σημεία της Εξ.3.1 ορίζονται τα σημεία που ικανοποιούν την εξίσωση:

$$\mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}}, \mu) = \mathbf{0} \quad (3.5)$$

και εξαρτώνται από το μ . Η γραφική παράσταση του $\bar{\mathbf{x}}$ ως προς το μ καλείται *διάγραμμα διακλαδώσεων* (bifurcation diagram) (τώρα το $\bar{\mathbf{x}}$ μπορεί να αναπαριστά όχι μόνο σημεία αλλά επίσης και περιοδικές τροχιές). Αν υπάρχουν περισσότερες από μία παράμετροι διακλάδωσης, για παράδειγμα οι μ_1, μ_2 , τότε ένα γράφημα στο επίπεδο $\mu_1 - \mu_2$, όπου οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τιμές των παραμέτρων όπου παρατηρείται μια διακλάδωση,

ονομάζεται σύνολο διακλαδώσεων (bifurcation set) [32, 34].

Αν ένα στατικό σημείο είναι υπερβολικό, τότε η ευστάθειά του καθορίζεται από την γραμμικοποίηση που γίνεται σε μια περιοχή $\delta\bar{x}$ του στατικού σημείου. Μια διακλάδωση θα συμβεί σε ένα μη υπερβολικό σημείο, δηλαδή όταν μία από τις ιδιοτιμές του γραμμικού συστήματος της Εξ.3.4 είναι μηδέν ή λαμβάνει καθαρά φανταστικές τιμές καθώς μεταβάλλεται το μ . Η ύπαρξη ενός μη υπερβολικού σταθερού σημείου είναι μια αναγκαία αλλά όχι και ικανή συνθήκη για μια διακλάδωση. Αυτό σημαίνει ότι όταν μία ή περισσότερες ιδιοτιμές του συστήματος που περιγράφεται από την Εξ.3.4 είναι μηδέν ή καθαρά φανταστικές τότε ίσως παρατηρηθεί μια διακλάδωση [32, 34].

Θεωρία της κεντρικής πολλαπλότητας (Center manifold theory)

Έστω ένα δυναμικό σύστημα διάστασης $n = c + s$ όπου c ιδιοτιμές είναι μηδέν ή καθαρά φανταστικές και s ιδιοτιμές είναι πραγματικές και αρνητικές ή μιγαδικές με αρνητικό πραγματικό μέρος (γίνεται εδώ η υπόθεση ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι απλές). Τότε εξαιτίας της ύπαρξης των s ιδιοτιμών όλες οι τροχιές θα καταλήγουν σε ένα υποσύνολο όπου η ευστάθεια του συστήματος θα καθορίζεται από τις c ιδιοτιμές με το μηδενικό πραγματικό μέρος. Το υποσύνολο αυτό ονομάζεται κεντρική πολλαπλότητα (center manifold) [32, 34].

Σύμφωνα με τη θεωρία της κεντρικής πολλαπλότητας η δυναμική συμπεριφορά ενός συστήματος διάστασης $c + s$ καθορίζεται από ένα σύστημα

διάστασης c . Έτσι το πρόβλημα της περιγραφής του δυναμικού συστήματος απλουστεύεται, αφού η διάστασή του μειώνεται. Επίσης η ίδια θεωρία αναφέρει ότι αν τα στατικά σημεία του συστήματος διάστασης c , που περιγράφει τη δυναμική συμπεριφορά της κεντρικής πολλαπλότητας, είναι ευσταθή ή ασταθή τότε και τα στατικά σημεία του αρχικού συστήματος, διάστασης n , είναι αντίστοιχα ευσταθή, οριακά ευσταθή ή ασταθή [32, 34].

Τύποι διακλαδώσεων στατικής κατάστασης

Υπάρχουν διάφοροι τύποι διακλαδώσεων στατικής κατάστασης όπως: η διακλάδωση σάγματος - κόμβου (saddle - node bifurcation), η υπερκρίσιμη διακλάδωση (transcritical bifurcation, η διχαλωτή διακλάδωση (pitchfork bifurcation) και η διακλάδωση Hopf (Hopf bifurcation). Από τις προαναφερόμενες μορφές διακλαδώσεων, αυτές που παρατηρούνται πειραματικά και θα παρουσιαστούν εκτενέστερα στη συνέχεια, είναι η διακλάδωση - σάγματος κόμβου και η διακλάδωση Hopf [32, 34].

- **Διακλάδωση σάγματος κόμβου:** Έστω το δυναμικό σύστημα της Εξ.3.1 και ότι το σημείο $(\bar{x}, \mu) = (0, 0)$ είναι ένα μη υπερβολικό σημείο ισορροπίας. Αν το σύστημα έχει μια απλή ιδιοτιμή ίση με το μηδέν και οι υπόλοιπες είναι είτε πραγματικές, είτε μιγαδικές (αλλά όχι μηδέν), τότε από τη θεωρία της κεντρικής πολλαπλότητας προκύπτει ότι η διάσταση του δυναμικού συστήματος μπορεί να μειωθεί. Στην περίπτωση αυτή η διάσταση του ελαττωμένου συστήματος, που θα διέπει τη δυναμική συμπεριφορά στην κεντρική πολλαπλότητα είναι ίση με τη μονάδα ($c = 1$) και είναι της

μορφής [32, 34]:

$$\dot{x} = f(x, \mu) \quad (3.6)$$

Η ιδιοτιμή του μονοδιάστατου αυτού συστήματος που περιγράφεται από την Εξ.3.6 είναι $\lambda = \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{(0,0)} = 0$. Αναλύοντας την $f(x, \mu)$ με τη χρήση της σειράς Taylor [32, 34]:

$$\begin{aligned} f(x, \mu) = & f(0, 0) + \left. \frac{\partial f(x, \mu)}{\partial x} \right|_{(0,0)} x + \left. \frac{\partial f(x, \mu)}{\partial \mu} \right|_{(0,0)} \mu + \left. \frac{\partial^2 f(x, \mu)}{\partial x^2} \right|_{(0,0)} \frac{x^2}{2} \\ & + \left. \frac{\partial^2 f(x, \mu)}{\partial \mu^2} \right|_{(0,0)} \frac{\mu^2}{2} + \left. \frac{\partial^2 f(x, \mu)}{\partial x \partial \mu} \right|_{(0,0)} x\mu + \dots \end{aligned}$$

καθώς και των συνθηκών $f(0, 0) = 0$ και $\left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{(0,0)} = 0$ προκύπτει [32, 34]:

$$\dot{x} = \alpha_1 \mu + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 \mu^2 + \alpha_4 \mu x + \dots \quad (3.7)$$

όπου οι σταθερές α_i είναι ίσες με:

$$\alpha_1 = \left. \frac{\partial f}{\partial \mu} \right|_{(0,0)} \neq 0$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{(0,0)} \neq 0$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \mu^2} \right|_{(0,0)} \neq 0$$

$$\alpha_4 = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \mu \partial x} \right|_{(0,0)} = 0$$

Έτσι η Εξ.3.7 γράφεται:

$$\dot{x} = \alpha_1 \mu + \alpha_2 x^2 + \dots \quad (3.8)$$

Αντικαθιστώντας $x \rightarrow \sqrt{\left|\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right|}x$ και $t \rightarrow \alpha_1\sqrt{\left|\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right|}t$ και αγνοώντας τους όρους υψηλότερης τάξης προκύπτει [32, 34]:

$$\dot{x} = \mu + \beta x^2 \quad (3.9)$$

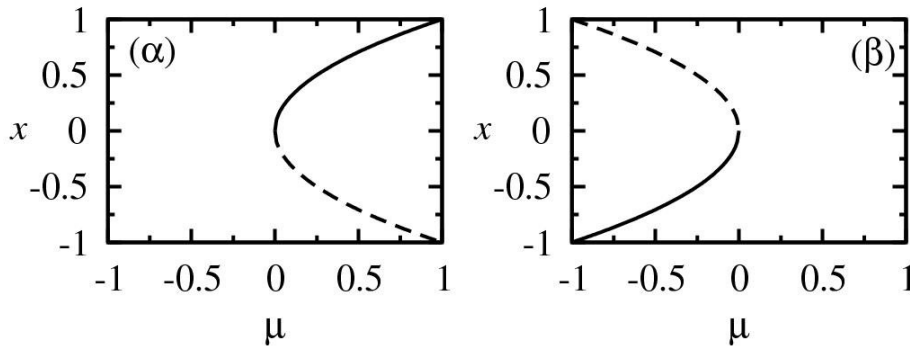
όπου $\beta = \pm 1$. Μελετώντας την Εξ.3.9 καθώς μεταβάλλεται το μ , είναι καταρχήν εμφανές ότι για $\mu = 0$ το σημείο $(x, \mu) = (0, 0)$ είναι μη υπερβολικό σημείο. Τα στατικά σημεία της Εξ.3.9 είναι [32, 34]:

$$\bar{x} = \begin{cases} \pm\sqrt{-\mu} & \text{αν } \beta = 1 \\ \pm\sqrt{\mu} & \text{αν } \beta = -1 \end{cases} \quad (3.10)$$

Αφού τα στατικά σημεία πρέπει να είναι πραγματικά πρέπει, $\mu \geq 0$ όταν $\beta = -1$ και $\mu \leq 0$ όταν $\beta = 1$. Τα στατικά σημεία βρίσκονται μόνο στο μισό επίπεδο του χώρου των παραμέτρων, ανάλογα με την τιμή του β .

Η ευστάθεια αυτών των στατικών σημείων εξαρτάται από την ιδιοτιμή, $\lambda = 2\beta\bar{x}$. Ερευνώντας τώρα την Εξ.3.10 σε σχέση με τις τιμές του β προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα [32, 34]:

- Για $\beta = 1$, η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στην παράσταση $+\sqrt{-\mu}$ είναι θετική, οπότε αυτός ο κλάδος των στατικών σημείων είναι ασταθής. Η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στο $-\sqrt{-\mu}$ είναι αρνητική, οπότε αυτός ο κλάδος είναι ευσταθής.
- Για $\beta = -1$, η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στην παράσταση $+\sqrt{\mu}$ είναι αρνητική, οπότε αυτός ο κλάδος των στατικών σημείων



Σχήμα 3.8: Διακλάδωση σάγματος κόμβου για (α) $\beta = -1$ και (β) $\beta = 1$.

είναι ευσταθής. Η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στο $-\sqrt{\mu}$ είναι θετική, οπότε αυτός ο κλάδος είναι ασταθής.

Το σενάριο διακλάδωσης που παρουσιάστηκε παραπάνω, ονομάζεται διακλάδωση σάγματος - κόμβου. Οι περιπτώσεις $\beta = -1$ και $\beta = 1$ παρουσιάζονται γραφικά στο Σχ.3.8 [32, 34].

Στην περίπτωση που υπάρχουν και όροι μεγαλύτερης τάξης στην κανονική μορφή, μπορεί ναδειχθεί ότι υπάρχει μια διακλάδωση σάγματος - κόμβου στην αρχή των αξόνων. Έστω λοιπόν ότι στην κανονική μορφή οι όροι τρίτης τάξης της μορφής αx^3 δεν αγνοούνται. Τότε για $\beta = -1$ η Εξ.3.9 θα λαμβάνει τη μορφή [32, 34]:

$$\dot{x} = \mu - x^2 + \alpha x^3 \quad (3.11)$$

Οι στατικές καταστάσεις στην περίπτωση αυτή θα δίνονται από την σχέση:

$$\mu = \bar{x}^2 - \alpha \bar{x}^3 \quad (3.12)$$

ενώ οι ιδιοτιμές δίνονται από την εξίσωση:

$$\lambda = -2\bar{x} + 3\alpha\bar{x}^2 \quad (3.13)$$

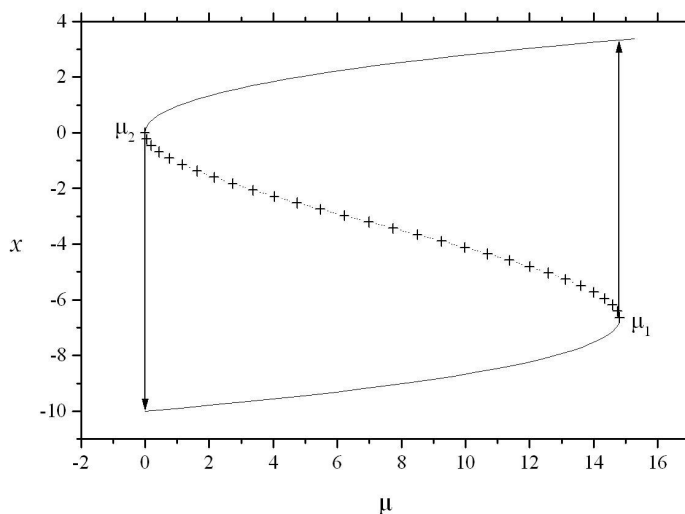
Έτσι λοιπόν αναμένεται να λαμβάνουν χώρα δύο διακλαδώσεις σάγματος κόμβου, η μία στην αρχή των αξόνων και η άλλη στο σημείο $(\bar{x}, \mu) = (2/3\alpha, 4/27\alpha^2)$ [32, 34]. Για $\beta = 1$ προκύπτει ανάλογα ότι οι στατικές καταστάσεις δίνονται από την εξίσωση:

$$\mu = -\bar{x}^2 - \alpha\bar{x}^3 \quad (3.14)$$

ενώ οι διακλαδώσεις σάγματος κόμβου λαμβάνουν χώρα στα σημεία $(\bar{x}, \mu) = (0, 0)$ και $(\bar{x}, \mu) = (-2/3\alpha, -4/27\alpha^2)$.

Έπομένως με βάση την παραπάνω ανάλυση, αν η συμπεριφορά του συστήματος εξετάζεται τοπικά στην αρχή των αξόνων τότε όροι της μορφής x^3 μπορούν να αγνοηθούν [32, 34].

Η περίπτωση αυτή όμως παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αν μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος μακριά από την αρχή των αξόνων. Στο Σχ.3.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα της διακλάδωσης της Εξ.3.11. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό μαζί με τη διακλάδωση σάγματος - κόμβου στην αρχή των αξόνων συνυπάρχει μια δεύτερη διακλάδωση ιδίου τύπου μακριά από την αρχή των αξόνων. Ο συνδυασμός αυτών των δύο διακλαδώσεων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υστέρησης, της οποίας το πλάτος ισούται με $d = 4/27\alpha^2$. Η έννοια της υστέρησης έχει την εξής ερμηνεία: ξεκινώντας από χαμηλές τιμές και σταδιακά αυξάνοντας την παράμετρο διακλάδωσης το σύστημα παραμένει στον κάτω ευσταθή κλάδο έως ότου η



Σχήμα 3.9: Δημιουργία υστέρησης λόγω διακλάδωσης σάγματος - κόμβου. Συνεχής γραμμή: ευσταθής κόμβος, συνεχής γραμμή με σταυρούς: σαγματικό σημείο. $\alpha = 0.1$, $\beta = -1$.

παράμετρος λάβει την τιμή $\mu_1 = 4/27\alpha^2$. Τότε το σύστημα μεταβαίνει απότομα στον άνω ευσταθή κλάδο και παραμένει σε αυτόν με περαιτέρω αύξηση του μ . Ξεκινώντας τώρα αντίστροφα, από υψηλές τιμές της παραμέτρου διακλάδωσης και σταδιακά μειώνοντάς την, η μετάβαση του συστήματος από τον άνω ευσταθή κλάδο στον κάτω δε λαμβάνει χώρα στην τιμή μ_1 , αλλά σε μια άλλη τιμή, $\mu_2 = 0$. Εντός της περιοχής υστέρησης συνυπάρχουν δύο στατικές καταστάσεις για την ίδια τιμή της παραμέτρου μ , εμφανίζεται δηλαδή διπλή ευστάθεια (bistability) [32, 34].

Οι όροι μεγαλύτερης τάξης μπορεί να θεωρηθεί ότι εκφράζουν την επίδραση στο σύστημα κάποιας μικρής εξωτερικής διαταραχής. Έτσι

λοιπόν, σε ένα φυσικοχημικό σύστημα, το οποίο δέχεται πάντα τέτοιες εξωτερικές επιδράσεις (π.χ. θόρυβος) και βρίσκεται κοντά σε μια διακλάδωση σάγματος κόμβου, εμφανίζεται πάντα αυτού του είδους η υστέρηση [32, 34].

Στην περίπτωση που το α_4 είναι διάφορο του μηδενός, μπορεί ομοίως να αποδειχθεί ότι τοπικά υπάρχει μια διακλάδωση σάγματος - κόμβου στην αρχή των αξόνων. Έτσι, όροι της μορφής μx δεν επηρεάζουν ποιοτικά τη συμπεριφορά στη γειτονιά αυτού του μη υπερβολικού σταθερού σημείου [32, 34].

- **Διακλάδωση Hopf:** Η επόμενη περίπτωση διακλάδωσης κατά την οποία ένα στατικό σημείο είναι μη υπερβολικό, είναι ο πίνακας του γραμμικοποιημένου δυναμικού συστήματος της Εξ.3.4, να έχει ένα ζεύγος καθαρά φανταστικών ιδιοτιμών, ενώ οι υπόλοιπες ιδιοτιμές να έχουν μη μηδενικά πραγματικά μέρη [32, 34].

Πιο συγκεκριμένα οι ιδιοτιμές στην περίπτωση αυτή είναι της μορφής $\lambda = \pm i\omega$. Έτσι κάτω από τη συνθήκη αυτή και χρησιμοποιώντας το θεώρημα της κεντρικής πολλαπλότητας, το σύστημα μειώνεται σε ένα διδιάστατο σύστημα στο σύνολο της κεντρικής πολλαπλότητας και περιγράφεται από τη σχέση:

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega \\ \omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_1(x, y) \\ f_2(x, y) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Μετατρέποντας το παραπάνω σύστημα σε μιγαδικές συντεταγμένες, θέτοντας $z = x + iy$ και $\bar{z} = x - iy$ η Εξ.3.15 μετατρέπεται στην

σχέση:

$$\begin{pmatrix} \dot{z} \\ \dot{\bar{z}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\omega & 0 \\ 0 & -i\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z \\ \bar{z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F_1(z, \bar{z}) \\ F_2(z, \bar{z}) \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Μέσω της μεθόδου των κανονικών μορφών (normal forms), που επιτρέπει τη συστηματική εξάλειψη μη γραμμικών παραγόντων κοντά σε ένα σημείο διακλάδωσης και τον προσδιορισμό της τοπικής συμπεριφοράς του συστήματος στο σημείο αυτό μέσω απλών εξισώσεων, προκύπτει ότι τελικά η Εξ.3.16 έχει τη μορφή [32, 34]:

$$\begin{pmatrix} \dot{z} \\ \dot{\bar{z}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\omega & 0 \\ 0 & -i\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z \\ \bar{z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} cz^2\bar{z} \\ \bar{c}\bar{z}^2z \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Αν ληφθεί υπόψη η επίδραση των παραμέτρων διακλάδωσης, τότε η Εξ.3.17 μετασχηματίζεται στην:

$$\begin{pmatrix} \dot{z} \\ \dot{\bar{z}} \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} i\omega & 0 \\ 0 & -i\omega \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} z \\ \bar{z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} cz^2\bar{z} \\ \bar{c}\bar{z}^2z \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

η οποία σε πολικές συντεταγμένες γράφεται:

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \mu r + \alpha r^3 \\ \dot{\theta} &= \omega + br^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Για μια απλοποιημένη ανάλυση της διακλάδωσης Hopf λαμβάνεται το σύστημα των Εξ.3.19 όπου αμελείται ο όρος br^2 , όταν $\omega \gg br^2$. Ας σημειωθεί ότι για την πρώτη εξίσωση του συστήματος των Εξ.3.19 στατικές καταστάσεις με $\bar{r} > 0$ αντιστοιχούν σε περιοδικές τροχιές με ακτίνα \bar{r} , ενώ στατικές καταστάσεις με $\bar{r} = 0$ αντιστοιχούν σε

σημεία. Οι στατικές καταστάσεις της πρώτης εξίσωσης του συστήματος των Εξ.3.19 είναι οι λύσεις της εξίσωσης [32, 34]:

$$\bar{r}(\mu + a\bar{r}^2) = 0. \quad (3.20)$$

Έτσι η περίπτωση $\bar{r} = 0$ είναι ένα στατικό σημείο για κάθε μ . Οι υπόλοιπες στατικές καταστάσεις δίνονται από την εξίσωση:

$$\bar{r} = \pm \sqrt{\frac{-\mu}{a}} \quad (3.21)$$

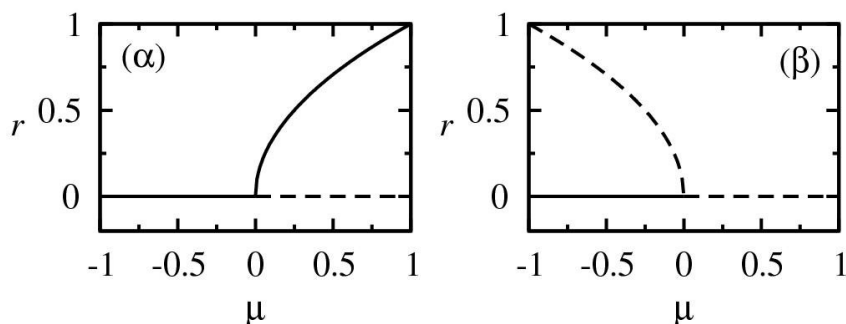
Αφού στην περίπτωση αυτή το \bar{r} αντιπροσωπεύει την ακτίνα των περιοδικών τροχιών, η αρνητική λύση μπορεί να αγνοηθεί, με αποτέλεσμα τελικά να προκύπτει ένας κλάδος στατικών καταστάσεων, δηλαδή [32, 34]:

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{-\mu}{a}}$$

Ο κλάδος αυτός υπάρχει για $\frac{-\mu}{a} > 0$.

Όπως φαίνεται από την Εξ.3.21 κοντά στο σημείο διακλάδωσης η ακτίνα του οριακού κύκλου εξαρτάται γραμμικά από την τετραγωνική ρίζα της παραμέτρου διακλάδωσης. Συνεπώς προκειμένου να επαληθευτεί πειραματικά η ύπαρξη μιας διακλάδωσης Hopf, κατασκευάζεται γραφική παράσταση του πλάτους των ταλαντώσεων ως προς την τετραγωνική ρίζα της παραμέτρου διακλάδωσης. Στην περίπτωση που η γραφική παράσταση είναι μια ευθεία γραμμή τότε υπάρχει ισχυρή ένδειξη ότι η διακλάδωση είναι τύπου Hopf [32, 34].

Η ιδιοτιμή του συστήματος που αντιστοιχεί στη σταθερή κατάσταση $\bar{r} = \pm \sqrt{\frac{-\mu}{a}}$ είναι $\lambda = -2\mu$. Έτσι, αν $\mu > 0$ (αυτό σημαίνει $a < 0$)



Σχήμα 3.10: Διακλάδωση Hopf για (α) $\alpha < 0$ και (β) $\alpha > 0$.

αυτή η σταθερή κατάσταση είναι ευσταθής. Επιπλέον, η περιοδική τροχιά θα είναι επίσης ευσταθής. Αν $\mu < 0$ (αυτό σημαίνει $\alpha > 0$) η στατική κατάσταση είναι ασταθής όπως επίσης και η περιοδική τροχιά [32, 34].

Όσον αφορά τη στατική κατάσταση $\bar{r} = 0$, η ιδιοτιμή της είναι $\lambda = \mu$. Επομένως είναι ευσταθής για $\mu < 0$ και ασταθής για $\mu > 0$.

Κατά τη διάρκεια μιας διακλάδωσης Hopf ένα στατικό σημείο αντιστρέφει την ευστάθειά του και δημιουργείται μια περιοδική τροχιά, δηλαδή ένας οριακός κύκλος [32, 34].

Στο Σχ.3.10 παρουσιάζεται η μορφή μιας διακλάδωσης Hopf. Όταν $\alpha < 0$ η διακλάδωση Hopf καλείται υπερκρίση (supercritical), ενώ όταν $\alpha > 0$ η διακλάδωση λέγεται υπόκρίσιμη (subcritical) [32].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαταραγμένη κανονική μορφή της Εξ.3.19 που περιγράφεται από τις ακόλουθες διαφορικές εξισώσεις [34]:

$$\begin{aligned}\dot{r} &= \mu r + \alpha r^3 + \alpha_1 r^5 \\ \dot{\theta} &= \omega + br^2 + b_1 r^4\end{aligned}\tag{3.22}$$

Για $r \ll 1$, ισχύει ότι $\omega \gg br^2 + b_1 r^4$ οπότε η δυναμική συμπεριφορά καθορίζεται αποκλειστικά από την εξίσωση [34]:

$$\dot{r} = \mu r + \alpha r^3 + \alpha_1 r^5\tag{3.23}$$

Οι στατικές καταστάσεις της Εξ.3.23 είναι οι εξής [34]:

$$\bar{r}_1 = 0\tag{3.24}$$

$$\bar{r}_2 = \sqrt{\frac{-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1\mu}}{2\alpha_1}}\tag{3.25}$$

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί η στατική κατάσταση \bar{r}_1 είναι ευσταθής για $\mu < 0$, ενώ βρίσκεται σε διακλάδωση Hopf για $\mu = 0$ [34].

Η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στη στατική κατάσταση \bar{r}_2 δίνεται από τη σχέση [34]:

$$\lambda = \left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_{\bar{r}_2} = \mu + 3\alpha\bar{r}_2^2 + 5\alpha_1\bar{r}_2^4\tag{3.26}$$

ή αλλιώς, χρησιμοποιώντας την Εξ.3.25:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_{\bar{r}_2} = \mu + 3\alpha \left(\frac{-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1\mu}}{2\alpha_1} \right) + 5\alpha_1 \left(\frac{-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1\mu}}{2\alpha_1} \right)^2\tag{3.27}$$

Απλός υπολογισμός δείχνει ότι $\partial f / \partial r = 0$ όταν:

$$\alpha^2 = 4\alpha_1\mu\tag{3.28}$$

Στο σημείο διακλάδωσης που λαμβάνει χώρα όταν ικανοποιείται η παραπάνω συνθήκη της Εξ.3.28, η στατική κατάσταση \bar{r}_2 λαμβάνει την τιμή [34]:

$$\bar{r}_2 = \sqrt{-\frac{\alpha}{2\alpha_1}} \quad (3.29)$$

Αφού η στατική κατάσταση \bar{r}_2 λαμβάνει πραγματικές τιμές ισχύει η συνθήκη [34]:

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} < 0 \quad (3.30)$$

Έτσι λοιπόν για $\alpha^2 = 4\alpha_1\mu$, συναντώνται ένας ευσταθής και ένας ασταθής οριακός κύκλος με αποτέλεσμα να αλληλοαναιρούνται. Η διακλάδωση αυτή ονομάζεται διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου και θα αναλυθεί εκτενέστερα στην επόμενη παράγραφο περί διακλαδώσεων οριακού κύκλου [35].

Στο Σχ.3.11 παρουσιάζεται το διάγραμμα διακλαδώσεων της κανονικής μορφής της Εξ.3.23 για υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, οι όροι ανώτερης τάξης στην κανονική μορφή της διακλάδωσης Hopf, έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας υστέρησης στην εμφάνιση και εξαφάνιση της ταλαντούμενης συμπεριφοράς, πλάτους $d = |\alpha^2/4\alpha_1|$, καθώς επίσης και την ύπαρξη διπλής ευστάθειας μεταξύ ευσταθών ταλαντώσεων και ευσταθούς στατικής κατάστασης. Έτσι λοιπόν ξεκινώντας από χαμηλές τιμές και σταδιακά αυξάνοντας την παράμετρο διακλάδωσης μ το σύστημα παραμένει στην ευσταθή στατική κατάσταση, $r = 0$ έως ότου η παράμετρος διακλάδωσης λάβει την τιμή $\mu = 0$. Τότε το σύστημα μεταβαίνει στον ευσταθή κλάδο $r > 0$ που εκφράζει την ύπαρξη ευσταθών ταλαντώσεων και παραμένει στον κλάδο αυτό για μεγαλύτερες

τιμές της παραμέτρου διακλάδωσης. Ξεκινώντας τώρα αντίστροφα, από υψηλές τιμές της παραμέτρου διακλάδωσης και σταδιακά μειώνοντάς την, το σύστημα συνεχίζει να εμφανίζει ταλαντούμενη συμπεριφορά ακόμη και αφού η παράμετρος διακλάδωσης λάβει την τιμή $\mu = 0$. Το σύστημα παραμένει σε αυτή την κατάσταση έως ότου η παράμετρος διακλάδωσης λάβει την τιμή $\mu = \alpha^2/4\alpha_1$ και στη συνέχεια μεταβαίνει στην ευσταθή στατική κατάσταση $r = 0$ [34].

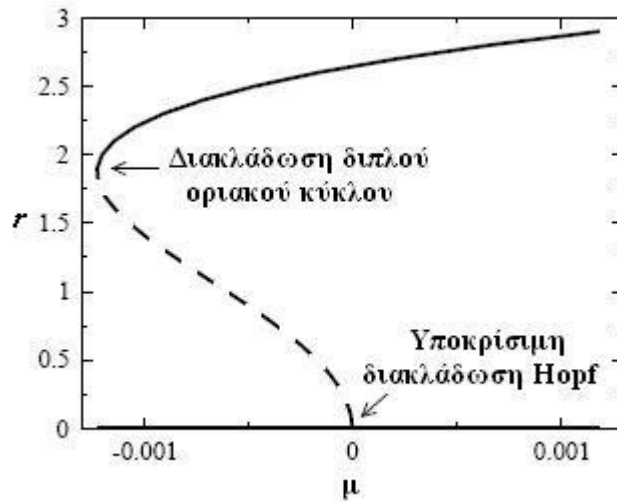
Οι όροι ανώτερης τάξης μπορεί να θεωρηθεί ότι εκφράζουν την επίδραση στο σύστημα κάποιας εξωτερικής διαταραχής. Έτσι λοιπόν στα φυσικοχημικά συστήματα, τα οποία δέχονται πάντα τέτοιου είδους επιδράσεις και βρίσκονται κοντά σε μια υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf, αναμένεται να εμφανίζεται διπλή ευστάθεια ανάμεσα σε ευσταθείς ταλαντώσεις και ευσταθή στατική κατάσταση [34].

Όταν ισχύουν οι εξισώσεις $\mu = 0$ και $\alpha = 0$, τότε λαμβάνουν ταυτόχρονα χώρα μια διακλάδωση Hopf και μια διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου. Η Εξ.3.23 στην περίπτωση αυτή γράφεται [34]:

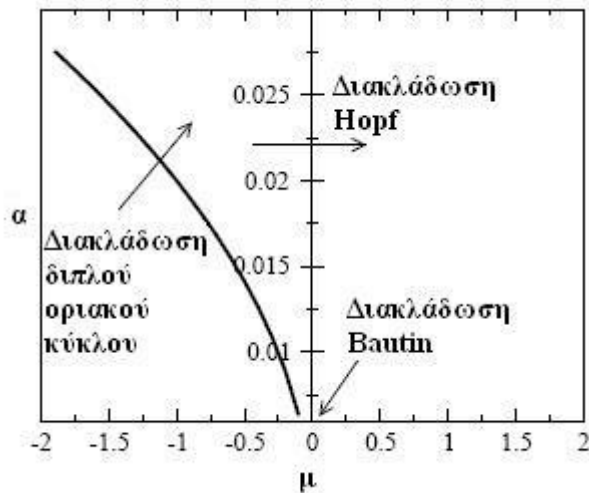
$$\dot{r} = \alpha_1 r^5 \quad (3.31)$$

που αποτελεί την κανονική μορφή της γενικευμένης διακλάδωσης Hopf ή αλλιώς διακλάδωσης Bautin.

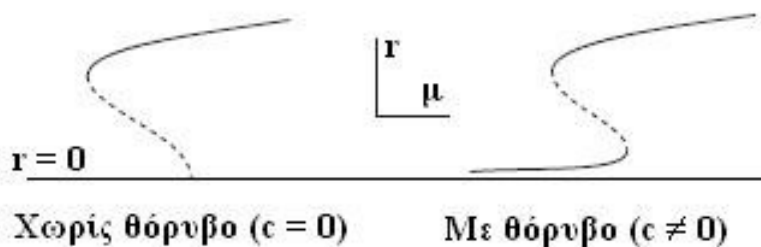
Η διακλάδωση αυτή έχει συνδιάσταση 2 (δηλαδή ο αριθμός των παραμέτρων διακλάδωσης που απαιτούνται για να λάβει χώρα είναι ίσος με δύο). Το διάγραμμα διακλαδώσεων της διακλάδωσης Bautin παρουσιάζεται στο Σχ.3.12 [34].



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα διακλαδώσεων της διαταραγμένης με όρους υψηλότερης τάξης κανονικής μορφής της διακλάδωσης Hopf. $\alpha = 0.0007$ και $\alpha_1 = -0.0001$.



Σχήμα 3.12: Διάγραμμα διακλαδώσεων της διακλάδωσης Bautin. $\alpha_1 = -0.0001$.



Σχήμα 3.13: Επίδραση του θορύβου στο διάγραμμα διακλαδώσεων της κανονικής μορφής της διακλάδωσης Hopf.

Μια επίσης ενδιαφέρουσα περίπτωση αποτελεί η προσθήκη στην κανονική μορφή της Εξ.3.23 μιας μικρής θετικής σταθεράς c . Η σταθερά αυτή αντιπροσωπεύει την επίδραση του εξωτερικού θορύβου στην διακλάδωση Hopf. Έτσι η κανονική μορφή έχει τώρα ως εξής [36, 37]:

$$\dot{r} = c + \mu r + \alpha r^3 + \alpha_1 r^5 \quad (3.32)$$

Η προσθήκη της σταθεράς αυτής έχει ως αποτέλεσμα την μικρή μετατόπιση της ευσταθούς στατικής κατάστασης $r = 0$ προς τα πάνω, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα διακλαδώσεων του Σχ.3.13 [36, 37].

Τα φυσικοχημικά συστήματα, τα οποία δέχονται πάντοτε την επίδραση εξωτερικού θορύβου και βρίσκονται κοντά σε μια διακλάδωση Hopf θα εμφανίζουν πάντα τη συμπεριφορά αυτή.

3.5 Διακλαδώσεις οριακού κύκλου

Οι διακλαδώσεις οριακού κύκλου αναφέρονται στη μετάβαση του συστήματος από την ταλαντούμενη συμπεριφορά στην κατάσταση ηρεμίας. Υπάρ-

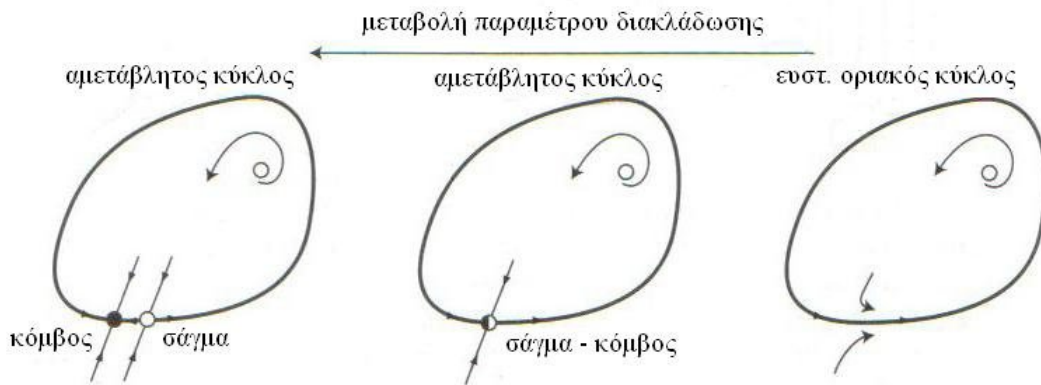
χουν τέσσερις διακλαδώσεις οριακού κύκλου, η διακλάδωση σάγματος κόμβου σε αμετάβλητο κύκλο (saddle node on invariant cycle bifurcation), η υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf (supercritical Hopf bifurcation), η διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου (double limit cycle bifurcation) και η ομοκλινής διακλάδωση (homoclinic bifurcation). Οι διακλαδώσεις αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

- **Διακλάδωση σάγματος κόμβου σε αμετάβλητο κύκλο:** Ένας ευσταθής οριακός κύκλος είναι δυνατό να εξαφανιστεί μέσω μιας διακλάδωσης σάγματος κόμβου σε αμετάβλητο κύκλο, όπως φαίνεται και στο Σχ.3.14. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν, καθώς μεταβάλλεται η παράμετρος διακλάδωσης, ο ευσταθής οριακός κύκλος παύει να υφίσταται λόγω της εμφάνισης μιας διακλάδωσης σάγματος κόμβου η οποία σπάει τον κύκλο, ενώ παράλληλα κάνει την εμφάνιση ένα ζεύγος στατικών σημείων, ένα ασταθές σάγμα και ένας ευσταθής κόμβος [35]. Το θεώρημα των Ermentrout - Koppel δίνει την κανονική μορφή των δυναμικών συστημάτων που εμφανίζουν μια διακλάδωση σάγματος κόμβου σε αμετάβλητο κύκλο [4]:

Θεώρημα Ermentrout - Koppel: Μια οικογένεια δυναμικών συστημάτων της μορφής

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \lambda), \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^m, \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad (3.33)$$

τα οποία εμφανίζουν μια διακλάδωση σάγματος κόμβου σε αμετάβλητο κύκλο για $\lambda = 0$ έχει μια μη τοπική κανονική μορφή που



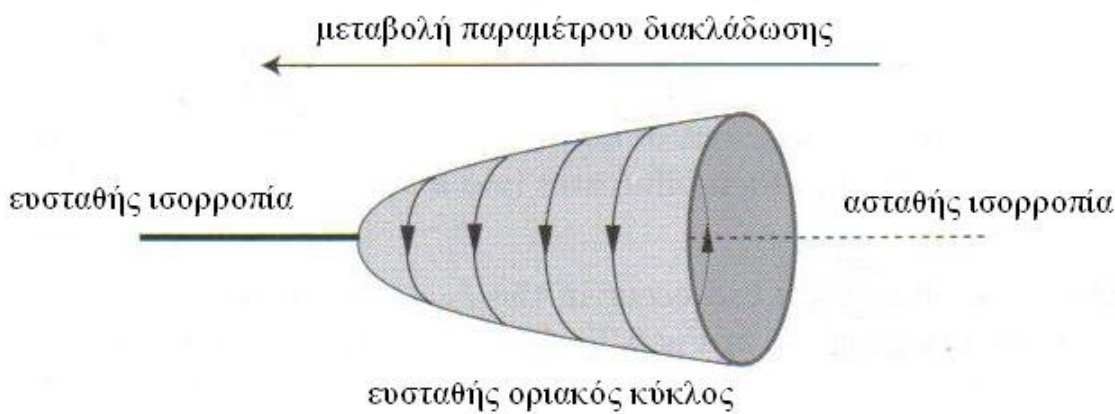
Σχήμα 3.14: Διακλάδωση σάγματος κόμβου σε αμετάβλητο κύκλο.

περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\vartheta' = (1 - \cos \vartheta) + (1 + \cos \vartheta)r \quad (3.34)$$

συν όροι μεγαλύτερης τάξης του λ , όπου $' = d/d\tau$, $\tau = \sqrt{|\lambda|}t$ είναι ο "άργός" χρόνος, $\vartheta \in S^1$ είναι μια κανονική μεταβλητή κατά μήκος του αμετάβλητου κύκλου και $r \in \mathbb{R}$ είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από το \mathbf{f} και το λ [38].

- **Υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf:** Ένας ευσταθής οριακός κύκλος μπορεί να συρρικνωθεί σε ένα σημείο (ευσταθής εστία) μέσω μιας υπερκρίσιμης διακλάδωσης Hopf. Όντως, όπως παρουσιάζεται και στο Σχ.3.15 καθώς μεταβάλλεται η παράμετρος διακλάδωσης η ακτίνα του οριακού κύκλου μειώνεται, μέχρις ότου ο κύκλος να εξαφανιστεί και να δώσει τη θέση του σε μια ευσταθή ισορροπία. Η περίπτωση αυτή είναι ομοια με αυτή που παρουσιάστηκε στην παράγραφο περί διακλάδωσεων στατικών σημείων με τη διαφορά ότι εδώ η παράμετρος διακλάδωσης μεταβάλλεται κατά την αντίθετη φορά



Σχήμα 3.15: Υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf.

[35].

- **Διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου:** Ένας ευσταθής οριακός κύκλος μπορεί να εξαφανιστεί μέσω μιας διακλάδωσης διπλού οριακού κύκλου. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί και στο Σχ.3.16, καθώς μεταβάλλεται η παράμετρος διακλάδωσης ο ευσταθής οριακός κύκλος έρχεται κοντά σε ένα ασταθή με συνέπεια στο σημείο διακλάδωσης να συγχωνεύονται και να αλληλοανερούνται. Στο σημείο διακλάδωσης υπάρχει μία περιοδική τροχιά η οποία δεν είναι ούτε ευσταθής αλλά και ούτε ασταθής. Πιο συγκεκριμένα είναι ευσταθής από την πλευρά που αντιστοιχεί στον ευσταθή οριακό κύκλο και ασταθής από την πλευρά που αντιστοιχεί στον ασταθή οριακό κύκλο [35]. Η κανονική μορφή της διακλάδωσης αυτής δίνεται από την Εξ.3.23.
- **Ομοκλινής διακλάδωση:** Ένας οριακός κύκλος μπορεί να εμ-



Σχήμα 3.16: Διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου.

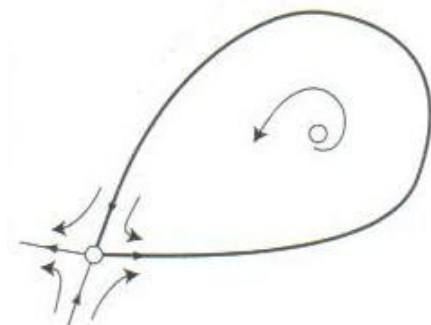
φανιστεί ή να εξαφανιστεί μέσω μιας σαγματικής ομοκλινούς διακλάδωσης όπως φαίνεται και στο Σχ.3.17. Καθώς μεταβάλλεται η παράμετρος διακλάδωσης ο οριακός κύκλος μεταβάλλεται σε σαγματική ομοκλινή τροχιά με αποτέλεσμα η περίοδος του να απειρίζεται. Με περαιτέρω μεταβολή της παραμέτρου διακλαδώσεως διακλάδωσης, ο οριακός κύκλος παύει να υφίσταται [35]. Η διακλάδωση αυτή έχει συνδυάσταση 2, ενώ η κανονική της μορφή δίνεται από το παρακάτω σύστημα διαφορικών εξισώσεων [32]:

$$\dot{x} = y \quad (3.35)$$

$$\dot{y} = \mu_1 + \mu_2 y + x^2 + bxy \quad (3.36)$$

όπου τα μ_1 και μ_2 είναι οι παράμετροι διακλάδωσης ενώ b είναι σταθερά.

Η ομοκλινή διακλάδωση διαπιστώνεται πειραματικά από την πολύ μεγάλη αύξηση της περιόδου των ταλαντώσεων που εμφανίζει το εξεταζόμενο σύστημα και η οποία θεωρητικά απειρίζεται όταν το



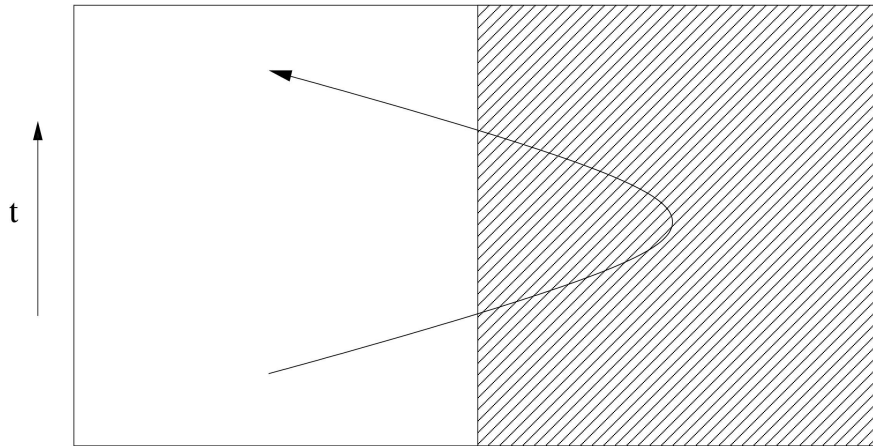
Σχήμα 3.17: Ομοκλινής τροχιά σε σαγματικό σημείο.

σύστημα βρεθεί στη διακλάδωση αυτή [35].

3.6 Θυσανοειδείς ταλαντώσεις

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε διάλυμα θειικού οξέος παρουσία αλογόνων λαμβάνουν χώρα θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος που ρέει από το σύστημα υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Ως θύσανος ορίζονται διαστήματα δύο ή περισσότερων ταλαντώσεων τα οποία διακόπτονται από διαστήματα που το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας. Έτσι λοιπόν κατά το φαινόμενο αυτό, το σύστημα μεταβαίνει περιοδικά από την κατάσταση της ηρεμίας στη ταλαντούμενη συμπεριφορά και αντίστροφα όπως φαίνεται και στο Σχ.3.18 [4, 35].

Γενικά οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις θεωρείται ότι προκύπτουν από τη σύζευξη δύο ειδών ταλαντώσεων οι οποίες έχουν διαφορετικές χρονικές κλίμακες: τις γρήγορες ταλαντώσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα σε ένα θύσανο και τις αργές ταλαντώσεις που λαμβάνουν χώρα από θύσανο σε



Σχήμα 3.18: Μετάβαση από την κατάσταση ηρεμίας (λευκή περιοχή) στην κατάσταση ταλαντώσεων (διαγραμμισμένη περιοχή) και αντίστροφα κατά τη διάρκεια των θυσανοειδών ταλαντώσεων.

θύσανο [4, 35].

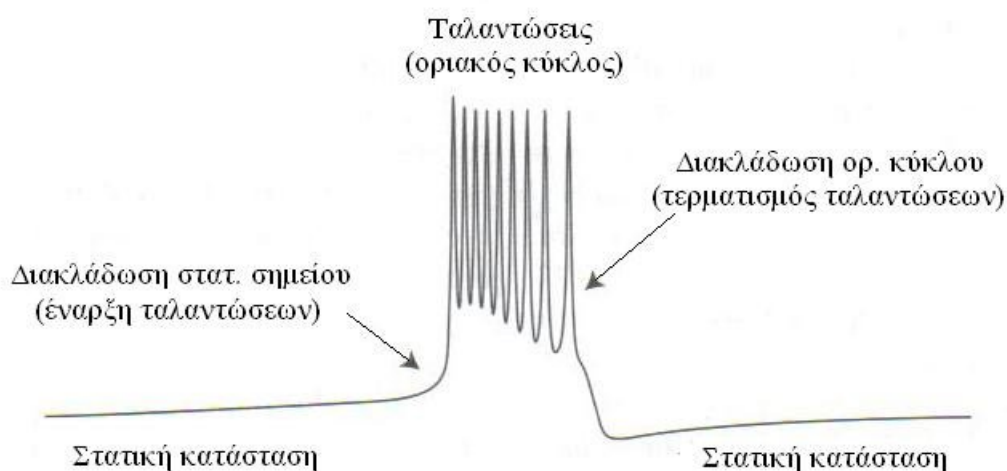
Ένας ταλαντωτής λοιπόν καλείται γρήγορος - αργός θυσανοειδής ταλαντωτής όταν η συμπεριφορά του μπορεί να περιγραφεί από ένα γρήγορο - αργό δυναμικό σύστημα της μορφής

$$\dot{x} = f(x, u) \quad (\text{γρήγορο υποσύστημα}) \quad (3.37)$$

$$\dot{u} = \mu g(x, u) \quad (\text{αργό υποσύστημα}) \quad (3.38)$$

Το γρήγορο υποσύστημα περιγράφει τη γένεση των ταλαντώσεων εντός των θυσάνων. Το σύστημα αυτό, όπως φαίνεται και από την Εξ.3.37, εξαρτάται από την παράμετρο διακλάδωσης u . Το αργό υποσύστημα περιγράφει την εξέλιξη των παραμετρων διακλάδωσης οι οποίες μεταβάλλονται αργά με το χρόνο. Η μικρή παράμετρος μ αντιπροσωπεύει το λόγο μεταξύ των δύο χρονικών κλιμάκων [4, 35].

Κατά τη διάρκεια ενός θυσάνου, όπως φαίνεται και στο Σχ.3.19, λαμ-



Σχήμα 3.19: Διακλαδώσεις κατά τη διάρκεια ενός θυσάνου.

βάνουν χώρα δύο διακλαδώσεις του γρήγορου υποσυστήματος οι οποίες είναι υπεύθυνες για την έναρξη και τον τερματισμό των ταλαντώσεων. Οι διακλαδώσεις αυτές αναλυτικότερα είναι οι ακόλουθες [4, 35]:

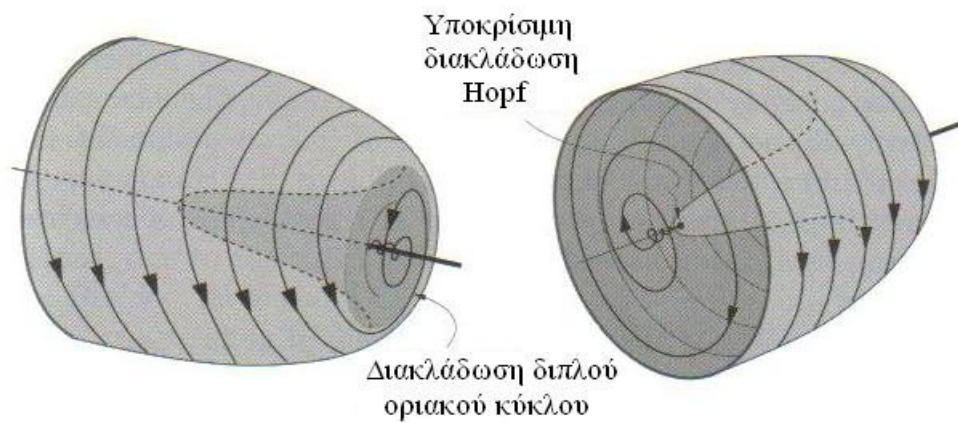
- **Μετάβαση από την ηρεμία στην ταλαντούμενη συμπεριφορά:** Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα μια διακλάδωση στατικού σημείου η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβαση του συστήματος στην ταλαντούμενη συμπεριφορά.
- **Μετάβαση από την ταλαντούμενη συμπεριφορά στην ηρεμία:** Στην προκειμένη περίπτωση λαμβάνει χώρα μια διακλάδωση οριακού κύκλου η οποία έχει ως αποτέλεσμα τον τερματισμό των ταλαντώσεων και τη μετάβαση του συστήματος στην κατάσταση της ηρεμίας.

Έτσι λοιπόν με βάση τα διάφορα είδη διακλαδώσεων στατικής κατάστασης

και οριακού κύκλου που παρουσιάστηκαν προηγουμένως είναι δυνατόν να προκύψουν διάφορα είδη θυσανοειδών ταλαντώσεων. Στην προκειμένη περίπτωση κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ παρουσία αλογόνων εμφανίζονται, όπως θα δειχτεί στη συνέχεια, δύο τύποι θυσανοειδών ταλαντώσεων: οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου και τετραγωνικού τύπου. Πιο αναλυτικά, για τους δύο αυτούς τύπους ισχύουν τα ακόλουθα:

- **Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου:** Όταν η αργή μεταβλητή u λαμβάνει μια τιμή διακλάδωσης, η γρήγορη μεταβλητή x μεταβαίνει σε οριακό κύκλο μέσω μιας υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf, όπου οι ταλαντώσεις έχουν μη μηδενική συχνότητα και πεπερασμένη ένταση. Η περιοδική τροχιά, που αντιστοιχεί στην ταλαντούμενη συμπεριφορά, παύει να υφίσταται μέσω μιας δεύτερης διακλάδωσης Hopf ή μιας διακλάδωσης διπλού οριακού κύκλου, με αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφόρων υποκατηγοριών αυτού του τύπου θυσανοειδών ταλαντώσεων. Οι διακλαδώσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το είδος θυσανοειδούς ταλαντωτή παρουσιάζονται στο Σχ.3.20. Εφ' όσον υπάρχει συνύπαρξη μεταξύ της ταλαντούμενης συμπεριφοράς και της κατάστασης ηρεμίας, η αργή μεταβλητή u μπορεί να είναι και μονοδιάστατη [4, 39].

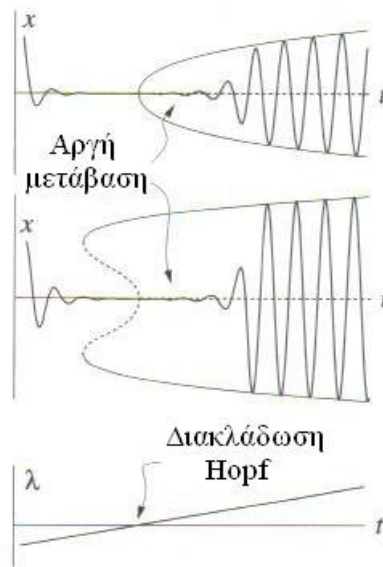
Οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου έχουν παρατηρηθεί σε διάφορα συστήματα, συμπεριλαμβανομένου και του γνώστου στα νευροφυσιολογικά συστήματα μοντέλου Hodgkin - Huxley [4, 39].



Σχήμα 3.20: Διάγραμμα διακλαδώσεων του γρήγορου υποσυστήματος στην περίπτωση του θυσανοειδούς ταλαντωτή ελλειπτικού τύπου.



Σχήμα 3.21: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου.



Σχήμα 3.22: Φαινόμενο αργής μετάβασης.

Το σχήμα αυτού του είδους θυσανοειδών ταλαντώσεων, που απεικονίζεται στο Σχ.3.21, μοιάζει με έλλειψη γεγονός που αποτυπώνεται και στην ονομασία τους. Η εμφάνιση σχεδόν αρμονικών ταλαντώσεων μικρής έντασης κατά την έναρξη ή / και τον τερματισμό του θυσάνου δεν υπονοεί απαραίτητα την ύπαρξη υπερκρίσιμης διακλάδωσης Hopf. Τέτοιες μικρής έντασης ταλαντώσεις μπορούν να παρατηρηθούν και κατά την ύπαρξη υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει όταν μια παράμετρος περνάει αργά από μια τιμή διακλάδωσης και είναι γνωστό ως *φαινόμενο αργής μετάβασης* (slow passage effect) και απεικονίζεται στο Σχ.3.22 [4, 39, 40].

Το φαινόμενο αργής μετάβασης παρατηρείται αρκετά συχνά στις θυ-

σανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου, αλλά δε συμβαίνει το ίδιο με τα άλλα είδη θυσανοειδών ταλαντώσεων. Έχει ως αποτέλεσμα την απόκρυψη του ακριβούς σημείου που λαμβάνει χώρα η υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf και περιπλέκει αρκετά την αριθμητική και πειραματική μελέτη των θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου [4, 39, 40].

Για τις θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου υπάρχει κανονικό μοντέλο μόνο εαν το γρήγορο υποσύστημα βρίσκεται κοντά σε μια υποκρίσιμη διακλάδωση Bautin. Πιο συγκεκριμένα το σύστημα της Εξ.3.37 περιγράφει ένα θυσανοειδή ταλαντωτή τύπου Bautin αν ικανοποιούνται οι ακόλουθες συνθήκες [36, 37]:

- Στο γρήγορο υποσύστημα $\dot{x} = f(x, u)$ λαμβάνει χώρα υπερκρίσιμη διακλάδωση Bautin στο σημείο $x = 0$ για $u = 0$, όπου το u είναι το διάνυσμα των παραμέτρων διακλάδωσης.
- Το αργό υποσύστημα $\dot{y} = \mu g(0, y)$ έχει ένα ευσταθές στατικό σημείο \hat{y} στην περιοχή όπου συνυπάρχουν η ευσταθής στατική κατάσταση και ο οριακός κύκλος του γρήγορου υποσυστήματος [36, 37].

Έτσι λοιπόν, για όλους τους τοπικούς θυσανοειδείς ταλαντωτές Bautin υπάρχει μια συνεχής αλλαγή μεταβλητών η οποία τους μετατρέπει στο ακόλουθο κανονικό μοντέλο [36, 37]:

$$z' = (y + i\omega)z + 2z|z|^2 - z|z|^2 \quad (3.39)$$

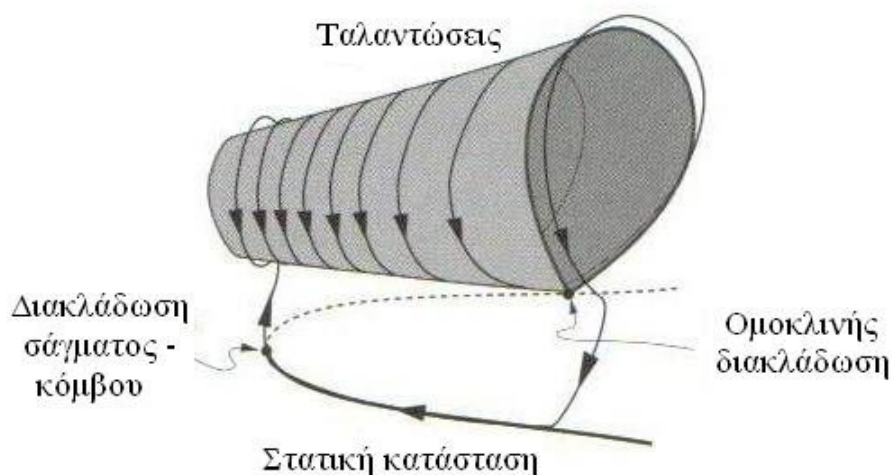
$$y' = n(\alpha \pm |z|^2) \quad (3.40)$$

όπου $' = d/d\tau$, τ είναι ο "άργός" χρόνος, $z \in \mathbb{C}$ και $y \in \mathbb{R}$ είναι νέες γρήγορες και αργές μεταβλητές αντίστοιχα, ενώ οι $\alpha, \omega \in \mathbb{R}$ και n είναι παράμετροι.

Μη μηδενικές τιμές του $z(\tau)$ αντιστοιχούν σε περιοδικές ταλαντώσεις της γρήγορης μεταβλητής $x(t)$ με πλάτος της τάξεως του $\sqrt[4]{\varepsilon}|z|$ και συχνότητας Ω , όπου $\pm\Omega$ είναι οι φανταστικές ιδιοτιμές του γρήγορου υποσυστήματος $\dot{x} = f(x, u)$ στο σημείο διακλάδωσης Bautin $(x, u) = (0, 0)$. Το κανονικό μοντέλο εμφανίζει θυσανοειδείς ταλαντώσεις για $0 < \alpha < 1$ και περιοδικές ταλαντώσεις για $\alpha > 1$

- **Θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου:** Όπως και στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου υπάρχει μια συνύπαρξη μεταξύ της ταλαντούμενης συμπεριφοράς και της ηρεμίας. Ο κύριος μηχανισμός των θυσανοειδών ταλαντώσεων τετραγωνικού τύπου εμφανίζεται στο Σχ.3.23 [39].

Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η ευσταθής στατική κατάσταση παύει να υφίσταται μέσω μιας διακλαδώσεως σάγματος κόμβου και οι τροχιές έλκονται από τον ευσταθή οριακό κύκλο. Αντίθετα η ταλαντούμενη συμπεριφορά εξαφανίζεται μέσω μιας ομοκλινούς διακλάδωσης και οι τροχιές στην περίπτωση αυτή έλκονται από την ευσταθή στατική κατάσταση. Λόγω της ομοκλινούς αυτής διακλάδωσης η συχνότητα των εξαφανιζόμενων ταλαντώσεων τείνει στο μηδέν γεγονός που αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των θυσανοειδών ταλαντώσεων αυτού του είδους. Οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις



Σχήμα 3.23: Διάγραμμα διακλαδώσεων του γρήγορου υποσυστήματος στην περίπτωση του θυσανοειδούς ταλαντωτή τετραγωνικού τύπου.

τετραγωνικού τύπου έχουν τη μορφή που απεικονίζεται στο Σχ. 3.24 [39].

Η συνύπαρξη της ταλαντούμενης καταστάσεως και της ευσταθούς στατικής κατάστασης επιτρέπει στα συστήματα που εμφανίζουν θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου να έχουν μονοδιάστα-



Σχήμα 3.24: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου.

τη αργή μεταβλητή u . Η επαναλαμβανόμενη μετάβαση από την ηρεμία στις ταλαντώσεις και αντίστροφα συμβαίνει μέσω υστέρησης. Κανονικό μοντέλο το οποίο να περιγράφει τη συμπεριφορά του θυσανοειδούς ταλαντωτή τετραγωνικού τύπου δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα [39].

3.7 Σύζευξη μη γραμμικών ταλαντωτών

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αντικείμενο μελέτης, ανάμεσα στα άλλα, αποτελεί και η σύζευξη θυσανοειδών ταλαντωτών που προκύπτουν κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ παρουσία μικρής ποσότητας αλογόνων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Για να μπορέσουν να γίνουν κατανοητά τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν, είναι αναγκαία η χρήση της θεωρίας της σύζευξης μη γραμμικών ταλαντωτών, της οποίας ορισμένα στοιχεία παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Έστω λοιπόν ένα δίκτυο το οποίο αποτελείται από n μη γραμμικούς ταλαντωτές για τους οποίους αρχικά γίνεται η υπόθεση ότι είναι ασύζευκτοι μεταξύ τους. Τότε ο i ταλαντωτής, ο οποίος έχει έναν ευσταθή οριακό κύκλο $\gamma_i \subset \mathbb{R}^m$ με περίοδο $T_i = 2\pi/\Omega_i$, μπορεί να περιγραφεί τοπικά από το κανονικό μοντέλο [39]:

$$\dot{\theta}_i = \Omega, \quad \theta \in \mathbb{S}^1 \quad (3.41)$$

όπου θ_i είναι η φάση του ασύζευκτου ταλαντωτή, \mathbb{S}^1 είναι ο μοναδιαίος κύκλος και Ω η συχνότητα των ταλαντώσεων. Ορίζονται επίσης η στιγμιαία

συχνότητα, $\dot{\theta}_i$, και η ασυμπτωτική συχνότητα:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \dot{\theta}_i(t) dt = \Omega_i \quad (3.42)$$

Στην περίπτωση του συζευγμένου συστήματος, η φάση του i ταλαντωτή διαφοροποιείται από την παραπάνω Εξ. 3.41 και περιγράφεται τώρα από τη σχέση [39]:

$$\dot{\theta}_i = \Omega_i + \varepsilon G_i(\theta, \varepsilon) \quad (3.43)$$

όπου ε είναι η ένταση της σύζευξης, G_i είναι η συνάρτηση σύζευξης και $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_n)^T$.

Η ασυμπτωτική συχνότητα στην περίπτωση του συζευγμένου συστήματος ορίζεται από τη σχέση [39]:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \dot{\theta}_i(t) dt = \Omega_i + \varepsilon \omega_i \quad (3.44)$$

όπου ω_i είναι μια μικρή μεταβολή της συχνότητας Ω_i του i ταλαντωτή που προκύπτει λόγω της σύζευξης.

Στο σημείο αυτό χρησιμοποιείται η τεχνική της ευρέσεως της μέσης τιμής. Η τεχνική αυτή έχει ως σκοπό την αντικατάσταση της συνάρτησης $f(l, t)$ από τη μέση τιμή της $\tilde{f}(l)$ και την εύρεση ασυμπτωτικών προσεγγίσεων και περιοδικών λύσεων του αρχικού συστήματος. Η τεχνική αυτή είναι ανάλογη με την τεχνική των κανονικών μορφών. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιείται μια αλλαγή μεταβλητής η οποία έχει ως σκοπό την απλούστευση του δυναμικού συστήματος. Έτσι λοιπόν, ομοίως με την τεχνική των κανονικών μορφών όπου αφαιρούνται μονόνομα τα οποία δεν ικανοποιούν τη συνθήκη συντονισμού, με την τεχνική της μέσης τιμής εξαλείφονται όροι που εξαρτώνται από το χρόνο t . Η μέση τιμή μιας

συνάρτησης $f(l, t)$ δίνεται από τον τύπο [35, 39]:

$$\tilde{f}(l) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(l, t) dt \quad (3.45)$$

Χρησιμοποιώντας λοιπόν την τεχνική της μέσης τιμής για τα δύο μέλη της Εξ.3.43 προκύπτει η σχέση:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \dot{\theta}_i dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \Omega_i dt + \varepsilon \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T G_i(\theta, \varepsilon) dt \quad (3.46)$$

Το αριστερό μέλος της Εξ.3.46 είναι η στιγμιαία συχνότητα όπως ορίζεται από την Εξ.3.44. Αντικαθιστώντας στην Εξ.3.46 προκύπτει:

$$\Omega_i + \varepsilon \omega_i = \Omega_i + \varepsilon \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T G_i(\theta, \varepsilon) dt \quad (3.47)$$

ή αλλιώς

$$\omega_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T G_i(\theta, \varepsilon) dt \quad (3.48)$$

Η συνάρτηση σύζευξης μπορεί να γραφτεί ως εξής [39]:

$$G_i(\theta, \varepsilon) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T G_i(\theta, \varepsilon) dt + g_i(\theta, \varepsilon) \quad (3.49)$$

ή αλλιώς χρησιμοποιώντας την Εξ.3.48:

$$G_i(\theta, \varepsilon) = \omega_i + g_i(\theta, \varepsilon) \quad (3.50)$$

Υπολογίζοντας πάλι τη μέση τιμή για τα δύο μέλη της Εξ.3.50 προκύπτει:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T G_i(\theta, \varepsilon) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \omega_i dt + \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T g_i(\theta, \varepsilon) dt \quad (3.51)$$

Αντικαθιστώντας από την Εξ.3.48 η Εξ.3.52 γράφεται:

$$\omega_i = \omega_i + \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T g_i(\theta, \varepsilon) dt \quad (3.52)$$

ή αλλιώς

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T g_i(\theta, \varepsilon) dt = 0 \quad (3.53)$$

Επομένως με βάση τα παραπάνω η Εξ.3.43 μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\dot{\theta}_i = \Omega_i + \varepsilon \omega_i + \varepsilon g_i(\theta, \varepsilon) \quad (3.54)$$

όπου η συνάρτηση $g_i(\theta, \varepsilon)$ έχει μηδενική μέση τιμή και είναι 2π - περιοδική συνάρτηση του κάθε όρου θ_i [39].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποιοι ορισμοί που αφορούν διάφορα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε ένα δίκτυο συζευγμένων μη γραμμικών ταλαντωτών.

Έστω λοιπόν η περίπτωση δύο συζευγμένων ταλαντωτών οι οποίοι έχουν φάσεις $\theta_1(t), \theta_2(t) \in [0, 2\pi]$. Αυτοί λέγεται ότι βρίσκονται σε κατάσταση κλειδωμένης συχνότητας (frequency locked) τύπου $p : q$ αν η φάση $\theta_1(t)$ εκτελεί p περιστροφές, ενώ η φάση $\theta_2(t)$ εκτελεί q περιστροφές στο χώρο $[0, 2\pi] \times [0, 2\pi]$, όπου p/q είναι ένας σύμμετρος αριθμός [39].

Επιπλέον οι παραπάνω συζευγμένοι ταλαντωτές λέγεται ότι βρίσκονται σε κατάσταση κλειδωμένης φάσης (phase locked) $p : q$ αν βρίσκονται σε κατάσταση κλειδωμένης κατάστασης $p : q$ και ισχύει επιπρόσθετα ότι $q\theta_1(t) - p\theta_2(t) = \text{σταθερό}$. Η κατάσταση κλειδωμένης φάσης $1 : 1$ καλείται συγχρονισμός. Η ποσότητα $\theta_1 - \theta_2$ καλείται διαφορά φάσης. Όταν $\theta_1 - \theta_2 = 0$ οι ταλαντωτές λέγεται ότι είναι συγχρονισμένοι εντός φάσης (in - phase). Επίσης όταν $\theta_1 - \theta_2 = \pi$ οι ταλαντωτές λέγεται ότι είναι συγχρονισμένοι με αντίθετη φάση (anti - phase), ενώ όταν η διαφορά φάσης $\theta_1 - \theta_2$ είναι διάφορη του μηδενός και του π τότε οι ταλαντωτές είναι

συγχροισμένοι εκτός φάσης (out - of - phase) [39].

Συχνά είναι βολικό αντί για τη φάση ενός ταλαντωτή να χρησιμοποιείται η μεταβολή φάσης, $\phi_i(t)$, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση [39]:

$$\phi_i(t) = \Omega_i t - \theta_i(t) \quad (3.55)$$

και περιγράφει αποκλίσεις της φάσης θ_i από τη φάση του ασύζευκτου ταλαντωτή, $\Omega_i t$, λόγω της σύζευξης [39]. Χρησιμοποιώντας λοιπόν τη μεταβολή φάσης η Εξ. 3.54 γράφεται:

$$\dot{\phi}_i = \varepsilon \omega_i + \varepsilon g_i(\Omega t + \phi, \varepsilon) \quad (3.56)$$

Από την Εξ.3.56 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι τα ϕ_i μεταβάλλονται σχετικά αργά σε σχέση με το όρο $\Omega_i t$. Επιπλέον λόγω του ότι η συνάρτηση $g(\theta, \varepsilon)$ είναι 2π - περιοδική συνάρτηση του κάθε όρου θ_i , η συνάρτηση $g(\Omega_i t + \phi, \varepsilon)$ είναι ημι - περιοδική συνάρτηση του χρόνου t [35, 39].

Στο σημείο αυτό πραγματοποιείται μια αλλαγή μεταβλητής η οποία δίνεται από την εξίσωση:

$$\phi = \varphi + \varepsilon h(\varphi, t) \quad (3.57)$$

και μετασχηματίζει το αρχικό σύστημα που δίνεται από την Εξ.3.56 στο ακόλουθο:

$$\dot{\varphi}_i = \varepsilon \omega_i + \varepsilon \bar{g}_i(\varphi) \quad (3.58)$$

όπου:

$$\bar{g}_i(\varphi) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T g_i(\Omega t + \varphi, 0) dt \quad (3.59)$$

είναι η μέση τιμή της συνάρτησης g_i . Επειδή η συνάρτηση g_i είναι ημι-περιοδική συνάρτηση το όριο αυτό υπάρχει και η τιμή του εξαρτάται από το διάνυσμα των συχνοτήτων Ω [35, 39].

Η συνάρτηση g_i μπορεί να εκφραστεί και ως άθροισμα των επιδράσεων που δέχεται ο i ταλαντωτής από τους υπόλοιπους ταλαντωτές του δικτύου. Έτσι λοιπόν η συνάρτηση g_i παίρνει τη μορφή:

$$g_i(\theta, \varepsilon) = \sum_{j=1}^n g_{ij}(\theta_i, \theta_j) \quad (3.60)$$

για $i = 1, \dots, n$ [35, 39].

Με βάση την παραπάνω έκφραση της συνάρτησης g_i το μετασχηματισμένο δυναμικό σύστημα της Εξ.3.58 γράφεται ως εξής:

$$\dot{\varphi}_i = \varepsilon \omega_i + \varepsilon \sum_{j=1}^n \bar{g}_{ij}(\varphi_i, \varphi_j) \quad (3.61)$$

όπου \bar{g}_{ij} η μέση τιμή της συνάρτησης g_{ij} [35, 39].

Η τιμή της συνάρτησης \bar{g}_{ij} εξαρτάται από το διάνυσμα των συχνοτήτων Ω . Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση που ισχύει ότι η μέση τιμή των συναρτήσεων g_{ij} είναι μηδέν, αποδυνκνείται ότι ισχύουν τα ακόλουθα [35, 39]:

- Αν οι συχνότητες Ω_i και Ω_j είναι σύμμετροι αριθμοί, δηλαδή υπάρχουν θετικοί ακέραιοι k_{ij} και m_{ij} οι οποίοι είναι πρώτοι προς αλλήλους τέτοιοι ώστε $k_{ij}\Omega_j - m_{ij}\Omega_i = 0$, τότε ισχύει ότι:

$$\bar{g}_{ij}(\varphi_i, \varphi_j) = H_{ij}(k_{ij}\varphi_j - m_{ij}\varphi_i) \quad (3.62)$$

όπου η συνάρτηση H_{ij} ονομάζεται συνάρτηση σύνδεσης και υπολογίζεται από το θεώρημα του Malkin το οποίο παρουσιάζεται στη

συνέχεια [35, 39].

Θεώρημα Malkin: Έστω ένα σύστημα n συζευγμένων ταλαντωτών διάστασης m της μορφής,

$$\dot{\mathbf{x}}_i = f_i(\mathbf{x}_i) + \varepsilon g_i(\mathbf{x}) \quad (3.63)$$

όπου $\mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^m$, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{nm}$ και $i = 1, 2, \dots, n$. Ας υποθεθεί επίσης ότι κάθε ασύζευκτος ταλαντωτής περιγράφεται από τη σχέση,

$$\dot{\tilde{\mathbf{x}}}_i = f_i(\tilde{\mathbf{x}}_i) \quad (3.64)$$

και έχει μια ευσταθή περιοδική λύση $\gamma_i \subset \mathbb{R}^m$, με περίοδο 2π , δηλαδή $\tilde{\mathbf{x}}_i(t) = \tilde{\mathbf{x}}_i(t + 2\pi)$. Έστω επίσης ότι $\tau = \varepsilon t$ είναι ο χρόνος και έστω $\phi_i(\tau)$ η (αργή) μεταβολή φάσης με το χρόνο ως προς τη φάση του ασύζευκτου ταλαντωτή. Υπό αυτές τις παραδοχές το διάνυσμα των μεταβολών φάσης $\phi = (\phi_1, \dots, \phi_n)^T$ είναι λύση της εξίσωσης,

$$\frac{d\phi_i}{d\tau} = H_i(\phi - \phi_i, \varepsilon) \quad (3.65)$$

όπου $\phi - \phi_i = (\phi_1 - \phi_i, \dots, \phi_n - \phi_i)^T$ και η συνάρτηση σύζευξης H_i δίνεται από τη σχέση,

$$H_i(\phi - \phi_i) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} q_i(t)^T g_i(\tilde{\mathbf{x}}_i(t + \phi - \phi_i)) dt \quad (3.66)$$

όπου $q_i(t) \in \mathbb{R}^m$ είναι περιοδική λύση με περίοδο 2π του γραμμικού συστήματος,

$$\dot{q}_i(t) = -D_x f_i(\tilde{\mathbf{x}}_i(t))^T q_i \quad (3.67)$$

και ικανοποιεί τη συνθήκη κανονικοποίησης

$$q_i(0)^T f_i(\tilde{\mathbf{x}}_i(0)) = \mathbf{I} \quad (3.68)$$

- Αν οι συχνότητες Ω_i και Ω_j είναι μη σύμμετροι αριθμοί, τότε ισχύει ότι

$$\bar{g}_{ij}(\varphi_i, \varphi_j) = 0 \quad (3.69)$$

Επομένως με βάση την παραπάνω ανάλυση γίνεται εμφανές ότι δύο ταλαντωτές αλληλεπιδρούν μόνο όταν οι συχνότητές τους είναι σύμμετροι αριθμοί. Σε κάθε άλλη περίπτωση οι δύο ταλαντωτές δεν αλληλεπιδρούν και συμπεριφέρονται σαν να είναι ασύζευκτοι. Σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του συζευγμένου συστήματος παίζει επίσης και το άθροισμα $k+m$ που ονομάζεται τάξη της σύμμετρίας. Πιο συγκεκριμένα όσο αυξάνεται το άθροισμα αυτό μειώνεται η ένταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ταλαντωτών [35, 39].

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι κατά την πειραματική σύζευξη δύο ταλαντωτών, οι οποίοι έχουν ίσες συχνότητες, αυτοί θα συγχρονιστούν με κάποια διαφορά φάσης. Στην περίπτωση της σύζευξης πειραματικά δύο ταλαντωτών με μεγάλη τιμή τάξης σύμμετρίας, αυτοί θα συμπεριφέρονται πρακτικά ως ασύζευκτοι [35, 39].

Για να διερευνηθούν οι διάφορες καταστάσεις συγχρονισμού καθώς και η ευστάθειά τους εξετάζεται το πιο απλό σύστημα που αποτελείται από δύο ασθενώς συνδεδεμένους ταλαντωτές της μορφής [35, 38, 39]:

$$\dot{\theta}_1 = \Omega_1 + \varepsilon\omega_1 + \varepsilon g_1(\theta_1, \theta_2, \varepsilon) \quad (3.70)$$

$$\dot{\theta}_2 = \Omega_2 + \varepsilon\omega_2 + \varepsilon g_2(\theta_1, \theta_2, \varepsilon) \quad (3.71)$$

όπου $\theta_i \in \mathbb{S}^1$ είναι οι φάσεις των δύο ταλαντωτών, ω_i οι αποκλίσεις των συχνοτήτων τους, ενώ γίνεται η υπόθεση ότι η μέση τιμή των g_i είναι

μηδέν. Έστω k και m θετικοί ακέραιοι πρώτοι προς αλλήλους τέτοιιοι ώστε:

$$k\Omega_2 - m\Omega_1 = 0 \quad (3.72)$$

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως το σύστημα των Εξ.;; μετασχηματίζεται στο ακόλουθο:

$$\dot{\varphi}_1 = \varepsilon\omega_1 + \varepsilon H_1(k\varphi_2 - m\varphi_1) \quad (3.73)$$

$$\dot{\varphi}_2 = \varepsilon\omega_2 + \varepsilon H_2(m\varphi_1 - k\varphi_2) \quad (3.74)$$

Στο σημείο αυτό χρησιμοποιείται μια νέα μεταβλητή χ η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\chi = k\varphi_2 - m\varphi_1 \quad (3.75)$$

οπότε το σύστημα που δίνεται από την Εξ.3.73 γράφεται:

$$\chi' = \omega + H(\chi) \quad (3.76)$$

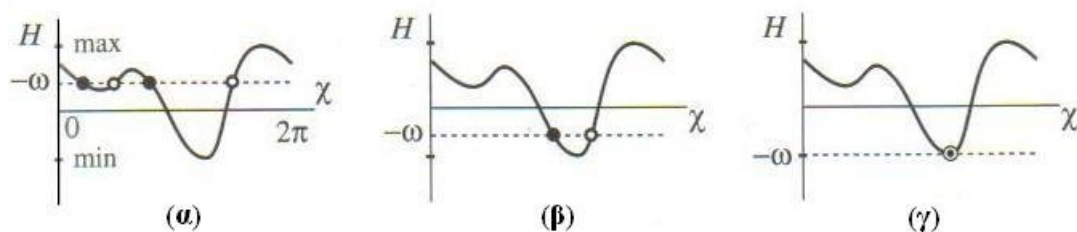
όπου $' = d/d\tau$, $\tau = \varepsilon t$ είναι ο "αργός" χρόνος, $\omega = k\omega_2 - m\omega_1$ είναι ο αποσυντονισμός και

$$H(\chi) = kH_2(-\chi) - mH_1(\chi) \quad (3.77)$$

Τα στατικά σημεία της Εξ.3.76 βρίσκονται σε ένα προς ένα αντιστοιχία με διάφορες $k : m$ περιοδικές λύσεις κλειδωμένης φάσης των Εξ.3.70 και 3.71 και δίνονται από την εξίσωση:

$$H(\bar{\chi}) = -\omega \quad (3.78)$$

Γεωμετρικά, οι στατικές αυτές καταστάσεις είναι τα σημεία τομής της γραφικής παράστασης της συνάρτησης H με την οριζόντια ευθεία $-\omega$



Σχήμα 3.25: Στατικές καταστάσεις της Εξ.3.76 για διάφορες τιμές του ω

(βλ. Σχ.3.25) και είναι ευσταθείς εάν η κλίση του γραφήματος της H στο σημείο τομής είναι αρνητική [35, 38, 39].

Έστω χ^* μια ευσταθής στατική κατάσταση της Εξ.3.76. Τότε οι φάσεις θ_1 και θ_2 ικανοποιούν τη σχέση:

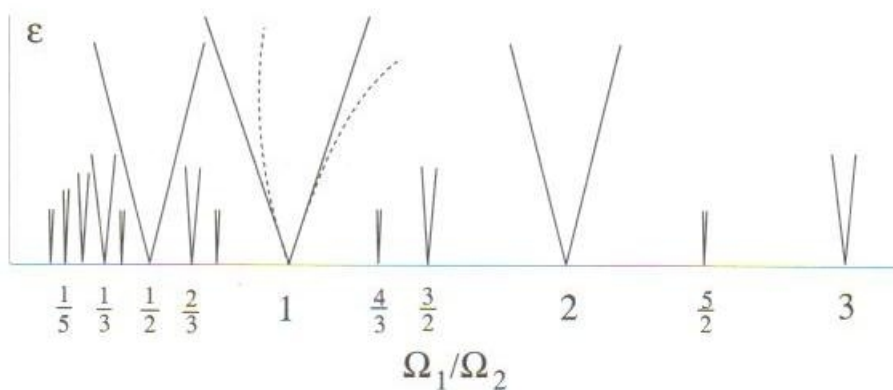
$$k\theta_2 - m\theta_1 = \chi^* \quad (3.79)$$

Από την άλλη πλευρά, αν είναι πειραματικά δυνατός ο έλεγχος του αποσυντονισμού $\omega = k\omega_2 - m\omega_1$ και μετρηθεί η διαφορά χ^* τότε είναι δυνατή η ανακατασκευή του μέρους της συνάρτησης H που έχει αρνητική κλίση από πειραματικά δεδομένα.

Για την εύρεση των συχνοτήτων $\Omega_i + \varepsilon\omega_i$ για τις οποίες προκύπτει $k : m$ κατάσταση κλειδωμένης φάσης χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\frac{\Omega_1 + \varepsilon\omega_1}{\Omega_2 + \varepsilon\omega_2} = \frac{k}{m} + \varepsilon \frac{\omega}{mk} \quad (3.80)$$

Ο αποσυντονισμός ω λαμβάνει τιμές στο διάστημα $(-\max H, -\min H)$. Όταν η παράμετρος ω περνάει τις τιμές $-\min H$ ή $-\max H$, η κατάσταση $k : m$ κλειδωμένης φάσης εξαφανίζεται, όπως φαίνεται στο Σχ.3.25. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα μια διακλάδωση σάγματος κόμβου. Η δια-



Σχήμα 3.26: Γλώσσες Arnold

κλάδωση αυτή αντιστοιχεί στην συνάντηση και αλληλοαναίρεση ενός ευσταθούς και ενός ασταθούς οριακού κύκλου του συστήματος των Εξ.3.70 και 3.71. Για τιμές του ω μεγαλύτερες του $-\min H$ ή μικρότερες του $-\max H$, οι δύο ταλαντώτες δεν συγχρονίζονται ή εμφανίζουν κατάσταση κλειδωμένης φάσης διαφορετικής τάξης. Η γραφική αναπαράσταση των συνόλων που αντιπροσωπεύουν τις διάφορες καταστάσεις κλειδωμένης φάσης παρουσιάζονται στο Σχ.3.26. Τριγωνικές περιοχές, οι οποίες ονομάζονται γλώσσες Arnold εμφανίζονται από τους σύμμετρους αριθμούς k/m και καθορίζουν τις περιοχές όπου υπάρχει κατάσταση $k : m$ κλειδωμένης φάσης. Οι γλώσσες στο σχήμα αυτό είναι τριγωνικές αλλά μπορούν να παραμορφωθούν υπό την επίδραση όρων τάξεως ε και να αποκτήσουν περίπλοκη γεωμετρία (βλ. διακεκομμένες γραμμές στο Σχ.3.26). Προεκτείνοντας τις γλώσσες Arnold προς ενδιάμεσες τιμές του ε προκύπτει ότι αυτές μπορεί να επικαλύπτονται και να διακλαδίζονται [39].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, κατά την πειραματική σύζευξη δύο ταλαν-

τωτών αυτοί είτε θα συγχρονιστούν με κάποια διαφορά φάσης, αν οι συχνότητες τους είναι σύμμετροι αριθμοί, είτε θα συμπεριφέρονται ως ασύζευκτοι. Η διαφορά φάσης θα εξαρτάται από την ίδια τη σύζευξη και από τον αποσυντονισμό, ο οποίος εκφράζει την ανομοιότητα μεταξύ των δύο ταλαντωτών [39].

3.8 Υπολογισμός διαφορών φάσης μέσω του μετασχηματισμού Hilbert

Ο μετασχηματισμός Hilbert είναι ένας γραμμικός μετασχηματισμός ο οποίος μετατρέπει μια συνάρτηση $u(t)$ στον αντίστοιχο μετασχηματισμό της κατά Hilbert $\tilde{u}(t)$. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση σημάτων και επιτρέπει τον προσδιορισμό της διαφοράς φάσης ανάμεσα σε τυχαία σήματα. Η προσέγγιση που ακολουθείται στην περίπτωση αυτή βασίζεται στον υπολογισμό της στιγμιαίας έντασης $A(t)$ και της στιγμιαίας φάσης $\phi(t)$ ενός μονοδιάστατου σήματος $s(t)$ μέσω του προσδιορισμού του αναλυτικού σήματος, $\zeta(t)$ που δίνεται από τη σχέση [41, 42]:

$$\zeta(t) = s(t) + i\tilde{s}(t) = A(t)e^{i\phi(t)} \quad (3.81)$$

όπου $\tilde{s}(t)$ είναι ο μετασχηματισμός Hilbert του σήματος $s(t)$ [41, 42]:

$$\tilde{s}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{s(\tau)}{t - \tau} d\tau \quad (3.82)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η συνέλιξη δύο συναρτήσεων f και g δίνεται από τη σχέση [41, 42]:

$$f(t) * g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)f(t - \tau)d\tau \quad (3.83)$$

είναι προφανές ότι ο μετασχηματισμός Hilbert, $\tilde{s}(t)$, αποτελεί τη συνέλιξη των συναρτήσεων $1/\pi t$ και $s(t)$ δηλαδή [41, 42]:

$$\frac{1}{\pi t} * s(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tilde{s}(t) \quad (3.84)$$

Όμως η συνάρτηση συνέλιξης είναι ο αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier του γινομένου των μετασχηματισμών Fourier των αρχικών συναρτήσεων. Επομένως [41, 42]:

$$\tilde{s}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega) S(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.85)$$

όπου:

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.86)$$

και:

$$G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi t} e^{i\omega t} dt = \begin{cases} -i & \text{αν } \omega > 0 \\ i & \text{αν } \omega < 0 \end{cases} \quad (3.87)$$

είναι οι μετασχηματισμοί Fourier των αρχικών συναρτήσεων $s(t)$ και $1/\pi t$ αντίστοιχα [41, 42].

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τον υπολογισμό της μετασχηματισμένης κατά Hilbert συνάρτησης $\tilde{s}(t)$ έχει ως εξής [41, 42]: από την Εξ.3.85 είναι προφανές ότι ισχύει η ακόλουθη σχέση για το μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης $\tilde{s}(t)$:

$$\tilde{S}(\omega) = G(\omega) S(\omega) \quad (3.88)$$

όπου $\tilde{S}(\omega)$ είναι ο μετασχηματισμός κατά Fourier της συνάρτησης $\tilde{s}(t)$. Χρησιμοποιώντας την Εξ.3.87 για θετικές συχνότητες ω προκύπτει [41,

42]:

$$\tilde{S}(\omega) = -i[\operatorname{Re}(S) + i\operatorname{Im}(S)] \quad (3.89)$$

ή αλλιώς

$$\tilde{S}(\omega) = \operatorname{Im}(S) - i\operatorname{Re}(S) \quad (3.90)$$

Από την Εξ.3.90 είναι προφανές ότι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της συνάρτησης $\tilde{S}(\omega)$ δίνονται από τις εξισώσεις [41, 42]:

$$\operatorname{Re}(\tilde{S}) = \operatorname{Im}(S) \quad (3.91)$$

$$\operatorname{Im}(\tilde{S}) = -\operatorname{Re}(\tilde{S}) \quad (3.92)$$

Επομένως, προκειμένου να υπολογιστεί ο μετασχηματισμός Hilbert του σήματος $s(t)$ ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα [41, 42]:

- Υπολογίζεται ο μετασχηματισμός Fourier του σήματος, $S(\omega)$
- Υπολογίζεται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της συνάρτησης $\tilde{S}(\omega)$, με χρήση των Εξ.3.91 και 3.92
- Υπολογίζεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης $\tilde{S}(\omega)$, που αποτελεί και το ζητούμενο $\tilde{s}(t)$

Χρησιμοποιώντας τον τύπο του Euler:

$$e^{i\phi(t)} = \cos \phi(t) + i \sin \phi(t) \quad (3.93)$$

η Εξ.3.81 γράφεται:

$$s(t) + i\tilde{s}(t) = A(t)[\cos \phi(t) + i \sin \phi(t)] \quad (3.94)$$

Από την Εξ.3.94 προκύπτει ότι η φάση $\phi(t)$ και η ένταση $A(t)$ του σήματος, δίνονται από τις σχέσεις:

$$\phi(t) = \arctan \frac{\tilde{s}(t)}{s(t)} \quad (3.95)$$

$$A(t) = \sqrt{\tilde{s}(t)^2 + s(t)^2} \quad (3.96)$$

Στην περίπτωση δύο τυχαίων σημάτων $s_1(t)$ και $s_2(t)$ η διαφορά φάσης τους τη χρονική στιγμή t θα δίνεται από τη σχέση [41, 42]:

$$\phi_1(t) - \phi_2(t) = \arctan \frac{\tilde{s}_1(t)s_2(t) - s_1(t)\tilde{s}_2(t)}{s_1(t)s_2(t) - \tilde{s}_1(t)\tilde{s}_2(t)} \quad (3.97)$$

Η εξίσωση αυτή θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια κατά τη επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για την εύρεση καταστάσεων συγχρονισμού που προκύπτουν κατά τη σύζευξη των μη γραμμικών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών.

3.9 Σύζευξη θυσανοειδών ταλαντωτών

Έστω ένα ασθενώς συζευγμένο σύστημα της μορφής

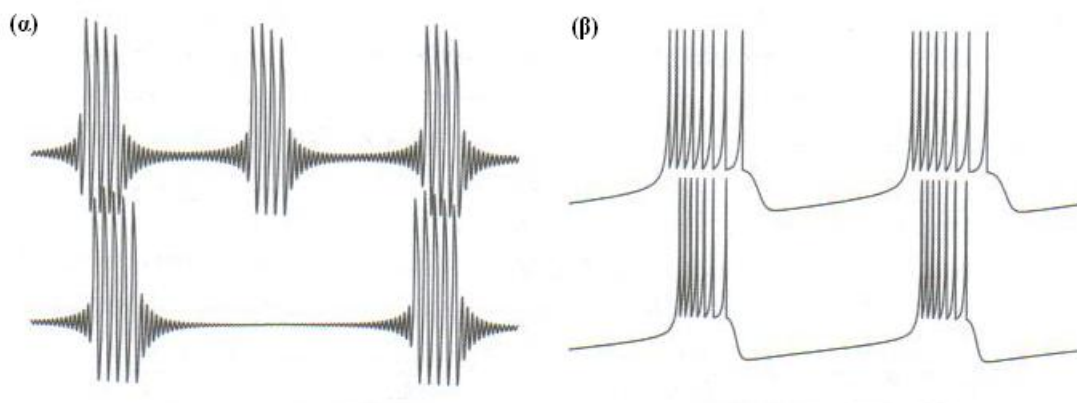
$$\dot{x}_i = f_i(x_i, u_i) + \varepsilon p_i(x, u, \varepsilon) \quad (3.98)$$

$$\dot{u}_i = \mu [g_i(x_i, u_i) + \varepsilon q_i(x, u, \varepsilon)] \quad (3.99)$$

όπου τα $x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^{mn}$ και $u = (u_1, \dots, u_n) \in \mathbb{R}^{kn}$ είναι τα διανύσματα των γρήγορων και των αργών μεταβλητών αντίστοιχα. Επίσης γίνεται η υπόθεση ότι το κάθε υποσύστημα

$$\dot{x}_i = f_i(x_i, u_i) \quad (3.100)$$

$$\dot{u}_i = \mu g_i(x_i, u_i) \quad (3.101)$$



Σχήμα 3.27: Συγχρονισμός (α) μεταξύ των ταλαντώσεων και (β) μεταξύ των θυσάνων σε ένα δίκτυο δύο θυσανοειδών ταλαντωτών.

εμφανίζει ταλαντώσεις θυσανοειδούς τύπου [38].

Για τον κάθε ταλαντωτή υπάρχουν δύο χρονικές κλίμακες: μία γρήγορη για τις ταλαντώσεις και μια αργή για τους θυσάνους. Επομένως μπορούν να υπάρξουν τουλάχιστον και δύο καταστάσεις συγχρονισμού [38]:

- Συγχρονισμός μεταξύ των ταλαντώσεων, όπως φαίνεται στο Σχ.3.27α.
- Συγχρονισμός μεταξύ των θυσάνων, όπως φαίνεται στο Σχ.3.27β.

Το ένα είδος συγχρονισμού δεν υποδηλώνει την ύπαρξη του άλλου. Βεβαίως υπάρχει μια τρίτη κατάσταση συγχρονισμού κατά την οποία και οι ταλαντώσεις και οι θύσανοι είναι συγχρονισμένοι [38].

3.9.1 Συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις

Ξεκινώντας από την περίπτωση του συγχρονισμού ανάμεσα στις ταλαντώσεις, η δυναμική συμπεριφορά του αργού υποσυστήματος μπορεί να αγνοη-

θεί και να εξεταστεί μόνο το γρήγορο υποσύστημα το οποίο αποτελεί ένα ασθενώς συζευγμένο δίκτυο απλών ταλαντωτών. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο μια απαραίτητη συνθήκη για την ύπαρξη συγχρονισμού στο συζευγμένο σύστημα είναι οι ταλαντωτές να έχουν ίσες (ή περίπου ίσες συχνότητες). Επομένως ο συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις εξαρτάται από τις στιγμιαίες συχνότητες των ταλαντώσεων. Οι συχνότητες όμως αυτές, μπορεί να μεταβάλλονται σημαντικά μέσα στους θυσάνους καθώς εξαρτώνται από τις τιμές που λαμβάνουν οι αργές παράμετροι u_1, \dots, u_n [35].

Συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις μπορεί να λάβει χώρα κατά τη διάρκεια ολόκληρου του θυσάνου, αλλά μπορεί να εμφανιστεί μόνο κατά το αρχικό ή το τελικό στάδιο αυτού [4].

Συγχρονισμός κατά το αρχικό στάδιο του θυσάνου

Συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις κατά το αρχικό στάδιο του θυσάνου συνήθως δε συμβαίνει όταν ο θύσανος γεννιέται μέσω μιας διακλάδωσης σάγματος - κόμβου σε αδιατάρακτο κύκλο. Αυτό συμβαίνει διότι η συχνότητα των ταλαντώσεων μεταβάλλεται σημαντικά κατά το αρχικό στάδιο. Επομένως μικρές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών των αργών μεταβλητών μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις τιμές των συχνοτήτων οπότε ο συγχρονισμός καθίσταται ανέφικτος [4].

Οι υπόλοιποι τύποι των θυσανοειδών ταλαντωτών εμφανίζουν σχεδόν σταθερή συχνότητα ταλαντώσεων κατά το αρχικό στάδιο του θυσάνου. Επομένως ο συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις είναι εφικτός στις

περιπτώσεις αυτές [4].

Συγχρονισμός κατά το τελικό στάδιο του θυσάνου

Αποσυγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις κατά το τελικό στάδιο ενός θυσάνου κατά τις περιπτώσεις στις ο θύσανος τερματίζεται μέσω μιας σαγματικής ομοκλινούς διακλάδωσης ή μέσω μιας μιας διακλάδωσης σάγματος - κόμβου σε αδιατάρακτο κύκλο. Και στις δύο περιπτώσεις όταν τα γρήγορα υποσυστήματα βρίσκονται κοντά στα σημεία διακλάδωσης η περίοδος των ταλαντώσεων να μειώνεται απότομα με αποτέλεσμα την παύση της κατάστασης συγχρονισμού [4].

3.9.2 Συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους

Η δυναμική του συγχρονισμού των θυσάνων σε ένα δίκτυο ασθενώς συζευγμένως θυσανοειδών ταλαντωτών ομοιάζει αρκετά με την περίπτωση των ισχυρά συζευγμένων ταλαντωτών αποδιέγερσης [4].

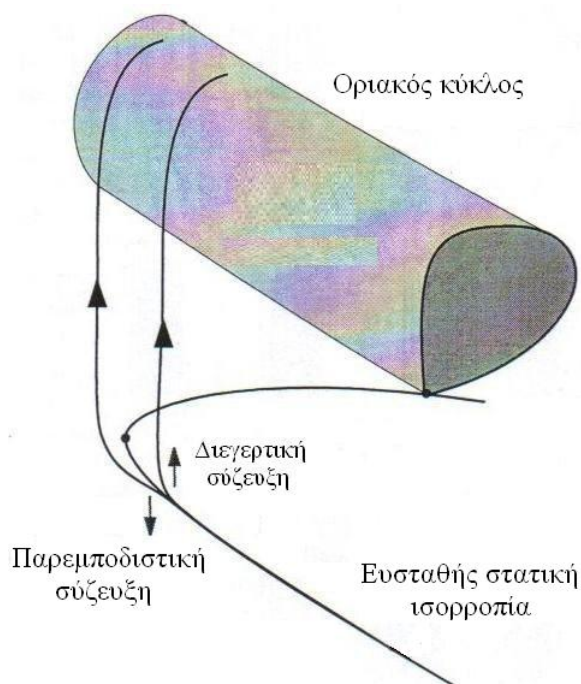
Έστω λοιπόν δύο ασθενώς συζευγμένοι θυσανοειδείς ταλαντωτές εκ των οποίων ο ένας βρίσκεται στην ενεργή κατάσταση και ο δεύτερος στην κατάσταση ηρεμίας. Εάν ο ενεργός ταλαντωτής προκαλέσει την πρόωρη ενεργοποίηση του ταλαντωτή που βρίσκεται σε ηρεμία τότε είναι δυνατή η ύπαρξη ευσταθούς συγχρονισμού μεταξύ των θυσάνων. Εάν ο ενεργός ταλαντωτής παρατείνει την κατάσταση ηρεμίας του άλλου τότε ευσταθής εντός φάσης συγχρονισμός μεταξύ των θυσάνων δεν είναι δυνατό να υπάρξει, αλλά κάποιο άλλο είδος συγχρονισμού, όπως συγχρονισμός εκτός φάσης είναι δυνατόν να εμφανιστεί [4].

Στη συνέχεια διακρίνονται δύο μηχανισμοί που οδηγούν σε ευσταθή συγχρονισμό των θυσάνων. Η ύπαρξη του ενός ή του άλλου μηχανισμού εξαρτάται από τη φύση της στατικής κατάστασης του θυσανοειδούς ταλαντωτή (ευσταθής κόμβος ή εστία) [4].

Μηχανισμός I

Στο μηχανισμό αυτό η στατική κατάσταση του θυσανοειδούς ταλαντωτή είναι ευσταθής κόμβος και επομένως στην περίπτωση αυτή η γένεση του θυσάνου λαμβάνει χώρα ανάμεσα στις διάφορες διακλαδώσεις και μέσω μιας διακλάδωσης σάγματος κόμβου (π.χ. θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου) [4].

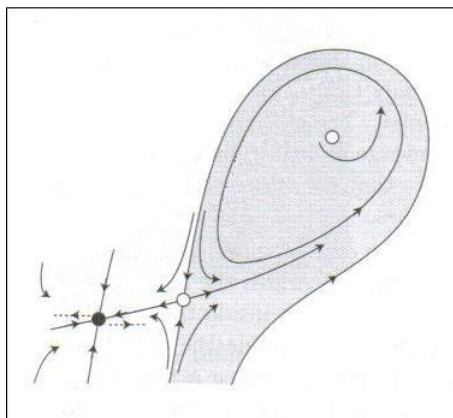
Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει στην προκειμένη περίπτωση ο τύπος της σύζευξης όπως φαίνεται και στο Σχ.3.28. Έτσι λοιπόν όταν οι σύζευξη είναι διεγερτική και η αργή μεταβλητή βρίσκεται κοντά στο σημείο διακλάδωσης, η γρήγορη μεταβλητή είναι δυνατόν να μεταβεί στον οριακό κύκλο λόγω των διεγέρσεων που δέχεται από τον ενεργό ταλαντωτή. Η μετάβαση στην ταλαντούμενη συμπεριφορά εξαρτάται από την συχνότητα των διεγέρσεων που προκαλούνται από τον ενεργό ταλαντωτή. Ισχύει στην περίπτωση αυτή ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα των διεγέρσεων τόσο ευκολότερη είναι η μετάβαση στο πεδίο έλξης του οριακού κύκλου. Ο τρόπος λειτουργίας του μηχανισμού αυτού απεικονίζεται στο Σχ.3.29. Έστω λοιπόν ότι ο ανενεργός ταλαντωτής δέχεται δύο διαδοχικές διεγέρσεις από τον ενεργό και ότι η σύναψη είναι διεγερτική. Η πρώτη διεγερση οδηγεί τις τροχιές του ανενεργού ταλαντωτή προς τη γραμμοσκιασμένη



Σχήμα 3.28: Επίδραση του τύπου της σύζευξης στην απόκριση του ανενεργού ταλαντωτή σύμφωνα με το μηχανισμό I.

περιοχή που αντιστοιχεί στο πεδίο έλξης του οριακού κύκλου. Μετά την παύση της επίδρασης της διέγερσης οι τροχιές, αν δε βρεθούν στη γραμμοσκιασμένη περιοχή, επιστρέφουν εκθετικά προς την στατική κατάσταση. Αν η δεύτερη διέγερση συμβεί αρκετά γρήγορά ώστε οι τροχιές να μην έχουν πλησιάσει αρκετά την ισορροπία τότε είναι δυνατή η μετάβαση του συστήματος στο πεδίο έλξης του οριακού κύκλου [4].

Στην περίπτωση που η σύζευξη είναι παρεμποδιστική τότε οι διεγέρσεις του ενεργού ταλαντωτή ωθούν τις τροχιές του ανενεργού προς την αντίθετη κατεύθυνση και μακριά από το πεδίο έλξης του οριακού κύκλου όπως φαίνεται και στα Σχ.3.28 και 3.29, με αποτέλεσμα η κατάσταση ηρεμίας να παρατείνεται [4].



Σχήμα 3.29: Διεγερτική και παρεμποδιστική διέγερση σε ευσταθή κόμβο. Μαύρος κύκλος: ευσταθής κόμβος, λευκός κύκλος: σάγμα, δεξί διακεκομμένο βέλος: διεγερτική διέγερση, αριστερό διακεκομμένο βέλος: παρεμποδιστική διέγερση, σκιαγραφημένη περιοχή: πεδίο έλξης οριακού κύκλου.

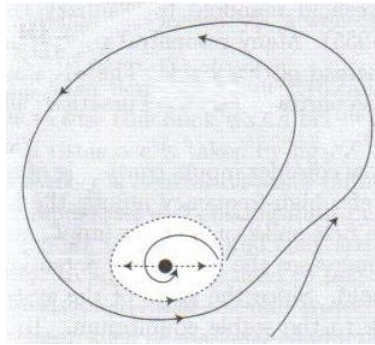
Μηχανισμός II

Στο μηχανισμό αυτό η στατική κατάσταση του θυσανοειδούς ταλαντωτή είναι ευσταθής εστία και επομένως η στατική κατάσταση αποτελείται από ταλαντώσεις μικρής έντασης. Η μετάβαση στην ταλαντούμενη συμπεριφορά στην περίπτωση αυτή είναι δυνατό να συμβεί και μέσω μιας υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf (π.χ. θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου) [4].

Όπως και στην περίπτωση του μηχανισμού I καθοριστικής σημασίας είναι η συχνότητα των διεγέρσεων του ανενεργού ταλαντωτή από τον ενεργό. Πιο συγκεκριμένα η συχνότητα των διεγέρσεων πρέπει να είναι σύμμετρη με τη συχνότητα των ταλαντώσεων μικρής έντασης της στατικής

κατάστασης του ανενεργού ταλαντωτή. Όπως φαίνεται και στο Σχ.3.30 ανεξαρτήτως του τύπου της σύζευξης (διεγερτικής ή παρεμποδιστικής) οι διαδοχικές διεγέρσεις πρέπει να λάβουν χώρα σε συγκεκριμένα χρονικά σημεία ώστε να ωθηθούν τις τροχιές του ανενεργού ταλαντωτή πέραν του συνόρου που ορίζεται από τον ασταθή οριακό κύκλο και εντός της περιοχής έλξης του ευσταθούς οριακού κύκλου. Πιο συγκεκριμένα το χρονικό διαστήμα μεταξύ των ταλαντώσεων πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της περιόδου των ταλαντώσεων μικρής έντασης της στατικής κατάστασης, αλλιώς οι τροχιές ωθούνται προς την ευσταθή εστία. Όσο μικρότερη είναι η τάξη της συμμετρίας τόσο πιο γρήγορα ο ανενεργός ταλαντωτής μεταβαίνει στην ταλαντούμενη συμπεριφορά [4].

Στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου ο συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους είναι δυνατόν να λάβει χώρα και μέσω της καταστροφής του φαινομένου αργής μετάβασης. Συγκεκριμένα να όταν ο ένας από τους δύο ταλαντωτές είναι στην ενεργή κατάσταση, τότε στην κανονική μορφή του γρήγορου υποσυστήματος του δεύτερου ταλαντωτή προστίθεται ένας σταθερός όρος ο οποίος μεταβάλλει τη μορφή του διαγράμματος διακλάδωσης, καταστρέφοντας το φαινόμενο αυτό. Η περίπτωση αυτή είναι εντελώς ανάλογη με την επίδραση του εξωτερικού θορύβου στην διακλάδωση Hopf και η κανονική μορφή του γρήγορου υποσυστήματος έχει την ίδια μορφή με αυτή που περιγράφεται από την Εξ.3.32. Το διάγραμμα διακλαδώσεων του γρήγορου υποσυστήματος, έχει ομοίως τη μορφή του διαγράμματος που παρουσιάζεται στο Σχ.3.13, για την περίπτωση ύπαρξης θορύβου στο σύστημα. Έτσι λοιπόν στην περίπτωση που



Σχήμα 3.30: Διεγερτική και παρεμποδιστική διέγερση σε ευσταθή εστία. Μαύρος κύκλος: ευσταθής εστία, δεξί διακεκομμένο βέλος: διεγερτική διέγερση, αριστερό διακεκομμένο βέλος: παρεμποδιστική διέγερση, διακεκομμένος κύκλος: ασταθής οριακός κύκλος, σκιαγραφημένη περιοχή: πεδίο έλξης ευσταθούς οριακού κύκλου

ο πρώτος ταλαντωτής γίνεται ενεργός και ο δεύτερος βρίσκεται στην περιοχή που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο αργής μετάβασης (δηλαδή ακριβώς μετά τη διακλάδωση Hopf) και βρίσκεται σε ηρεμία, τότε αλλάζει μορφή το διάγραμμα διακλαδώσεων του δεύτερου και μεταβαίνει σχεδόν ταυτόχρονα με τον πρώτο στην ενεργή κατάσταση. Αποτέλεσμα του μηχανισμού αυτού είναι η εμφάνιση συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσάνους.

Κεφάλαιο 4

Πειραματικές, αριθμητικές μέθοδοι και υλικά

Η πειραματική μελέτη των θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών που προκύπτουν κατά την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε όξινα διαλύματα έγινε με δύο κυρίως ηλεκτροχημικές τεχνικές: τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας και τη μέθοδο της χρονοαμπερομετρίας.

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού παρατηρούνται περιοχές όπου το ηλεκτρόδιο βρίσκεται στην ενεργή, ημιπαθητική και παθητική κατάσταση καθώς και περιοχές όπου το ρεύμα ταλαντώνεται. Συνεπώς, η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσεγγιστική εύρεση των περιοχών δυναμικών που λαμβάνουν χώρα ταλαντώσεις του ρεύματος. Επίσης η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται έτσι ώστε να επιτευχθεί επαναλήψιμη ηλεκτροδιακή επιφάνεια πριν την έναρξη κάθε πειραματικής διαδικασίας, συμπληρωματικά με το μηχανικό καθαρισμό του ηλεκτροδίου. Μια διαφοροποιημένη εφαρμογή της τεχνικής αυτής είναι η χρήση της ως μέθοδος επιβολής ελεγχόμενης εξωτερικής διαταραχής στο σύστημα προκειμένου να ανιχνευθούν περιοχές υστέρησης ή να παραχθεί συγκεκριμένη δυναμική απόκριση.

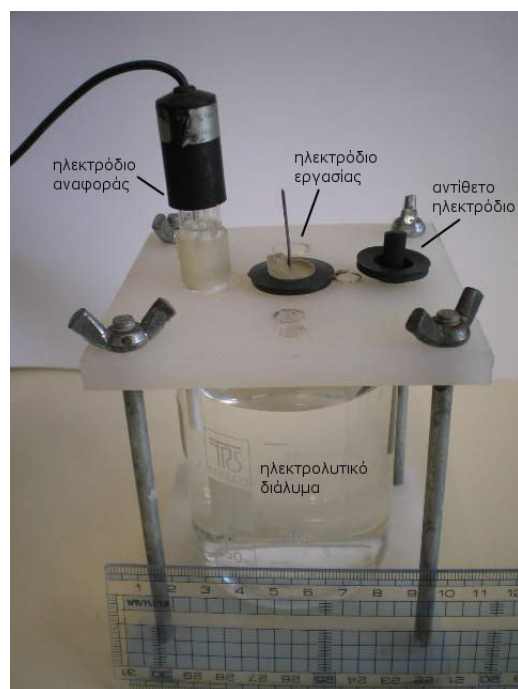
Η μέθοδος της χρονοαμπερομετρίας, δηλαδή της καταγραφής του ρεύ-

ματος ως προς το χρόνο υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες, χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της μη γραμμικής δυναμικής απόκρισης, τον εντοπισμό των σημείων μεταβολής της ευστάθειας του συστήματος και την εύρεση του είδους του συγχρονισμού μεταξύ συζευγμένων ηλεκτροδιακών επιφανειών.

Τέλος, προκειμένου να διερευνηθεί πειραματικά η δυνατότητα ελέγχου της μη γραμμικής δυναμικής συμπεριφοράς υπό την επίδραση χημικών διαταραχών στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, σχεδιάστηκε μία νέα πειραματική διάταξη, αποτελούμενη από κελί τριών ηλεκτροδίων και περισταλτική αντλία. Η σύνδεσή τους ήταν τέτοια ώστε η περισταλτική αντλία να διοχετεύει με ελεγχόμενο τρόπο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ορισμένης χημικής σύστασης, στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, το οποίο αλληλεπιδρούσε με αυτήν μέσω (ηλεκτρο)χημικών αντιδράσεων.

4.1 Υλικά

Οι ηλεκτροχημικές πειραματικές μετρήσεις έγιναν σε κελί τριών ηλεκτροδίων, το οποίο εικονίζεται στο Σχ.4.1. Ο όγκος του κελιού ήταν 300 ml και ο όγκος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος 200 ml περίπου. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε σύρμα σιδήρου εγκιβωτισμένο σε ακρυλική ρητίνη. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}(\text{sat})$ με δυναμικό $E_0 = 0.242 \text{ V}$ ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Στην περίπτωση που το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελούνταν από περισσότερα από ένα ηλεκτρόδια σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$, με δυναμικό



Σχήμα 4.1: Ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων.

$E_0 = 0.225 \text{ V}$, ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το οποίο συνδυαζόταν με ένα τριχοειδές Luggin - Haber προκειμένου να μπορεί να τοποθετηθεί όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος άνθρακα διαμέτρου 6.25 mm.

Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα θεικού οξέος παρασκευάστηκαν με αραιώση διαλύματος H_2SO_4 (Panreac P.A), συγκέντρωσης 98 %. Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα θεικού οξέος και αλογόνων παρασκευάστηκαν με διάλυση στερεού NaCl και KBr (Panreac P.A) στο διάλυμα θεικού οξέος.

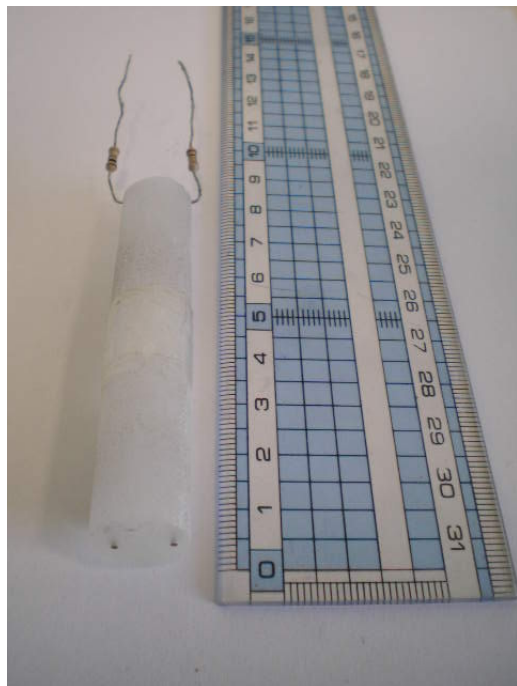
Τα ηλεκτρόδια εργασίας ήταν τεσσάρων τύπων: (α) μονό ηλεκτρόδιο δίσκου οριζόντιας επιφάνειας (κάθετη στις δυναμικές γραμμές του βαρυτι-



Σχήμα 4.2: Μονό οριζόντιο ηλεκτρόδιο εργασίας δίσκου διαμέτρου 1 mm.

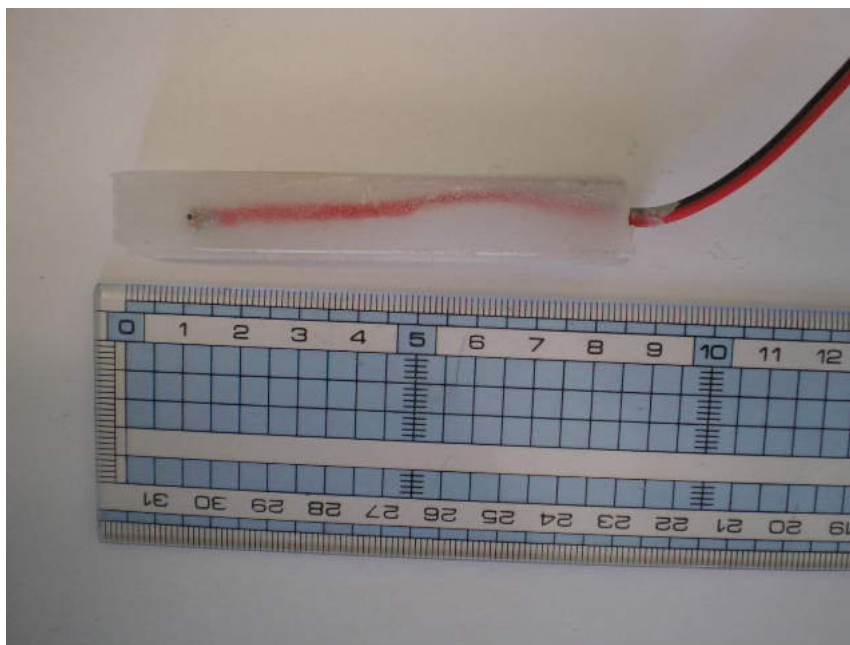
κού πεδίου), (β) μονό ηλεκτρόδιο δίσκου κάθετης επιφάνειας (παράλληλη στις δυναμικές γραμμές του βαρυτικού πεδίου), (γ) διπλό ηλεκτρόδιο δίσκου οριζόντιας επιφάνειας και (δ) τριπλό ηλεκτρόδιο δίσκου οριζόντιας επιφάνειας. Τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονταν από σύρμα σιδήρου (Sigma - Aldrich, 99.9%), διαμέτρου 1 mm, το οποίο εγκιβωτιζόταν σε ακρυλική ρητίνη (Struers, Akryfix kit).

Ο εγκιβωτισμός των οριζοντίων ηλεκτροδίων πραγματοποιούνταν σε πλαστικά καλούπια, διαμέτρου 1.5 cm, με ακρυλικές βάσεις με οπές, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ευθυγράμμιση του σύρματος σιδήρου και να καθορίζεται η απόστασή τους στην περίπτωση των πολλαπλών οριζοντίων ηλεκτροδίων. Μετά τη στερεοποίηση του πολυμερούς το πλαστικό καλούπι αφαιρούνταν και το ηλεκτρόδιο που προέκυπτε λειαινόταν στη μία



Σχήμα 4.3: Διπλό οριζόντιο ηλεκτρόδιο εργασίας δίσκου με τα άκρα του συνδεδεμένα με δύο αντιστάσεις 1Ω . Διάμετρος δίσκων: 1 mm .

του άκρη. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής ήταν στη λεία πλέον άκρη του ηλεκτροδίου να παραμένουν ακάλυπτες μία ή περισσότερες επιφάνειες σιδήρου σχήματος δίσκου, διαμέτρου 1 mm , οι οποίες ήταν και οι μόνες που βρίσκονταν σε επαφή κάθε φορά με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στην περίπτωση του μονού οριζοντίου ηλεκτροδίου, η άλλη άκρη του παρέμενε εντελώς ακάλυπτη προκειμένου να συνδεθεί με τον ποτενσιοστάτη, (Σχ.4.2), ενώ στην περίπτωση των πολλαπλών ηλεκτροδίων η κάθε ακάλυπτη άκρη του σύρματος σιδήρου ενωνόταν με τη μία άκρη ηλεκτρικής αντίστασης 1Ω , των οποίων τα άλλα άκρα βραχυκυκλώνονταν (Σχ.4.3). Το σημείο της βραχυκύκλωσης ήταν το σημείο ηλεκτρικής επαφής του ηλεκτροδίου με τον ποτενσιοστάτη.



Σχήμα 4.4: Κάθετο ηλεκτρόδιο εργασίας δίσκου διαμέτρου 1 mm.

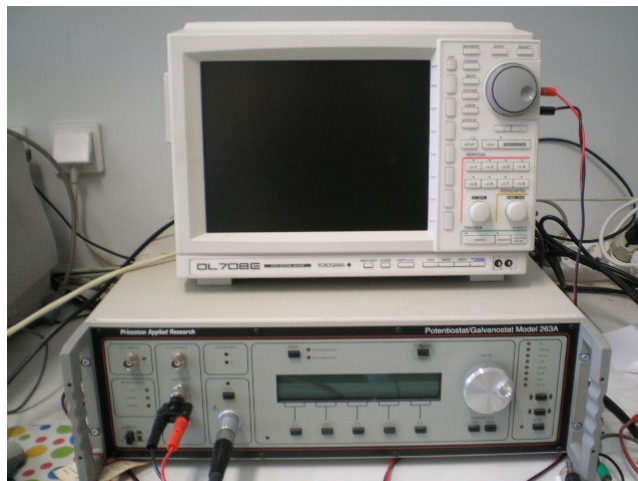
Ο εγκιβωτισμός των καθέτων ηλεκτροδίων γίνονταν σε καλούπι σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου διαστάσεων 1 x 1.4 cm (Σχ.4.4). Το ηλεκτρόδιο αυτό χρησιμοποιήθηκε κατά την επιβολή χημικών παλμών στην μεταλλική επιφάνεια και είχε κατασκευαστεί κατά αυτόν τον τρόπο ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή σε αυτό ειδικά κατασκευασμένης υποδοχής για τη στερέωση τριχοειδούς σωλήνα, μέσω του οποίου πραγματοποιούνταν η παροχή ηλεκτρολυτικού διαλύματος στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

4.2 Όργανα και μέθοδοι

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ποτενσιοστάτη - γαλβανοστάτη 263A της εταιρίας EG&G Princeton Applied Research, Per-

kin Elmer Instruments, ενώ το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε (αποκλειστικά για την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας και μόνο για την προκατεργασία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας) ήταν το Powersuit και συγκεκριμένα η εφαρμογή Powercorr της ίδιας εταιρείας. Η καταγραφή του ρεύματος που έρρεε από τα ηλεκτρόδια εργασίας, γινόταν μέσω ενός παλμογράφου DL708E της εταιρείας Yokogawa, εξοπλισμένο με κάρτες 701853 HR. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των μονών ηλεκτροδίων, οι ακροδέκτες των καναλιών του παλμογράφου συνδέονταν απευθείας μέσω καλωδίου με το κανάλι εξόδου ρεύματος του ποτενσιοστάτη. Στην περίπτωση των πολλαπλών ηλεκτροδίων, οι ακροδέκτες των καναλιών συνδέονταν με τα άκρα των αντιστάσεων 1Ω , που βρίσκονταν συνδεδεμένες στα σύρματα σιδήρου, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, (Σχ.4.3). Κατά αυτό τον τρόπο πτώση τάσης 1 V στις αντιστάσεις αντιστοιχούσε με ρεύμα έντασης 1 A , για εύρος ποτενσιοστάτη ίσο με 100 mA . Μετά την κατάγραφή των μετρήσεων στον παλμογράφο, οι μετρήσεις μεταφέρονταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και επεξεργάζονταν είτε με το πρόγραμμα Origin είτε με ειδικά προγράμματα ο κώδικας των οποίων είχε γραφεί σε Fortran 77. Ο ποτενσιοστάτης και ο παλμογράφος φαίνονται στο Σχ.4.5.

Στα πειράματα επιβολής χημικών διαταραχών στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία Gilson Minipuls 2, η οποία φαίνεται στο Σχ.4.6. Η περισταλτική αντλία αντλούσε ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθορισμένης χημικής σύστασης από δοχείο ζέσης και το διοχέτευε, μέσω τριχοειδούς σωλήνα, στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η καμπύλη κα-



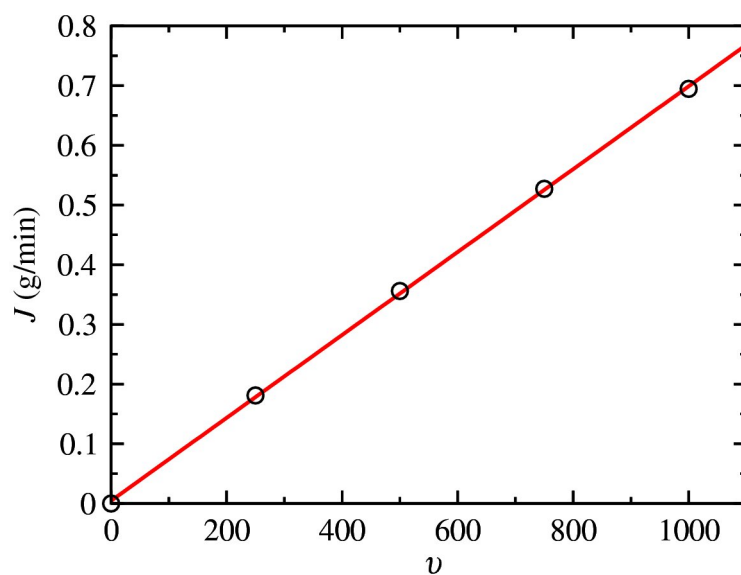
Σχήμα 4.5: Ποτενσιοστάτης EG&G 263A (κάτω) και ψηφιακός παλμογράφος Yokogawa DL708E (πάνω).

λυμπραρίσματος της αντλίας παρουσιάζεται στο Σχ.4.7

Πριν την έναρξη της κάθε μέτρησης πραγματοποιούνταν λείανση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας με χρήση γυαλόχαρτων (P500, P800, P1000), το οποίο στη συνέχεια τοποθετούνταν στο ηλεκτρολυτικό κελί. Κατόπιν πραγματοποιούνταν 1 έως 2 κύκλοι σάρωσης του επιβαλλόμενου στο σύστημα δυναμικού, από την κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος (≈ -0.5 V) έως τα 1.2 V, με τελικό σημείο πάλι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, ενώ ο ρυθμός σάρωσης ήταν 20 mVs^{-1} . Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής ήταν η επίτευξη επαναλήψιμης αρχικής κατάστασης της επιφάνειας του σιδήρου.



Σχήμα 4.6: Περισταλτική αντλία Gilson Minipuls 2 συνδεδεμένη με κελί τριών ηλεκτροδίων.



Σχήμα 4.7: Καμπύλη καλιμπραρίσματος της περισταλτικής αντλίας. Όπου v η ένδειξη ρύθμισης της αντλίας και J η παροχή.

4.3 Υπολογιστικές τεχνικές

Η ανάλυση και επεξεργασία των μαθηματικών εξισώσεων έγιναν με το πρόγραμμα XPP [43]. Η ολοκλήρωση των μη γραμμικών συνήθων έγινε με τη μέθοδο Gear και τις εξής τιμές παραμέτρων: ανοχή 0.001, ελάχιστο βήμα $1 \cdot 10^{-12}$, μέγιστο βήμα 1. Η μελέτη της ευστάθειας των λύσεων έγινε με την εφαρμογή AUTO και τις εξής τιμές παραμέτρων: Ntst = 150, Nmax = 200, Npr = 50, Ds = 0.02, Dsmin = 0.001, Ncol = 4, EPSL = 0.0001, Dsmax = 0.5, Par Min = 17, Par Max = 50, Norm min = 0, Norm max = 1000, EPSU = 0.0001, EPSS = 0.0001.

Κεφάλαιο 5

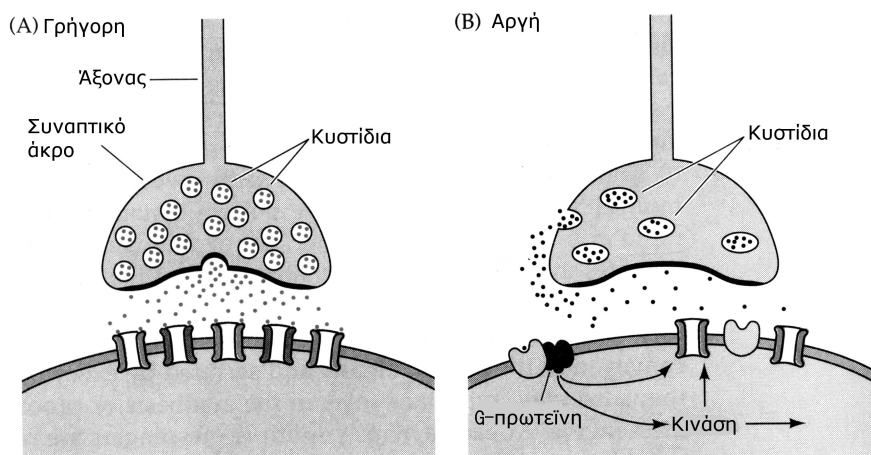
Επίδραση χημικών διαταραχών στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια

5.1 Χημικές συνάψεις και ηλεκτροχημική διεπιφάνεια

Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια και η κυτταρική νευροφυσιολογική μεμβράνη παρουσιάζουν αρκετές κινητικές και φαινομενολογικές ομοιότητες. Και οι δύο διεπιφάνειες λειτουργούν ως μεμβράνες οι οποίες είναι εκλεκτικά περατές από συγκεκριμένα χημικά είδη. Επίσης, η εκλεκτικότητά τους εξαρτάται από το ηλεκτρικό δυναμικό της διεπιφάνειας [44].

Ένας τρόπος μεταβολής των ιδιοτήτων της νευροφυσιολογικής μεμβράνης είναι μέσω χημικών συνάψεων. Η χημική σύναψη στα νευροφυσιολογικά συστήματα, επιτρέπει την επικοινωνία των νευρικών κυττάρων μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μεταβάλλουν δραστικά το δυναμικό της κυτταρικής μεμβράνης προκαλώντας ταλαντώσεις του δυναμικού. Οι ταλαντώσεις αυτές θεωρούνται ως το μέσο μεταφοράς και επεξεργασίας πληροφορίας μεταξύ των νευρονικών κυττάρων [3, 44, 45].

Οι χημικές συνάψεις χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις αργές και τις



Σχήμα 5.1: (A) Γρήγορες και (B) αργές χημικές συνάψεις μεταξύ νευρικών κυττάρων.

γρήγορες. Οι γρήγορες συνάψεις λειτουργούν μέσω της έκκρισης συγκεκριμένων χημικών ουσιών από τον προσυναπτικό νευρόνα (νευροδιαβιβαστές) και την αλληλεπίδρασή τους με τα ιοντικά κανάλια της μετασυναπτικής μεμβράνης (βλ. Σχ.5.1). Οι αργές χημικές συνάψεις λειτουργούν μέσω της έκκρισης πεπτιδίων από την προσυναπτική μεμβράνη, την δέσμευσή τους από G - πρωτεΐνες της μετακυτταρικής μεμβράνης και τέλος τη μεταβολή των ιδιοτήτων των ιοντικών καναλιών [3, 44, 45].

Ο ρόλος των χημικών συνάψεων είναι πολλαπλός. Ο κυριότερος ρόλος είναι το άνοιγμα και κλείσιμο των ιοντικών καναλιών που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού της μεμβράνης. Η χημική σύναψη επίσης μπορεί να μεταβάλλει τον αριθμό των ενεργών ιοντικών καναλιών, τις κινητικές τους ιδιότητες και την ευαισθησία τους σε μεταβολές του δυναμικού [3, 44, 45].

Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την επικοινωνία δύο νευρικών

κών κυτταρικών μεμβρανών έχουν ως εξής: το δυναμικό δράσης (action potential) του προσυναπτικού κυττάρου καταφθάνει στο άκρο της προσυναπτικής μεμβράνης και προκαλεί την έκκριση νευροδιαβιβαστών. Οι νευροδιαβιβαστές μεταφέρονται προς το μετασυναπτικό κύτταρο λόγω διάχυσης. Καθώς καταφθάνουν στη μετασυναπτική μεμβράνη, αλληλεπιδρούν με αυτήν και προκαλούν τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Η ροή ηλεκτρικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού της μετασυναπτικής μεμβράνης, συνήθως με τη δημιουργία μια έντονης ταλάντωσης του δυναμικού. Προφανώς η αλληλεπίδραση μέσω χημικών συνάψεων είναι μονόδομη, δηλαδή η μεταφορά γίνεται μόνο από το προσυναπτικό προς το μετασυναπτικό κύτταρο [3, 44, 45].

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας με μόρια ή ιόντα (υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες) είναι δυνατόν να έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του ρεύματος που διέρχεται από αυτήν συνήθως κατά μερικά μA ή mA και συνήθως δεν έχει τη μορφή ταλάντωσης. Είναι γνωστό όμως από τη θεωρία των μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων ότι ακόμα και μικρές διαταραχές σε ένα μη γραμμικό δυναμικό σύστημα μπορούν να προκαλέσουν δραστικές μεταβολές στην απόκρισή του όταν αυτό βρίσκεται κοντά σε σημεία διακλάδωσης [39]. Συνεπώς ηλεκτροδιακές επιφάνειες οι οποίες είναι παθητικοποιημένες ή ημιπαθητικοποιημένες, θα πρέπει να είναι αρκετά ευαίσθητες στην παρουσία ιόντων (π.χ. αλογόνων), ιδίως κοντά στα σημεία διακλάδωσης. Στην περίπτωση αυτή ακόμη και ελάχιστες ποσότητες από τα ιόντα αυτά θα είναι δυνατό να προκαλέσουν πολύ μεγάλες μεταβολές, τόσο στο ρεύμα που διέρχεται από την ηλεκτροδιακή

επιφάνεια, όσο και γενικότερα στην ηλεκτροχημική απόκριση του συστήματος. Οι μεταβολές αυτές οφείλονται στις φυσικοχημικές ιδιοτητες του συστήματος, αλλά μπορούν να μελετηθούν και να κατανοηθούν μέσω των μη γραμμικών δυναμικών ιδιοτήτων του. Επομένως με βάση τα παραπάνω ένα μη γραμμικό ηλεκτροχημικό σύστημα είναι δυνατό να "ανιχνεύσει" ακόμη και πολύ μικρές ποσότητες των ιόντων αυτών [44].

Προκειμένου να διαπιστωθεί πειραματικά η παραπάνω υπόθεση θα πρέπει να κατασκευαστούν ηλεκτροχημικές συνάψεις που να προσομοιάζουν τις αντίστοιχες χημικές συνάψεις των νευρονικών κυττάρων. Είναι όμως γνωστό ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι κυρίως ηλεκτρικής φύσης και αμφίδρομη. Για να κατασκευαστούν λοιπόν χημικές συνάψεις μεταξύ ηλεκτροχημικών στοιχείων οι οποίες θα είναι μονόδρομες θα πρέπει: (α) να κατασταλούν οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις, (β) το προσυναπτικό στοιχείο να παράγει ένα χημικό είδος που θα δρά ως νευροδιαβιβαστής, (γ) το μετασυναπτικό στοιχείο θα πρέπει να είναι ικανό να αντιδρά χημικά με το νευροδιαβιβαστή και (δ) το μετασυναπτικό στοιχείο να έχει τη δυνατότητα να είναι διεγέρσιμο ή ταλαντούμενο. Όλα τα παραπάνω θα πρέπει να λαμβάνουν χώρα σε κοινό ηλεκτρολυτικό μέσο [44].

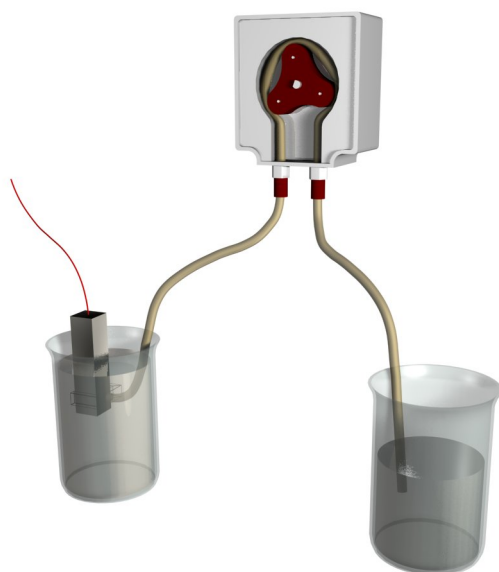
Για να εκπληρωθούν οι παραπάνω προϋποθέσεις ο μετασυναπτικός νευρόνας προσομοιάζεται από ένα ηλεκτρόδιο σιδήρου το οποίο βρίσκεται βυθισμένο σε διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 0.75 M. Είναι γνωστό ότι στο σύστημα αυτό μπορούν να παρατηρηθούν φαινόμενα ηλεκτροδιάλυσης, παθητικοποίησης και ταλαντούμενης συμπεριφοράς ανάλογα με την

τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού [16, 17]. Ο προσυναπτικός νευρόνας προσομοιάζεται από μια ελεγχόμενη πηγή ιόντων χλωρίου. Η πηγή αυτή είναι ένα διάλυμα θειικού οξέος 0.75 M, στο οποίο είναι διαλυμένη και μια μικρή ποσότητα χλωριόντων της τάξης των 15 mM. Το διάλυμα αυτό διοχετεύεται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια μέσω μιας περισταλτικής αντλίας. Τα ιόντα χλωρίου είναι γνωστό ότι συμμετέχουν στην κινητική της ηλεκτροδιάλυσης και της παθητικοποίησης των επιφανειών σιδήρου και επομένως χρησιμοποιούνται ως χημικός νευροδιαβιβαστής [30, 31]. Κάτω λοιπόν από αυτές τις συνθήκες η σύζευξη μεταξύ της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και της πηγής των ιόντων χλωρίου είναι μονόδρομη, αφού η πηγή ιόντων ελέγχεται εξωτερικά, και είναι αποκλειστικά χημικής φύσης [44].

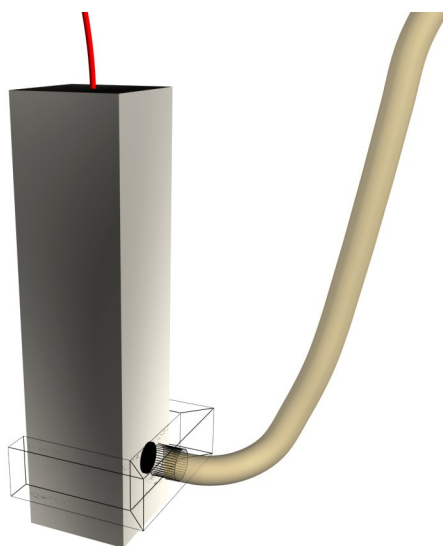
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή παρουσιάζεται στο Σχ.5.2, όπου διάλυμα χλωριόντων (Α) διοχετεύεται μέσω μιας περισταλτικής αντλίας (Β) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σιδήρου (Γ) που είναι βυθισμένο σε διάλυμα θειικού οξέος (Δ). Στο Σχ.5.3 παρουσιάζεται σχηματικά η τεχνητή χημική σύναψη, όπου το άκρο της σύναψης (τριχοειδής σωλήνας) τοποθετείται σε απόσταση περίπου 2 mm από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια κάθετου ηλεκτροδίου.

5.2 Ο ταλαντωτής Fe / H₂SO₄ ως μετασυναπτικός νευρόνας

Προκειμένου να εντοπιστούν οι περιοχές όπου το σύστημα Fe / H₂SO₄ είναι διεγέρσιμο ή ταλαντούμενο κατασκευάστηκε ένα πειραματικό διά-

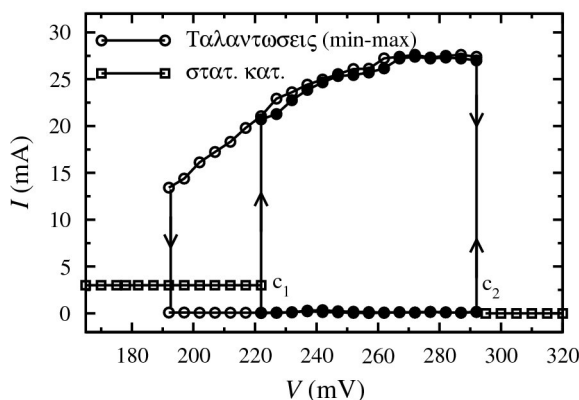


Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης. Διάλυμα χλωριόντων (Α) διοχετεύεται μέσω μιας περισταλτικής αντλίας (Β) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σιδήρου (Γ) που είναι βυθισμένο σε διάλυμα θειικού οξέος (Δ).



Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνητής σύναψης.

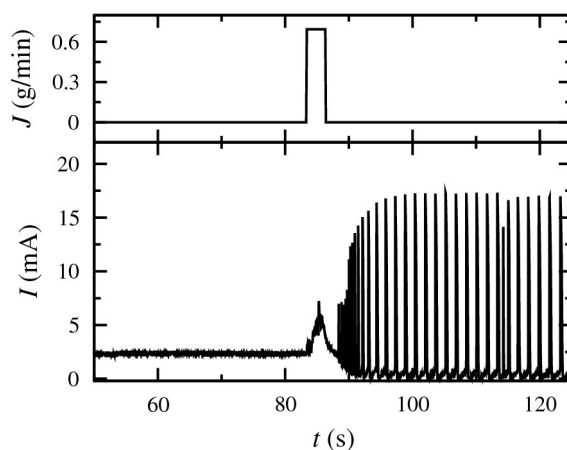
γραμμα διακλαδώσεων του συστήματος, το οποίο εικονίζεται στο Σχ.5.4, όπου το επιβαλλόμενο δυναμικό V θεωρείται ως παράμετρος διακλάδωσης. Για χαμηλές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού V το σύστημα βρίσκεται σε μια ευσταθή στατική κατάσταση (τετράγωνο), όπου λαμβάνει χώρα ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου μέσω ενός πορώδους φίλμ το οποίο καλύπτει την ηλεκτροδιακή επιφάνεια [46]. Η στατική αυτή κατάσταση χαρακτηρίζεται ως ενεργή, γιατί μια σημαντική ποσότητα ρεύματος της τάξης των 2.5 mA ρέει στο σύστημα. Καθώς το V αυξάνει, η ενεργή κατάσταση χάνει την ευστάθειά της στην τιμή $V_{c_1} \approx 220$ mV, δίνοντας τη θέση της σε ευσταθείς περιοδικές ταλαντώσεις του ρεύματος τύπου αποδιέγερσης. Η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή των ταλαντώσεων αυτών αντιπροσωπεύονται από τους μαύρους κύκλους στο Σχ.5.4. Περαιτέρω αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού V προκαλεί τον τερματισμό των ταλαντώσεων και το σύστημα μεταβαίνει στην παθητική κατάσταση για $V_{c_2} \approx 290$ mV, όπου το ρεύμα μηδενίζεται [47]. Μείωση του V προκαλεί τη μετάβαση του συστήματος από την παθητική κατάσταση στην ταλαντούμενη συμπεριφορά (λευκοί κύκλοι), σχεδόν στην ίδια τιμή δυναμικού V_{c_2} . Μειώνοντας ακόμα περισσότερο το επιβαλλόμενο δυναμικό, η μετάβαση από τη ταλαντούμενη συμπεριφορά στην ενεργή κατάσταση λαμβάνει χώρα για $V < V_{c_1}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας περιοχής διπλής ευστάθειας, όπου η ενεργή στατική κατάσταση συνυπάρχει με τις ευσταθείς ταλαντώσεις για την ίδια τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού. Η χημική επίδραση των χλωριόντων στο σύστημα θα μελετηθεί ξεχωριστά στην ενεργή και στην παθητική περιοχή καθώς επίσης και στην περιοχή των ταλαντώσεων [44].



Σχήμα 5.4: Πειραματικό διάγραμμα διακλαδώσεων (ποτενσιοστατική καμπύλη) του ηλεκτροχημικού συστήματος Fe/0.75 M H₂SO₄. Με τετράγωνα συμβολίζονται οι στατικές καταστάσεις. Με άσπρους και μαύρους κύκλους συμβολίζονται οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές των ταλαντώσεων του ρεύματος για αυξανόμενο και ελαττούμενο επιβαλλόμενο δυναμικό V .

5.3 Χημικές διαταραχές στην ενεργή στατική κατάσταση

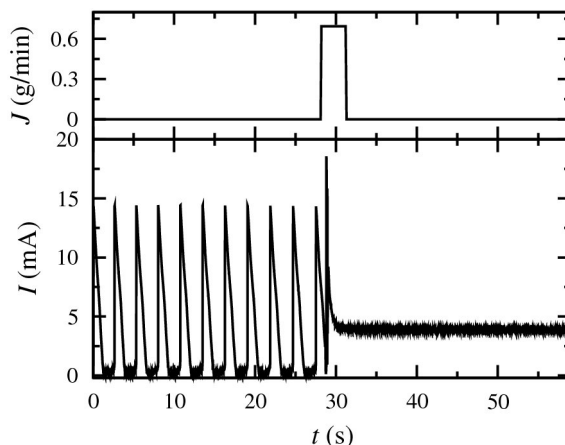
Στο Σχ.5.5 παρουσιάζεται η απόκριση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας στην επιβολή μιας χημικής διαταραχής, καθώς το σύστημα βρίσκεται στην ενεργή στατική κατάσταση για $V = 215$ mV. Για την τιμή αυτή του επιβαλλόμενου δυναμικού το σύστημα βρίσκεται κοντά στο σημείο διακλάδωσης V_{c1} . Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο σχήμα αυτό, όταν ένας χημικός παλμός διάρκειας $\Delta t = 3$ s και έντασης $J = 0.6948$ g/min επιβληθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τότε το σύστημα χάνει την ευστάθειά του και αρχίζει να ταλαντώνεται περιοδικά. Προφανώς η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια λαμβάνοντας το χημικό παλμό, αντιδρά εμφανίζοντας περιο-



Σχήμα 5.5: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή ενός χημικού παλμού, όταν το σύστημα βρίσκεται στην ενεργή στατική κατάσταση. Επιβαλλόμενο δυναμικό $V = 215 \text{ mV}$, διάρκεια παλμού $\Delta t = 3 \text{ s}$ και ένταση παλμού $J = 0.6948 \text{ g/min}$

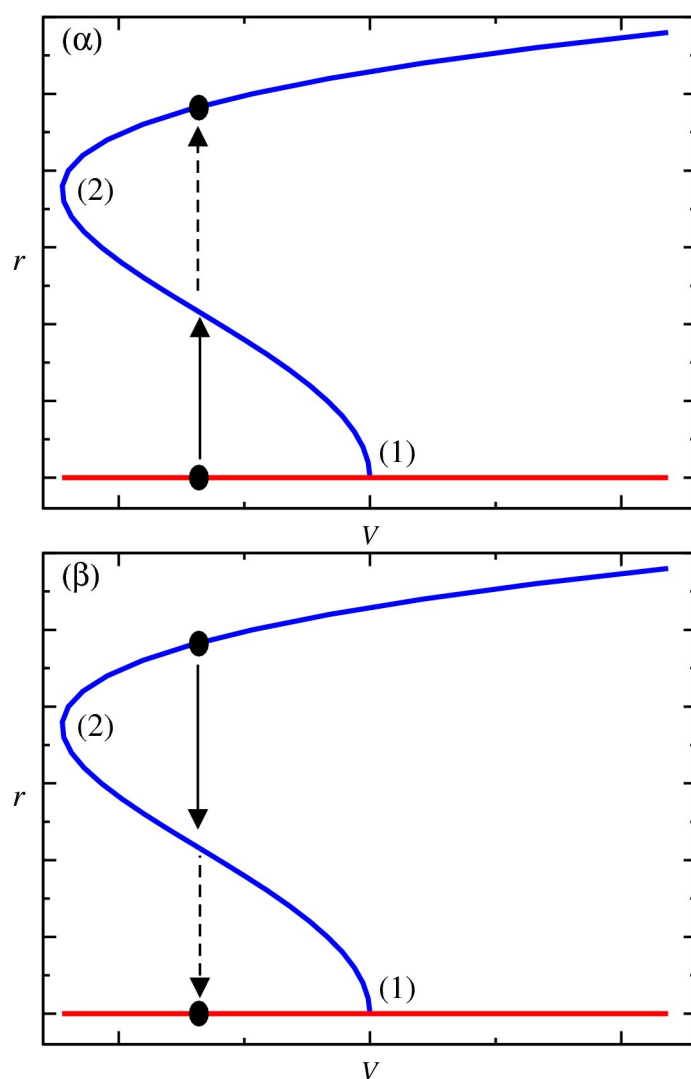
δικές ταλαντώσεις του ρεύματος. Οι ταλαντώσεις αυτές είναι αυτόνομες και συνεχίζουν να υφίστανται και μετά την παύση της χημικής διαταραχής [44].

Η μετάβαση από την στατική κατάσταση στην ταλαντούμενη συμπεριφορά είναι αντιστρέψιμη όταν $V < 220 \text{ mV}$ και όταν το V είναι κοντά στο σημείο διακλάδωσης V_{c1} . Στο παράδειγμα που απεικονίζεται στο Σχ.5.6 για $V = 215 \text{ mV}$ το σύστημα βρίσκεται στον οριακό κύκλο και ταλαντώνεται περιοδικά. Κατά τη χρονική στιγμή $t = 28.3 \text{ s}$ η ηλεκτροδιακή επιφάνεια δέχεται ένα χημικό παλμό διάρκειας $\Delta t = 3 \text{ s}$ και έντασης $J = 0.6948 \text{ g/min}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παύση των ταλαντώσεων και την επιστροφή του συστήματος στην ενεργή ευσταθή στατική κατάσταση. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα χλωριόντα δημιουργούν οπές στην



Σχήμα 5.6: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή ενός χημικού παλμού, όταν το σύστημα βρίσκεται στην ταλαντούμενη κατάσταση. Επιβαλλόμενο δυναμικό $V = 215$ mV, διάρκεια παλμού $\Delta t = 3$ s και ένταση παλμού $J = 0.6948$ g/min

επιφάνεια του σιδήρου, με αποτέλεσμα η ενεργή επιφάνεια να αυξάνει, προκαλώντας έτσι την αύξηση της τιμής του ρεύματος της ενεργής στατικής κατάστασης [48, 49]. Το γεγονός ότι κοντά στο σημείο διακλάδωσης V_{c1} η μετάβαση από την ενεργή στατική κατάσταση στην ταλαντούμενη συμπεριφορά είναι αντιστρέψιμη υποδηλώνει για μια ακόμη φορά την ύπαρξη της διπλής ευστάθειας στην περιοχή αυτή των δυναμικών που απεικονίζεται στο διάγραμμα διακλαδώσεων του Σχ.5.4. Η διπλή αυτή ευστάθεια υποδεικνύει την ύπαρξη μιας υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf στο σημείο V_{c1} . Η διακλάδωση αυτή, που απεικονίζεται στο Σχ.5.7, έχει αναλυθεί διεξοδικά στο κεφάλαιο 3 και εμφανίζει την ίδια ακριβώς χαρακτηριστική διπλή ευστάθεια, ανάμεσα σε οριακό κύκλο και ευσταθή κατάσταση, με τη διακλάδωση στο σημείο V_{c1} [44].



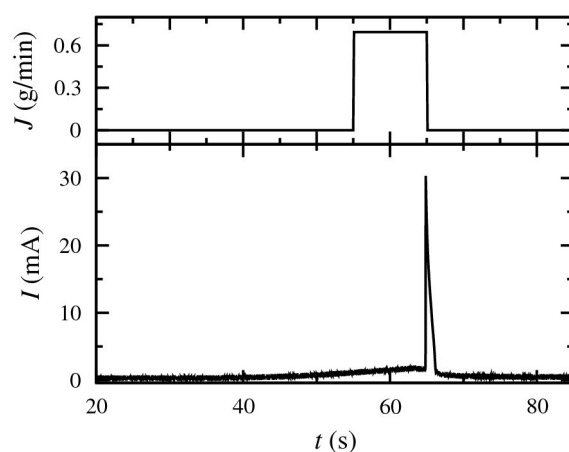
Σχήμα 5.7: Επίδραση διαταραχών στην περιοχή της υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf. (α) Διαταραχή στην ευσταθή στατική κατάσταση και μετάβαση σε ευσταθείς ταλαντώσεις. (β) Διαταραχή στις ευσταθείς ταλαντώσεις και μετάβαση στην ευσταθή στατική κατάσταση. (1) Υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf, (2) διακλάδωση διπλου οριακού κύκλου

5.4 Χημικές διαταραχές στην παθητική στατική κατάσταση

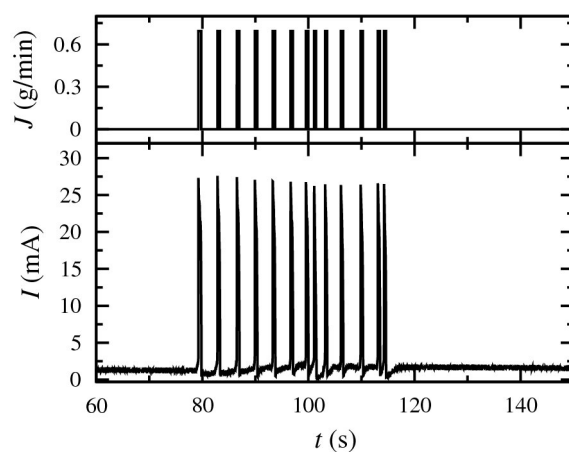
Η επίδραση ενός χημικού παλμού στο σύστημα είναι τελείως διαφορετική όταν $V > 290$ mV και το σύστημα βρίσκεται στην παθητική κατάσταση, για τιμές του V κοντά στο σημείο διακλάδωσης V_{c2} . Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα για $V = 320$ mV, $\Delta t = 10$ s και $J = 0.6948$ g/min παρουσιάζεται στο Σχ.5.8. Όταν το σύστημα βρίσκεται στην παθητική κατάσταση η ηλεκτροδιακή επιφάνεια καλύπτεται από ένα συμπαγές οξειδιο και το ρεύμα είναι σχεδόν μηδενικό. Κατά το χρονικό σημείο $t = 55$ s μια χημική διαταραχή προκαλείται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ταλάντωσης του ρεύματος έντασης 30 mA. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το σύστημα στην παθητική κατάσταση είναι διεγέρισμο (excitable) [44].

Η ικανότητα του συστήματος να αντιδρά σε κάθε χημικό παλμό με μια μεγάλη ταλάντωση του ρεύματος, όταν αυτό βρίσκεται στην παθητική κατάσταση, απεικονίζεται στο Σχ.5.9 για $V = 295$ mV. Στην περίπτωση αυτή η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια διαταρράσσεται από μια ακολουθία χημικών παλμών διάρκειας $\Delta t = 1$ s και έντασης $J = 0.6948$ g/min. Η απόκριση του συστήματος λοιπόν συνίσταται σε μια ταλάντωση έντασης 28 mA περίπου, κάθε φορά που αυτό διαταρράσσεται χημικά [44].

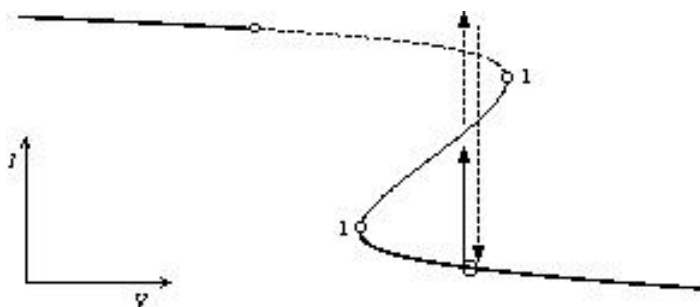
Το γεγονός της εμφάνισης διεγερσιμότητας από την παθητική κατάσταση, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ευσταθής αυτή στατική κατάσταση συνυπάρχει με άλλη μία ασταθή καθώς και ένα σαγματικό σημείο. Μια τέ-



Σχήμα 5.8: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή ενός χημικού παλμού, όταν το σύστημα βρίσκεται στην παθητική κατάσταση. Επιβαλλόμενο δυναμικό $V = 320$ mV, διάρκεια παλμού $\Delta t = 10$ s και ένταση παλμού $J = 0.6948$ g/min



Σχήμα 5.9: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή μιας ακολουθίας χημικών παλμών, όταν το σύστημα βρίσκεται στην παθητική κατάσταση. Επιβαλλόμενο δυναμικό $V = 295$ mV, διάρκεια παλμού $\Delta t = 1$ s και ένταση παλμού $J = 0.6948$ g/min

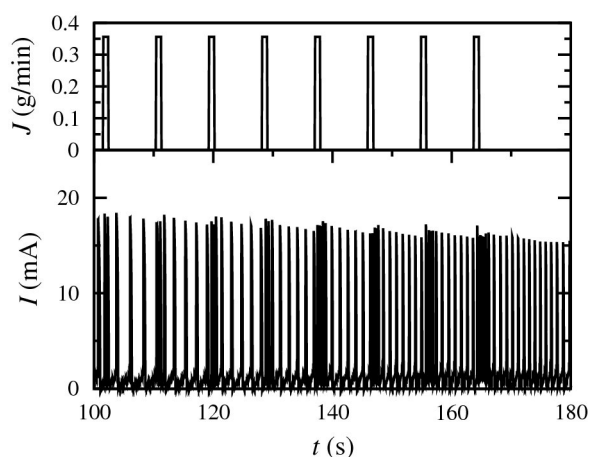


Σχήμα 5.10: Επίδραση διαταραχής σε μια περιοχή συνύπαρξης ευσταθούς κόμβου, σάγματος και μιας επιπλέον ασταθούς εστίας. Η διαταραχή έχει ως αποτέλεσμα την επιστροφή στην αρχική κατάσταση μέσω μιας τροχιάς μεγάλης έντασης. (1) Διακλάδωση σάγματος κόμβου.

τοια διάταξη στο χώρο των φάσεων αναμένεται να συμβεί στη γειτονιά μια ομοκλινούς διακλάδωσης, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία και με άλλα ερευνητικά αποτελέσματα [16, 17]. Η διακλάδωση αυτή έχει επίσης αναφερθεί στο κεφάλαιο 3, ενώ το διάγραμμα διακλαδώσεων στην περίπτωση αυτή έχει τη μορφή του Σχ.5.10 [44].

5.5 Χημικές διαταραχές στην ταλαντούμενη κατάσταση

Για τιμές επιβαλλόμενου δυναμικού ανάμεσα στην ενεργή και στην παθητική στατική κατάσταση, το σύστημα ταλαντώνεται περιοδικά. Οι κυριότερες επιδράσεις μιας περιοδικής ακολουθίας χημικών παλμών στις περιοδικές ταλαντώσεις του ρεύματος είναι η μείωση της περιόδου τους και η εμφάνιση θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος, ανά χημικό παλμό. Η απόκριση της ταλαντούμενης ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας για $V = 265$ mV, όταν $\Delta t = 1$ s και $J = 0.3559$ g/min παρουσιάζεται στο Σχ.5.11.



Σχήμα 5.11: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή μιας ακολουθίας χημικών παλμών, όταν το σύστημα βρίσκεται στην ταλαντούμενη κατάσταση. Επιβαλλόμενο δυναμικό $V = 265$ mV, διάρκεια παλμού $\Delta t = 1$ s και ένταση παλμού $J = 0.3559$ g/min

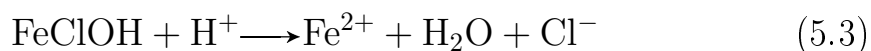
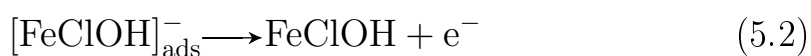
Πριν την επιβολή της χημικής διαταραχής (για $t < 100$ s), η περίοδος είναι περίπου ίση με 10 s. Τη χρονική στιγμή $t = 100$ s το σύστημα διαταράσσεται χημικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η περίοδος των ταλαντώσεων να υποδεκαπλασιάζεται και για κάθε χημικό παλμό η διεπιφάνεια ανταποκρίνεται με ένα θύσανο ταλαντώσεων του ρεύματος. Για $t > 170$ s, η διαταραχή παύει, η περίοδος σταδιακά αυξάνεται και το σύστημα επιστρέφει στις αυτόνομες ταλαντώσεις του ρεύματος [44].

Όταν η ένταση της χημικής διαταραχής αυξάνεται, η απόκριση της ταλαντούμενης διεπιφάνειας αποκαλύπτει ένα νέο φαινόμενο. Όπως φαίνεται στο Σχ.5.12 για $V = 274$ mV, ένας χημικός παλμός επιβάλλεται στο σύστημα με διάρκεια $\Delta t = 1$ s και ένταση $J = 0.6948$ g/min, όταν $t = 58$ s. Έξαιτίας της χημικής διαταραχής, ο οριακός κύκλος τείνει

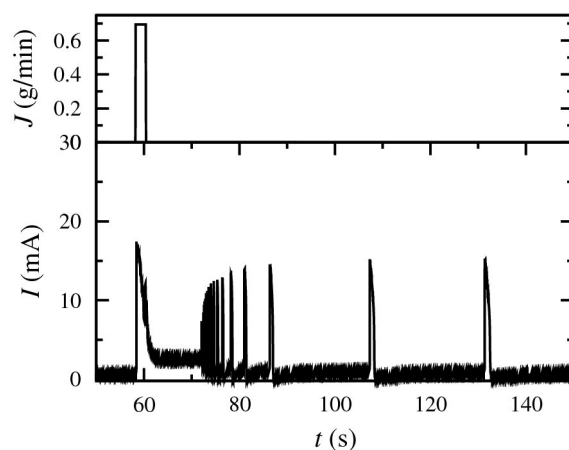
προς μια ασταθή στατική κατάσταση και παραμένει σε αυτήν μέχρι το χρονικό σημείο $t = 76$ s. Για $t > 76$ s το σύστημα σταδιακά επιστρέφει στον ευσταθή οριακό κύκλο, μέσω ταλαντώσεων αυξανόμενης έντασης. Η επιστροφή στις ευσταθείς ταλαντώσεις μέσω ταλαντώσεων αυξανόμενης έντασης υποδηλώνει ότι η ασταθής στατική κατάσταση είναι μια ασταθής εστία [44].

5.6 Η λειτουργία της τεχνητής χημικής σύναψης

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας με την χημική διέγερση οφείλεται στην αντίδραση των ιόντων χλωρίου με τα χημικά είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σιδήρου. Ένας πιθανός μηχανισμός για τη δράση των ιόντων χλωρίου είναι αυτός που προτάθηκε από τους R. J. Chin και K. Nobe ο οποίος έχει ως εξής [30, 44]:



Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό τα ιόντα χλωρίου συμμετέχουν στην ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου και αντιδρούν με τα σχηματισμένα στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια οξείδια σχηματίζοντας ευδιάλυτα χημικά άλατα.



Σχήμα 5.12: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή ενός χημικού παλμού, όταν το σύστημα βρίσκεται στην ταλαντούμενη κατάσταση. Επιβαλλόμενο δυναμικό $V = 274 \text{ mV}$, διάρκεια παλμού $\Delta t = 1 \text{ s}$ και ένταση παλμού $J = 0.6948 \text{ g/min}$

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω φαίνεται ότι η απόκριση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σε χημικές διαταραχές καθορίζεται από τις μη γραμμικές δυναμικές ιδιότητες του ηλεκτροχημικού συστήματος. Οι χημικές διαταραχές κοντά σε υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf οδηγούν σε αντιστρέψιμες μεταβάσεις από ευσταθείς στατικές καταστάσεις σε ευσταθείς ταλαντώσεις και μεταβολές της έντασης του ρεύματος που ξεπερνούν το 30 %. Αντίστοιχα χημικές διαταραχές στην περιοχή κοντά σε ομοκλινή διακλάδωση έχουν αποτέλεσμα τη γένεση μεμονωμένων ταλαντώσεων και μεταβολή της έντασης του ρεύματος που ξεπερνά το 300 % [44].

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω συμφωνούν με αντίστοιχα αποτελέσματα σε νευροφυσιολογικά συστήματα. Πιο

συγκεκριμένα ότι κατά την χημική σύζευξη δύο νευρώνων, η απόκριση του μετασυναπτικού κυττάρου εξαρτάται από τις δυναμικές του ιδιότητες. Έτσι λοιπόν η απόκριση είναι διαφορετική αν το δυναμικό της μετασυναπτικής κυτταρικής μεμβράνης εμφανίζει διεγερσιμότητα ή διπλή ευστάθεια. Στην πρώτη περίπτωση το δυναμικό της μεμβράνης βρίσκεται κοντά σε μια διακλάδωση σάγματος - κόμβου, όπου συνυπάρχουν ένα ευσταθές στατικό σημείο, ένα σαγματικό σημείο και ένα ασταθές στατικό σημείο [50]. Έτσι ένα εισερχόμενο σήμα από τον προσυναπτικό νευρώνα, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας μεγάλης ταλάντωσης του δυναμικού της μετασυναπτικής μεμβράνης. Το αποτέλεσμα είναι διαφορετικό όταν το δυναμικό της μετασυναπτικής μεμβράνης εμφανίζει διπλή ευστάθεια, όπως όταν βρίσκεται κοντά σε μια υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf. Στην προκειμένη περίπτωση μια ευσταθής στατική κατάσταση συνυπάρχει με μια ευσταθή περιοδική τροχιά και ένα εισερχόμενο ερέθισμα μπορεί είτε ξεκινήσει [51] είτε να παύσει [52] την ταλαντούμενη συμπεριφορά του δυναμικού.

Κεφάλαιο 6

Θυσανοειδείς ηλεκτροχημικές ταλαντώσεις

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη δύο συστημάτων: την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα θειικού οξέος και την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα θειικού οξέος παρουσία αλογόνων. Στην πρώτη περίπτωση, απουσία ιόντων αλογόνου, εξετάστηκε η δυνατότητα δημιουργίας θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος μέσω εξωτερικής επίδρασης στο σύστημα. Στη δεύτερη περίπτωση, παρουσία ιόντων αλογόνου, αποδείχθηκε πειραματικά, ότι το σύστημα, για ορισμένες συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών, εμφανίζει αυτόνομες (απουσία εξωτερικής επίδρασης) θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος, υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα καταγράφηκαν δύο είδη θυσανοειδών ταλαντώσεων, οι οποίες κατηγοριοποιήθηκαν με βάση τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές τους [53].

6.1 Δημιουργία Θυσανοειδών ταλαντώσεων υπό την επίδραση εξωτερικής διαταραχής

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.6 θυσανοειδείς ταλαντώσεις μπορούν να προκύψουν από ένα δυναμικό σύστημα που ταλαντώνεται περιοδικά εφόσον η παράμετρος διακλάδωσης μεταβάλλεται έτσι ώστε το σύστημα να μεταβαίνει περιοδικά εντός και εκτός της περιοχής των ταλαντώσεων. Προκειμένου να συμβεί αυτό το αυτόνομο σύστημα θα πρέπει να βρίσκεται κοντά στα σημεία διακλάδωσης και η μεταβολή της παραμέτρου διακλάδωσης να είναι πολύ πιο αργή από την περίοδο των ταλαντώσεων [35].

Το σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ εμφανίζει περιοδικές ταλαντώσεις του ρεύματος σε μια συγκεκριμένη περιοχή εφαρμοζόμενου δυναμικού [16, 17]. Ως εκ τούτου το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι μια παράμετρος διακλάδωσης του συστήματος. Προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι δυνατή η εμφάνιση θυσανοειδών ταλαντώσεων στο σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, μελετήθηκε η απόκριση του συστήματος κατά την περιοδική μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η τεχνική της τριγωνικής βολταμμετρίας και αποδεικνύεται πειραματικά η ύπαρξη θυσανοειδών ταλαντώσεων σε δύο διαφορετικές περιοχές δυναμικών [53].

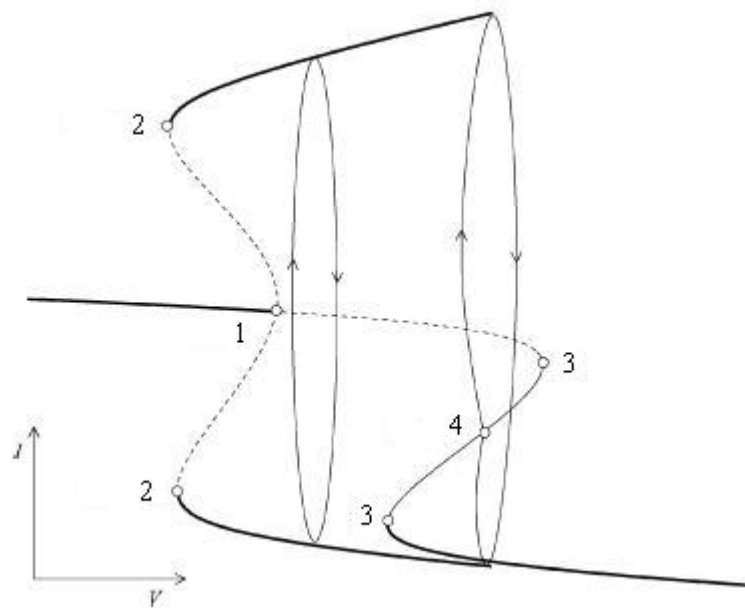
Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.6, κατά τη διάρκεια ενός θυσάνου λαμβάνουν χώρα δύο διακλάδώσεις του γρήγορου υποσυστήματος: μια διακλάδωση στατικής κατάστασης, η οποία είναι υπεύθυνη για την έναρξη των θυσανοειδών ταλαντώσεων και μια διακλάδωση οριακού κύκλου, η οποία είναι υπεύθυνη για τον τερματισμό τους. Το αργό υποσύστημα

μεταβάλλει την παράμετρο διακλάδωσης του γρήγορου υποσυστήματος, η οποία με τον τρόπο αυτό διέρχεται περιοδικά από τις δύο διακλαδώσεις, με αποτέλεσμα την εμφάνιση των θυσανοειδών ταλαντώσεων [35]. Το ηλεκτροχημικό σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ εμφανίζει δύο διακλαδώσεις στατικής κατάστασης και δύο διακλαδώσεις οριακού κύκλου, όπως φαίνεται και στο Σχ.6.1 [16, 17]. Πιο αναλυτικά:

- Σε καθοδικότερες τιμές δυναμικών εμφανίζεται μια υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf (διακλάδωση στατικής κατάστασης) και μια διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου (διακλάδωση οριακού κύκλου).
- Σε ανοδικότερες τιμές δυναμικών εμφανίζεται μια διακλάδωση σάγματος κόμβου (διακλάδωση στατικής κατάστασης) και μια ομοκλινής διακλάδωση (διακλάδωση οριακού κύκλου).

Έστω λοιπόν ότι προστίθεται στο σύστημα αυτό μια επιπλέον αργή μεταβλητή, η οποία μεταβάλλει το δυναμικό του συστήματος $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$, ούτως ώστε αυτό να διέρχεται περιοδικά από τα παραπάνω σημεία διακλάδωσης. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο διαφορετικών τύπων θυσανοειδών ταλαντώσεων, στις δύο παραπάνω περιοχές δυναμικών. Με βάση τις διακλαδώσεις αυτές και τα όσα αναφέρθηκαν στην Παράγραφο 3.6, οι τύποι των θυσανοειδών ταλαντώσεων θα ήταν [35]:

- Στην καθοδικότερη περιοχή δυναμικών οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις θα ήταν ελλειπτικού τύπου.
- Στην ανοδικότερη περιοχή δυναμικών οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις θα ήταν τετραγωνικού τύπου.

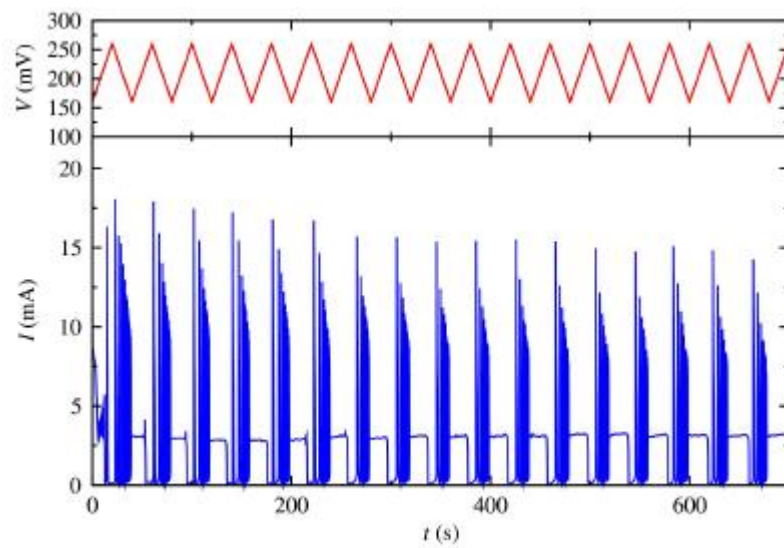


Σχήμα 6.1: Σχηματικό διάγραμμα διακλαδώσεων του συστήματος Fe / 0.75 M H₂SO₄. (1) Υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf, (2) διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου, (3) διακλάδωση σάγματος κόμβου (4) ομοκλινής διακλάδωση.

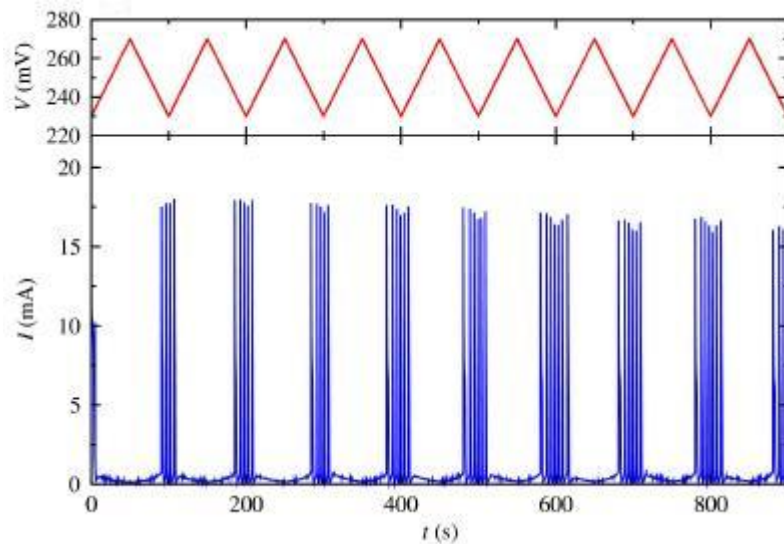
Στην προκειμένη περίπτωση, προκειμένου να δειχθεί ο ρόλος της επιπρόσθετης αυτής αργής μεταβλητής και να προκύψουν θυσανοειδείς ταλαντώσεις στο σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, το δυναμικό του συστήματος μεταβάλλεται περιοδικά με τη χρήση της μεθόδου της τριγωνικής βολταμμετρίας. Πιο συγκεκριμένα, στις δύο περιοχές δυναμικών που λαμβάνουν χώρα οι παραπάνω διακλαδώσεις, επιβάλλονται διαδοχικές τριγωνικές σαρώσεις του δυναμικού έτσι ώστε κάθε φορά το σύστημα να διέρχεται από τα σημεία διακλάδωσης.

Στο Σχ.6.2 παρουσιάζεται η απόκριση του συστήματος υπό την επίδραση τριγωνικού παλμού του δυναμικού στην καθοδικότερη περιοχή των ταλαντώσεων. Το εύρος της σάρωσης είναι 160 - 260 mV και ο ρυθμός σάρωσης 5 mVs^{-1} . Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό οι περιοδικές ταλαντώσεις, υπό την επίδραση εξωτερικής διαταραχής μεταβάλλονται σε θυσανοειδείς ταλαντώσεις. Εντός του θυσάνου η ένταση των ταλαντώσεων μειώνεται καθώς το σύστημα μεταβαίνει από την ταλαντούμενη στη στατική κατάσταση.

Στο Σχ.6.3 παρουσιάζεται η απόκριση του συστήματος υπό την επίδραση τριγωνικού παλμού του δυναμικού στην ανοδικότερη περιοχή των ταλαντώσεων. Το εύρος σάρωσης είναι 230 - 270 mV και ο ρυθμός σάρωσης 0.8 mVs^{-1} . Και στην περίπτωση αυτή, οι περιοδικές ταλαντώσεις μεταβάλλονται σε θυσανοειδείς όταν η παράμετρος διακλάδωσης μεταβάλλεται περιοδικά. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό η ένταση των ταλαντώσεων εντός του θυσάνου δε μεταβάλλεται ιδιαίτερα καθώς το σύστημα μεταβαίνει από την ταλαντούμενη στη στατική συμπεριφορά.



Σχήμα 6.2: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος υπό την επίδραση τριγωνικής σάρωσης του δυναμικού με εύρος 160 - 260 mV και ρυθμό σάρωσης 5 mVs^{-1} .

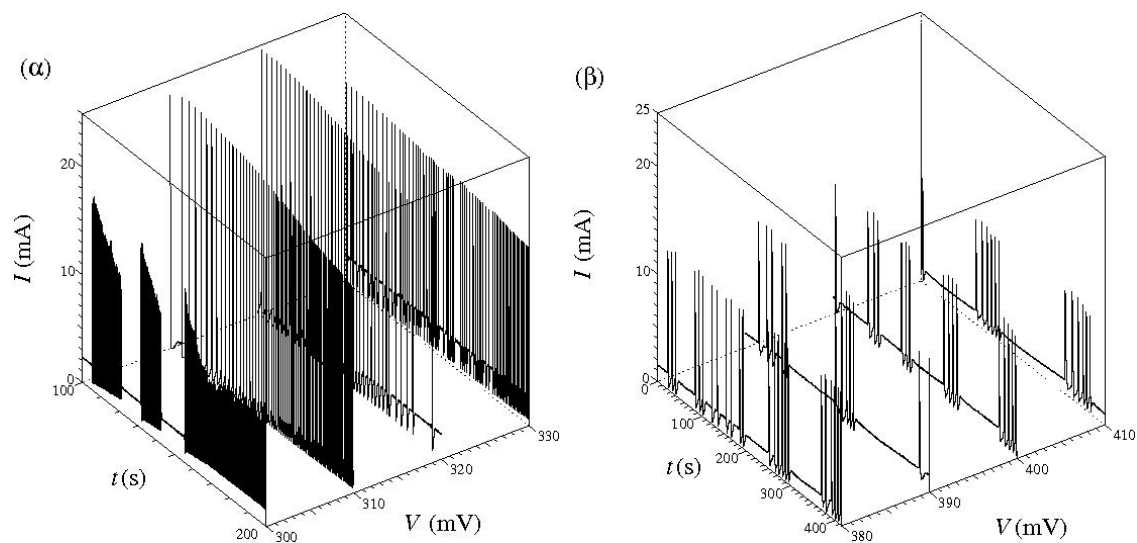


Σχήμα 6.3: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος υπό την επίδραση τριγωνικής σάρωσης του δυναμικού με εύρος 230 - 270 mV και ρυθμό σάρωσης 0.8 mVs^{-1} .

Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η περιοδική μεταβολή της παραμέτρου διακλάδωσης στο ηλεκτροχημικό σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε θυσανοειδείς ταλαντώσεις και ότι οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις που προκύπτουν σε καθοδικότερα δυναμικά διαφέρουν από αυτές που προκύπτουν σε ανοδικότερα δυναμικά. Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις στην περιοχή των χαμηλών τιμών δυναμικού είναι ελλειπτικού τύπου, ενώ στην περιοχή των υψηλών τιμών δυναμικού οι ταλαντώσεις είναι τετραγωνικού τύπου. Επιπλέον στοιχεία που να οδηγούν στα συμπεράσματα αυτά παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο.

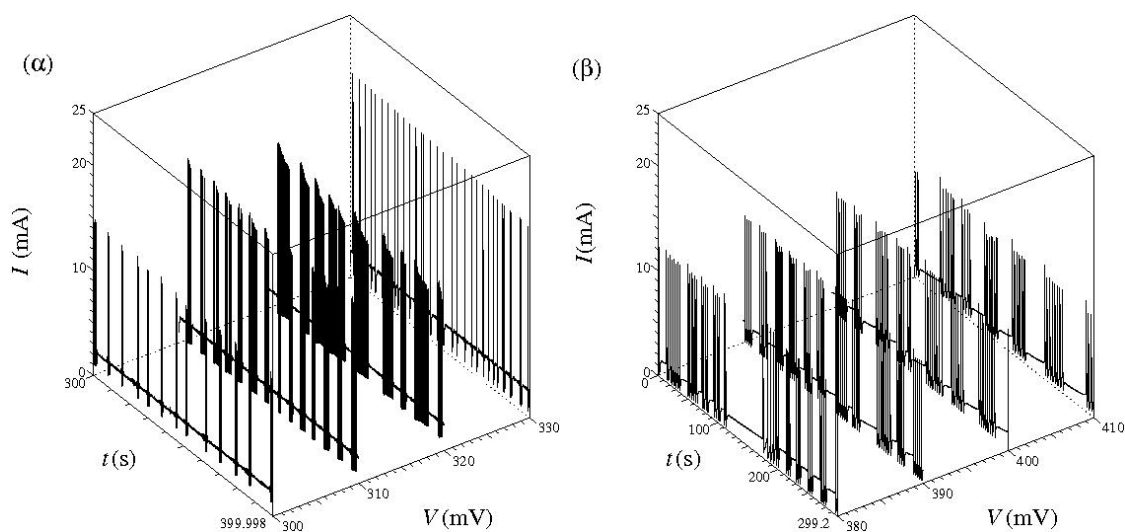
6.2 Αυτόνομες θυσανοειδείς ταλαντώσεις

Έχει δειχθεί στο παρελθόν ότι η προσθήκη αλογόνων στο ηλεκτροχημικό σύστημα Fe / 0.75 M H₂SO₄ έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της περιοδικής συμπεριφοράς και την εμφάνιση νέων δυναμικών φαινομένων όπως απεριοδικές θυσανοειδείς και χαοτικές ταλαντώσεις του ρεύματος υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες [18, 19, 20]. Οι μεταβολές αυτές έχουν παρατηρηθεί για μικρές συγκεντρώσεις αλογόνων της τάξης των mM. Για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν αρχικά οι τιμές των συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου και βρωμίου για τις οποίες προκύπτουν τα σταθερότερα και επαναλήψιμα, συγκριτικά, πειραματικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν ήταν 10, 15 και 20 mM ιόντων χλωρίου ή βρωμίου. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της χρονοαμπερομετρίας υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες.

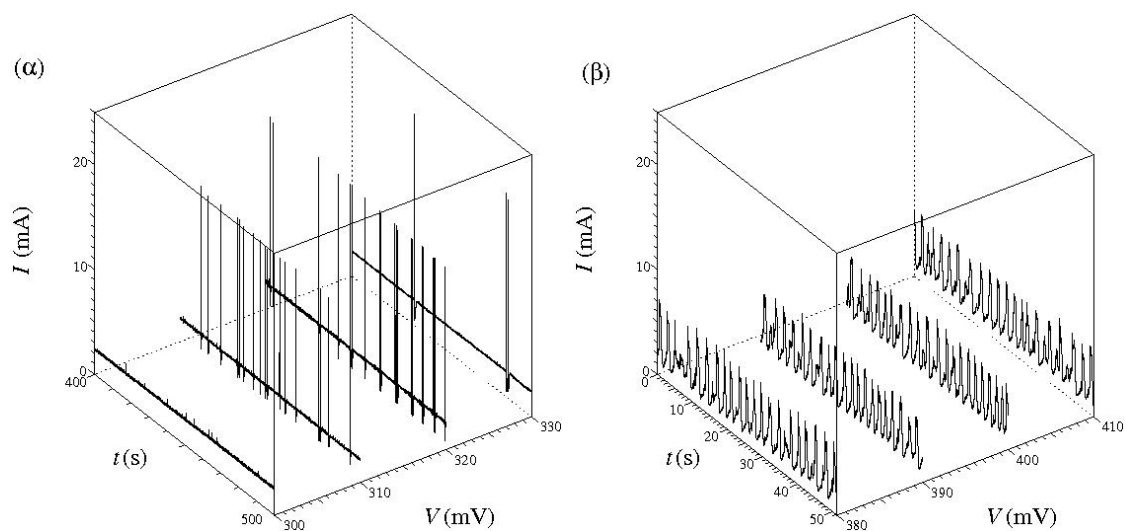


Σχήμα 6.4: Χρονοσειρές του ρεύματος για (α) $V = 300, 310, 320$ και 330 mV και (β) για $V = 380, 390, 400$ και 410 mV. $C_{\text{Cl}^-} = 10$ mM.

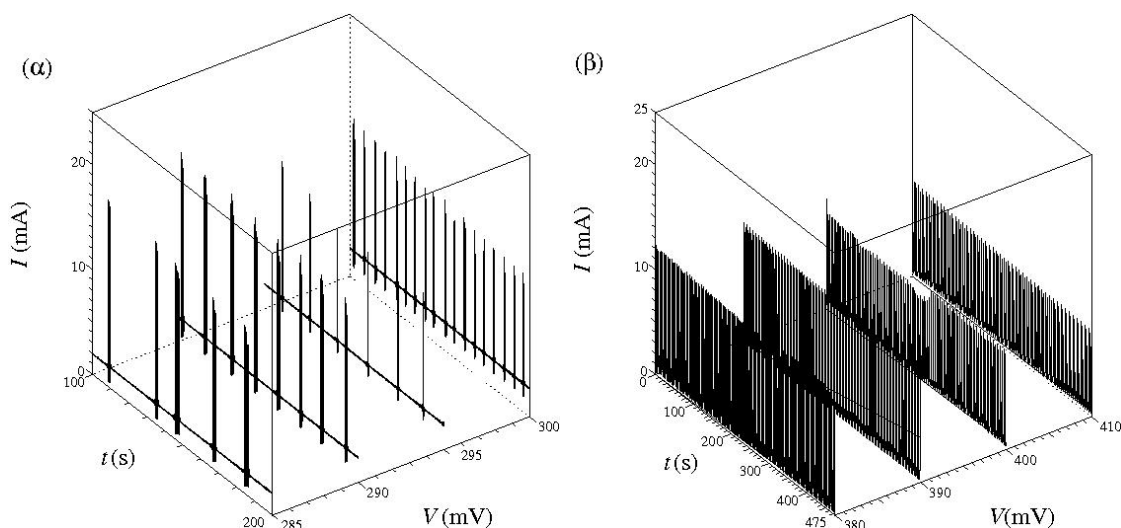
Αντιπροσωπευτικές ταλαντώσεις για συγκέντρωση χλωριόντων $C_{\text{Cl}^-} = 10$ mM παρουσιάζονται στο Σχ.6.4. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, για χαμηλές τιμές δυναμικού V η μορφή των ταλαντώσεων μεταβάλλεται και το σύστημα εμφανίζει απериοδικότητα. Αύξηση του V έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θυσανοειδών ταλαντώσεων σε σχετικά υψηλές τιμές. Η εξάρτηση της μορφής των ταλαντώσεων από το V για $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM παρουσιάζεται στο Σχ.6.5. Στην περίπτωση αυτή οι ταλαντώσεις είναι θυσανοειδούς τύπου για υψηλές και χαμηλές τιμές του V , ενώ είναι απериοδικές για όλες τις ενδιάμεσες τιμές. Τέλος στο Σχ.6.6 παρουσιάζεται η εξάρτηση των ταλαντώσεων από το V όταν $C_{\text{Cl}^-} = 20$ mM. Για χαμηλές τιμές δυναμικού εμφανίζονται απериοδικές ταλαντώσεις ενώ καθώς το δυναμικό αυξάνει η ένταση των ταλαντώσεων υποδιπλασιάζεται και μεταβάλλεται δραστικά η μορφή τους.



Σχήμα 6.5: Χρονοσειρές του ρεύματος για (α) $V = 300, 310, 320$ και 330 mV και (β) για $V = 380, 390, 400$ και 410 mV. $C_{Cl^-} = 15$ mM.



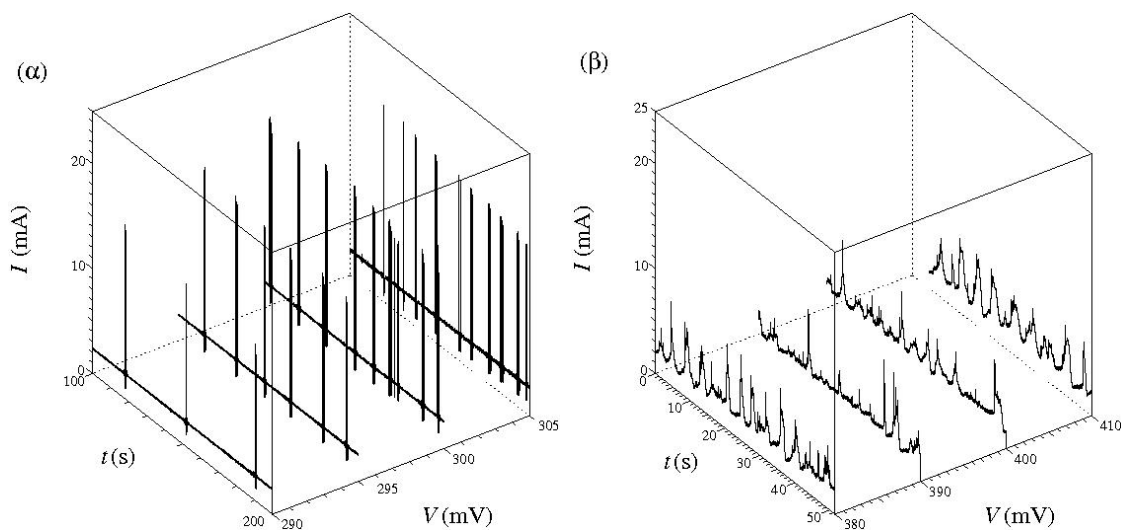
Σχήμα 6.6: Χρονοσειρές του ρεύματος για (α) $V = 300, 310, 320$ και 330 mV και (β) για $V = 380, 390, 400$ και 410 mV. $C_{Cl^-} = 20$ mM.



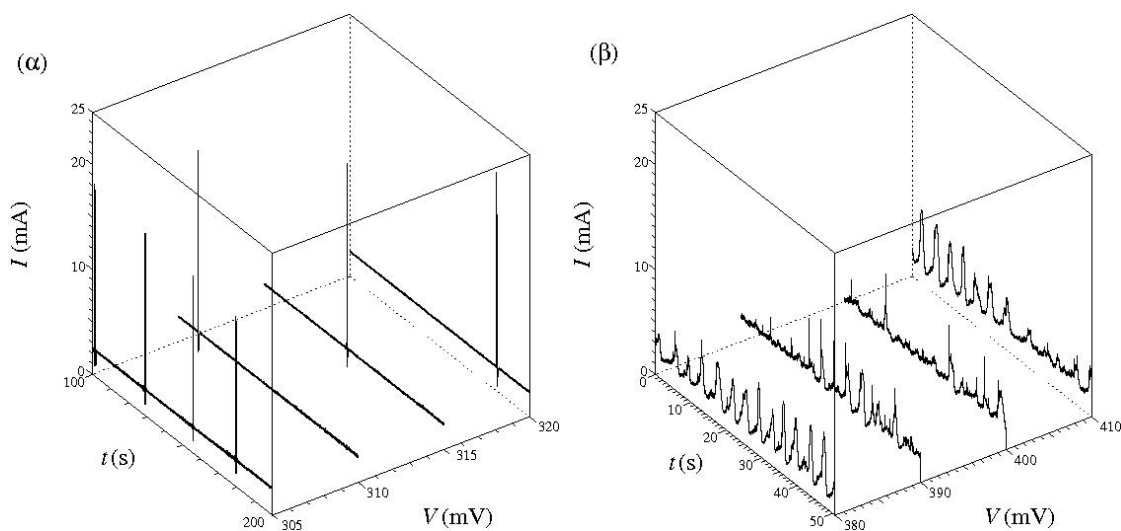
Σχήμα 6.7: Χρονοσειρές του ρεύματος για (α) $V = 285, 290, 300$ και 305 mV και (β) για $V = 380, 390, 400$ και 410 mV. $C_{\text{Br}^-} = 10$ mM.

Αντιπροσωπευτικές ταλαντώσεις για συγκέντρωση βρωμιόντων $C_{\text{Br}^-} = 10$ mM παρουσιάζονται στο Σχ.6.7. Στην περίπτωση αυτή οι ταλαντώσεις είναι θυσανοειδούς τύπου για υψηλές και χαμηλές τιμές του V , ενώ είναι απεριοδικές για όλες τις ενδιάμεσες τιμές. Η εξάρτηση της μορφής των ταλαντώσεων από το V για $C_{\text{Br}^-} = 15$ mM παρουσιάζεται στο Σχ.6.8. Για χαμηλές τιμές δυναμικού εμφανίζονται απεριοδικές ταλαντώσεις ενώ καθώς το δυναμικό αυξάνει η ένταση των ταλαντώσεων υποδιπλασιάζεται και μεταβάλλεται δραστικά η μορφή τους. Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρούνται για $C_{\text{Br}^-} = 20$ mM (βλ. Σχ.6.9).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι φανερό ότι οι πιο σταθερές μορφές θυσανοειδών ταλαντώσεων στην περίπτωση των διαλυμάτων που περιέχουν χλωριόντα παρατηρούνται για $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM, ενώ στην περίπτωση των βρωμιόντων, σταθερές θυσανοειδείς ταλαντώσεις παρατηρούνται



Σχήμα 6.8: Χρονοσειρές του ρεύματος για (α) $V = 290, 295, 300$ και 305 mV και (β) για $V = 380, 390, 400$ και 410 mV. $C_{\text{Br}^-} = 15$ mM.



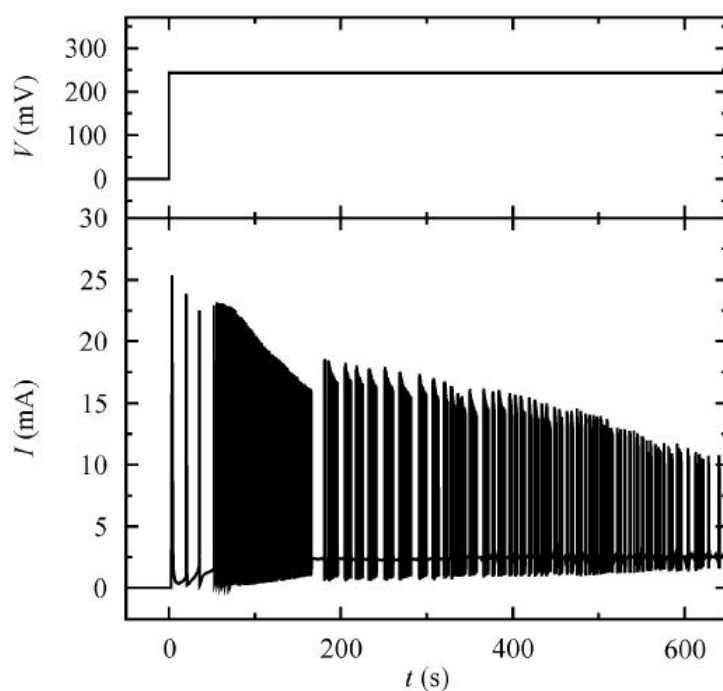
Σχήμα 6.9: Χρονοσειρές του ρεύματος για (α) $V = 305, 310, 315$ και 320 mV και (β) για $V = 380, 390, 400$ και 410 mV. $C_{\text{Br}^-} = 20$ mM.

για $C_{\text{Br}^-} = 10 \text{ mM}$. Όλα τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια αφορούν αυτές τις δύο συγκεντρώσεις αλογόνων.

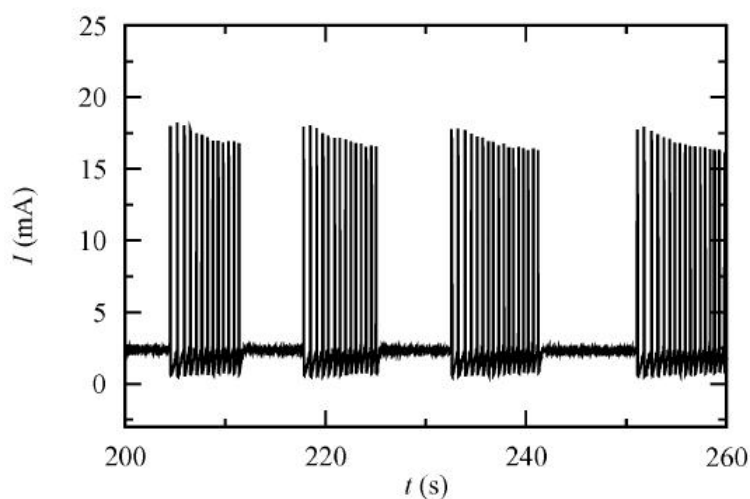
6.2.1 Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου

Στην προκειμένη περίπτωση, ξεκινώντας από μια λεία ηλεκτροδιακή επιφάνεια, απαλλαγμένη από οξείδια ή αποθέσεις αλάτων, επιβάλλεται στο σύστημα μια σταθερή τιμή δυναμικού και καταγράφεται το ρεύμα ως προς το χρόνο. Μια αντιπροσωπευτική χρονοσειρά του ρεύματος καθώς και το πρόγραμμα του επιβαλλόμενου δυναμικού παρουσιάζεται στο Σχ.6.10 για συγκέντρωση $C_{\text{Cl}^-} = 15 \text{ mM}$. Κατά την έναρξη του πειράματος το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος και κατά τη χρονική στιγμή $t = 0$ επιβάλλεται ένα βήμα δυναμικού $V = 275 \text{ mV}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχ.6.11, των οποίων η ένταση και η μορφή μεταβάλλονται σταδιακά με το χρόνο ως ότου εν τέλει το ρεύμα να φτάσει στη στατική κατάσταση των 2.8 mA περίπου. Η χρονική διάρκεια αυτού του τύπου θυσανοειδών ταλαντώσεων ποικίλει και κυμαίνεται από 600 έως 1500 s περίπου, ανάλογα με την τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού. Πιο συγκεκριμένα ανοδικότερες τιμές επιβαλλόμενου δυναμικού αυξάνουν τη χρονική διάρκεια του φαινομένου [53].

Ο τύπος αυτός θυσανοειδών ταλαντώσεων είναι στην πραγματικότητα μια μη περιοδική μετάβαση του συστήματος σε μια στατική κατάσταση. Τόσο το χρονικό διάστημα μεταξύ των ταλαντώσεων όσο και μεταξύ των θυσάνων εξαρτώνται από την τιμή του δυναμικού V και μεταβάλλονται



Σχήμα 6.10: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή στο σύστημα ενός βήματος δυναμικού $V = 275$ mV. $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM.



Σχήμα 6.11: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος για $t = 200 - 260$ s, $V = 275$ mV και $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM.

κατά τη διάρκεια της μετάβασης αυτής. Επομένως μια ποσοτική κατηγοριοποίηση του φαινομένου θα πρέπει να βασίζεται κυρίως στον υπολογισμό του ρυθμού ταλαντώσεων από τις καταγεγραμμένες χρονοσειρές [53, 54, 55].

Έτσι λοιπόν, γίνεται κατ' αρχήν η υπόθεση ότι μια χρονοσειρά μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακολουθία από συναρτήσεις δέλτα. Στην περίπτωση αυτή, η συνάρτηση απόκρισης, δηλαδή το ηλεκτρικό ρεύμα $I(t)$ μπορεί να εκφραστεί ως εξής

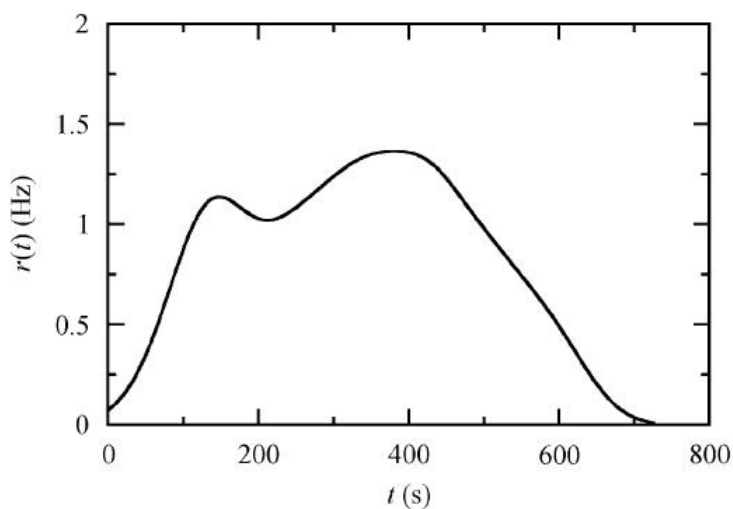
$$I(t) = \sum_{i=1}^n \delta(t - t_i) \quad (6.1)$$

όπου t_i είναι η χρονική στιγμή που λαμβάνει χώρα μια ταλάντωση και n είναι ο συνολικός αριθμός των ταλαντώσεων κατά τη χρονική διάρκεια T της χρονοσειράς. Η μεταβολή του $I(t)$ σε συνάρτηση με το χρόνο μπορεί να υπολογιστεί μέσω του ρυθμού ταλαντώσεων (firing rate), $r(t)$, ο οποίος ορίζεται ως ο μέσος αριθμός των ταλαντώσεων, υπολογισμένος σε διαφορετικές πειραματικές δοκιμές που εμφανίζεται μεταξύ των χρονικών στιγμών t και $t + \Delta t$, διαιρεμένος με τη διάρκεια Δt του χρονικού αυτού διαστήματος [53, 54, 55]. Πιο αναλυτικά το $r(t)$ δίνεται από τη σχέση:

$$r(t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \langle I(\tau) \rangle d\tau \quad (6.2)$$

όπου $\langle I(\tau) \rangle$ είναι ο μέσος όρος διαφόρων πειραματικών δοκιμών.

Στην προκειμένη περίπτωση οι ρυθμοί ταλαντώσεων εξάγονται από μια κάθε φορά πειραματική δοκιμή χρησιμοποιώντας την ακόλουθη διαδικασία: για κάθε πειραματική δοκιμή θεωρείται ένα "χρονικό παράθυρο" $w(t - t_i)$ διάρκειας Δt . Το χρονικό αυτό παράθυρο σείρεται κατά μήκος της



Σχήμα 6.12: Ρυθμός ταλαντώσεων για $V = 320\text{mV}$, $C_{Cl^-} = 15\text{mM}$ και $\Delta t = 40\text{s}$.

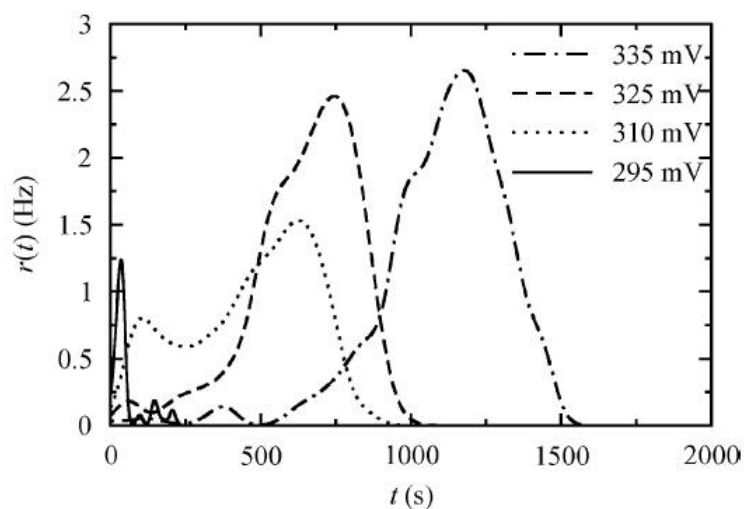
χρονοσειράς και μετράται ο αριθμός αριθμός των ταλαντώσεων μέσα σε αυτό σε κάθε χρονική στιγμή t . Έτσι, στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός ταλαντώσεων μπορεί να εκφραστεί ως εξής [53]:

$$r(t) = \sum_{i=1}^n w(t - t_i) \quad (6.3)$$

Για παράδειγμα στο Σχ.6.12 δίνεται το διάγραμμα του ρυθμού ταλαντώσεων ως προς το χρόνο για $V = 320\text{mV}$ και $C_{Cl^-} = 15\text{mM}$. Για τον υπολογισμό αυτό όπως και για όλους τους υπολοίπους χρησιμοποιήθηκε ένα "χρονικό παράθυρο" γκαουσιανού τύπου της μορφής [53]:

$$w(t - t_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta t} \exp\left(-\frac{(t - t_i)^2}{2\Delta t^2}\right) \quad (6.4)$$

Από το γράφημα του Σχ.6.12 μπορεί να παρατηρηθεί ότι το χρονικό διάστημα ακριβώς πριν το πρώτα 200s χαρακτηρίζεται από υψηλό ρυθμό ταλαντώσεων. Ομοίως υψηλός ρυθμός παρατηρείται στη χρονική περιο-



Σχήμα 6.13: Ρυθμοί ταλαντώσεων για διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού V . $C_{\text{Cl}^-} = 15\text{mM}$ και $\Delta t = 40\text{s}$.

χή ανάμεσα στα 300 και τα 500s, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός μειώνεται σταδιακά. Συγκρίνοντας το Σχ.6.12 με το Σχ.6.10, γίνεται εμφανές ότι το $r(t)$ περιγράφει επιτυχώς την ενεργότητα του συστήματος κατά τη μη περιοδική μετάβασή του στη στατική κατάσταση [53].

Στο Σχ.6.13 παρουσιάζονται οι ρυθμοί ταλαντώσεων για $C_{\text{Cl}^-} = 15\text{mM}$ και διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού V . Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι η διάρκεια της ταλαντούμενης συμπεριφοράς μειώνεται για ελαττούμενες τιμές του δυναμικού V . Επιπλέον για χαμηλές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού παρατηρείται αξιοσημείωτη ενεργότητα του συστήματος κατά την αρχή της πειραματικής δοκιμής. Καθώς το V αυξάνεται, η αρχική ενεργότητα συνοδεύεται από μια επιπλέον περιοχή υψηλών ρυθμών ταλάντωσης. Για υψηλές τιμές V το σύστημα γίνεται ιδιαίτερα ενεργό λίγο πριν φτάσει στη στατική κατάσταση [53].

Προκειμένου να χαρακτηριστεί η απόκριση του συστήματος ως προς το επιβαλλόμενο δυναμικό εισάγεται η έννοια του μέσου ρυθμού ταλαντώσεων ο οποίος δίνεται από τη σχέση [53, 54, 55]:

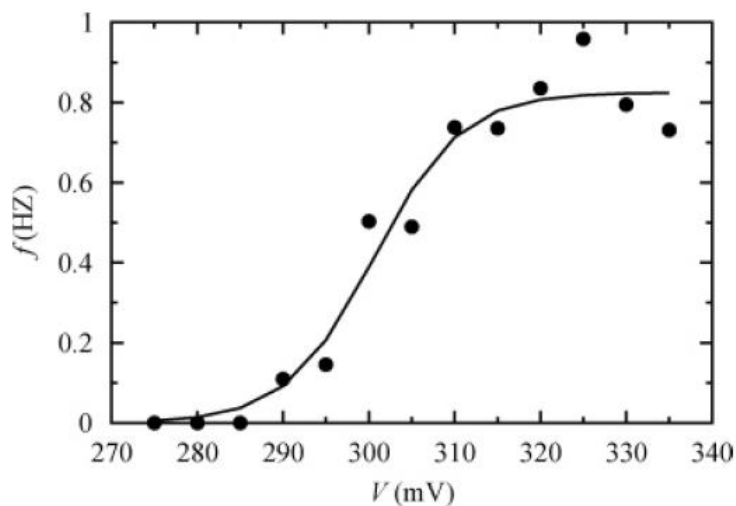
$$\langle r \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T r(t) dt \quad (6.5)$$

Ο μέσος ρυθμός ταλαντώσεων $\langle r \rangle$ είναι συνάρτηση των παραμέτρων και της εξωτερικής επίδρασης. Έτσι λοιπόν όταν ο μέσος ρυθμός ταλαντώσεων εκφράζεται ως συνάρτηση του εξωτερικού ερεθίσματος, s , αποτελεί τη λεγόμενη καμπύλη συντονισμού του συστήματος, $f(s)$. Στην προκειμένη περίπτωση του ποτενσιοστατικού πειράματος, εξωτερικό ερέθισμα είναι το επιβαλλόμενο δυναμικό V και η καμπύλη συντονισμού είναι η $\langle r \rangle = f(V)$. Στο Σχ.6.14, γίνεται προσαρμογή των σημείων που προκύπτουν πειραματικά από τη συνάρτηση [53, 54, 55]:

$$f(V) = \frac{r_{\max}}{1 + \exp[\alpha(V_{1/2} - V)]} \quad (6.6)$$

όπου r_{\max} είναι ο μέγιστος ρυθμός ταλαντώσεων, $V_{1/2}$ είναι το δυναμικό που αντιστοιχεί στο μέσο της μετάβασης στη μέγιστη τιμή r_{\max} , ενώ η παράμετρος α καθορίζει την κλίση του ενδιάμεσου τμήματος της καμπύλης συντονισμού. Στο σχήμα αυτό παρατηρείται ότι για $V < 280\text{mV}$ το σύστημα είναι ανενεργό. Όταν το δυναμικό ξεπεράσει αυτή την κρίσιμη τιμή εμφανίζονται θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος. Ο ρυθμός ταλαντώσεων αυξάνει έως ότου φτάσει σε μια οριακή τιμή $r_{\max} \simeq 0.8\text{Hz}$.

Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους θυσάνους που παρατηρούνται πειραματικά απεικονίζονται στο Σχ. 6.15 για $V = 325\text{mV}$ και $C_{\text{Cl}^-} = 15\text{mM}$. Η κύρια ιδιότητα που εμφανίζουν είναι (α) η ύπαρξη ταλαντώσεων



Σχήμα 6.14: Καμπύλη συντονισμού του συστήματος για $C_{Cl^-} = 15\text{mM}$

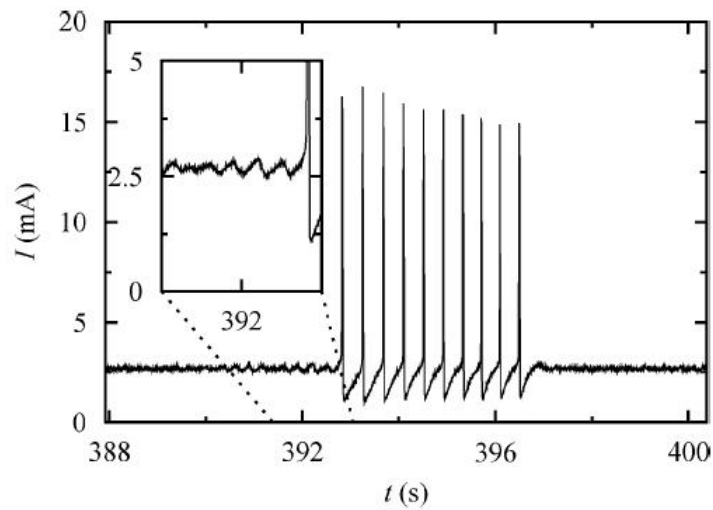
μικρής έντασης ακριβώς πριν την έναρξη του θυσάνου. Επιπρόσθετα κάθε ταλάντωση συνοδεύεται από (β) μια μείωση της τιμής του ρεύματος κάτω από το επίπεδο της στατικής κατάστασης στα 1.8 mA , ενώ (γ) η περίοδος των ταλαντώσεων εντός του θυσάνου παραμένει σχεδόν σταθερή. Όσον αφορά (δ) την ένταση των ταλαντώσεων, αυτή αρχικά αυξάνει και στη συνέχεια ελαττώνεται μέσα στο θύσανο. Τα χαρακτηριστικά αυτά υποδηκνύουν ότι ο τύπος των θυσανοειδών ταλαντώσεων είναι ελλειπτικός [4, 39, 53, 56]. Όντως, λαμβάνοντας υπόψιν το διάγραμμα διακλαδώσεων του γρήγορου υποσυστήματος στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου, το οποίο εικονίζεται στο Σχ.6.16, μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής: Η στατική κατάσταση, ακριβώς πριν τη διακλάδωση Hopf είναι ευσταθής εστία, η οποία είναι ευαίσθητη στον εξωτερικό θόρυβο, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ταλαντώσεων μικρής έντασης παρουσία αυτού. Επιπλέον η ενεργή κατάσταση (οριακός

κύκλος) περιβάλλει τη στατική ισορροπία, γεγονός που εξηγεί την μείωση του ρεύματος κάτω από το επίπεδο της ισορροπίας σε κάθε τάλαντωση. Η δυναμική συμπεριφορά ενός δυναμικού συστήματος κοντά στη διακλάδωση Hopf, όπως είναι το γρήγορο υποσύστημα στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου, περιγράφεται από το σύστημα των εξισώσεων:

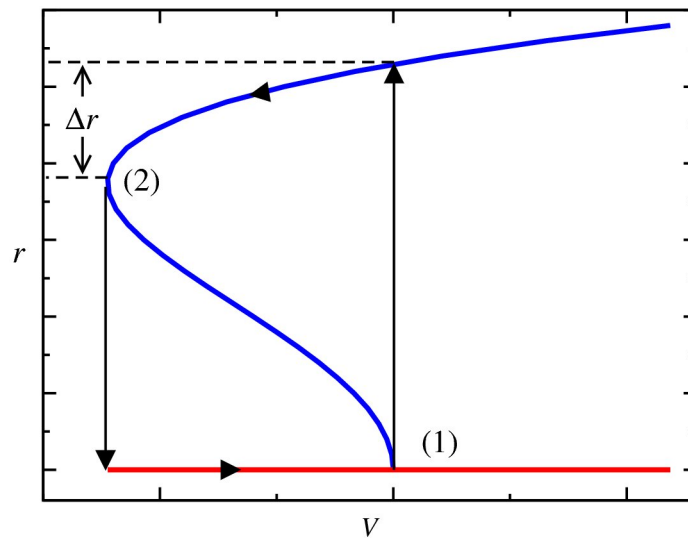
$$\begin{aligned} \dot{r} &= \mu r + \alpha r^3 + \alpha_1 r^5 \\ \dot{\theta} &= \omega + br^2 + b_1 r^4 \end{aligned} \quad (6.7)$$

Το παραπάνω σύστημα είναι η διαταραγμένη με όρους ανώτερης τάξης κανονική μορφή της διακλάδωσης Hopf, η οποία αναλύθηκε διεξοδικά στο κεφάλαιο 3. Η ποσότητα $\dot{\theta}$, εκφράζει τη στιγμιαία συχνότητα των ταλαντώσεων, η οποία εξαρτάται, όπως φαίνεται από τη δεύτερη εξίσωση του συστήματος από την ένταση των ταλαντώσεων. Όπως μπορεί όμως να παρατηρήσει κανείς στο Σχ.6.16, η ένταση των ταλαντώσεων, r μεταβάλλεται κατά Δr το οποίο είναι σχετικά μικρό, με αποτέλεσμα η μεταβολή της συχνότητας να είναι αντίστοιχα μικρή. Τέλος όσον αφορά την ένταση των ταλαντώσεων αυτή αυξάνει καθώς το αργό υποσύστημα αυξάνει τη παράμετρο διακλάδωσης V μετά τη διακλάδωση Hopf, ενώ σε μετέπειτα χρόνους, καθώς η παράμετρος διακλάδωσης μειώνεται, μειώνεται και η ένταση των ταλαντώσεων κατά Δr , ως ότου το σύστημα φτάσει στην διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου και τερματιστεί η ταλαντούμενη συμπεριφορά [53].

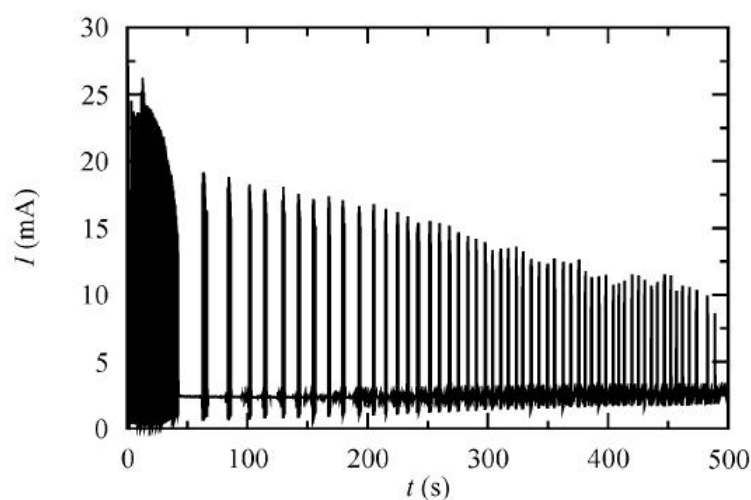
Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ίδιου τύπου παρατηρούνται και παρουσία ιόντων βρωμίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Όπως μπορεί να παρατη-



Σχήμα 6.15: Ένας θύσανος για $V = 325$ mV και $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM.



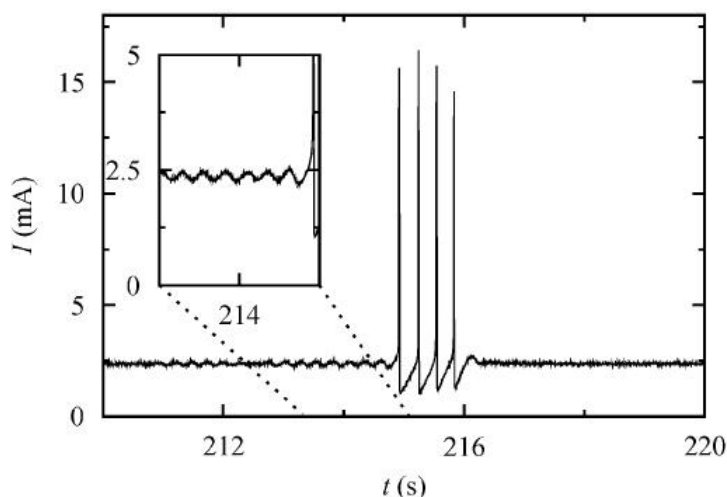
Σχήμα 6.16: Διάγραμμα διακλαδώσεων του γρήγορου υποσυστήματος στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου. Όπου r η ακτίνα του οριακού κύκλου και Δr η μεταβολή της έντασης. (1) Υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf, (2) διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου



Σχήμα 6.17: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις για $V = 290 \text{ mV}$ και $C_{\text{Br}^-} = 10 \text{ mM}$.

ρηθεί στο Σχ.6.17 όπου καταγράφεται ένα ποτενσιοστατικό πείραμα για $V = 290 \text{ mV}$ και $C_{\text{Br}^-} = 10 \text{ mM}$, το σύστημα τείνει αργά προς μια στατική κατάσταση. Η αρχική περιοχή υψηλής ενεργότητας του συστήματος ακολουθείται από θυσανοειδείς ταλαντώσεις συνεχώς ελαττούμενης έντασης. Όπως και στην περίπτωση των χλωριόντων, η διάρκεια του φαινομένου εξαρτάται από το εξωτερικά επιβαλλόμενο δυναμικό. Γενικά, όμοια φαινόμενα λαμβάνουν χώρα παρουσία και των δύο ειδών ιόντων, παρόλο που αυτά είναι περισσότερο εμφανή στην περίπτωση των χλωριόντων [53].

Στο Σχ.6.18 μπορούν να παρατηρηθούν οι χαρακτηριστικές ιδιότητες ενός θυσάνου στην περίπτωση των ιόντων βρωμίου. Όμοίως με την περίπτωση των χλωριόντων, και στην προκειμένη περίπτωση, μικρής έντασης ταλαντώσεις λαμβάνουν χώρα ακριβώς πριν την έναρξη του θυσάνου, όπως επίσης και η χαρακτηριστική αύξηση και μετέπειτα μείωση της έντασης των



Σχήμα 6.18: Ένας θύσανος για $V = 290$ mV και $C_{Br^-} = 10$ mM.

ταλαντώσεων εντός του θυσάνου. Για τους ίδιους λόγους λοιπόν όπως και στην περίπτωση των χλωριόντων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι εμφανιζόμενες θυσανοειδείς ταλαντώσεις είναι ελλειπτικού τύπου [4, 39, 53, 56].

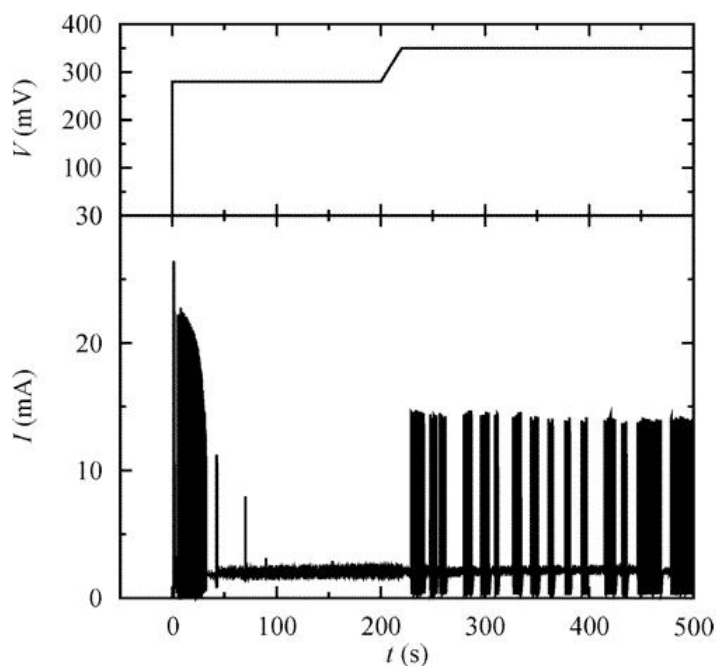
6.2.2 Θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου

Στην προκειμένη περίπτωση ένα λείο ηλεκτρόδιο σιδήρου εμβαπτίζεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και επιβάλλεται στο σύστημα ένα βήμα δυναμικού όπως αυτό που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Το ρεύμα αρχίζει να ταλαντώνεται υπό μορφήν θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου και εν τέλει το σύστημα καταλήγει σε στατική κατάσταση. Στην κατάσταση αυτή η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι καλυμμένη από ένα ανομοιογενές φιλμ οξειδίου του σιδήρου, εξαιτίας της τοπικής διάβρωσης η οποία οφείλεται στη δράση των αλογόνων [18, 19, 20]. Στη συνέχεια το εξωτερικά επιβαλλόμενο δυναμικό αυξάνεται σταδιακά με αποτέλεσμα

οι ταλαντώσεις να αναγεννώνται, ενώ μετά από μια κρίσιμη τιμή δυναμικού, θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος κάνουν την εμφάνισή τους [53].

Τα χαρακτηριστικά αυτού του τύπου θυσανοειδών ταλαντώσεων είναι τα ακόλουθα: (α) η διάρκεια του φαινομένου είναι μεγάλη (πάνω από 1800 s), (β) για χαμηλές τιμές του V εντός του παραθύρου των ταλαντώσεων, το ρεύμα ταλαντώνεται περιοδικά, (γ) για υψηλές τιμές του V το ρεύμα εμφανίζει περιοδικές θυσανοειδείς ταλαντώσεις, (δ) η περίοδος των θυσάνων αυξάνει καθώς αυξάνεται το V , (ε) η περίοδος των ταλαντώσεων αυξάνει καθώς αυξάνεται το V και (ε) ο αριθμός των ταλαντώσεων ανα θύσανο παραμένει σχεδόν σταθερός [53].

Ένα παράδειγμα του προγράμματος δυναμικού που εφαρμόζεται στην περίπτωση αυτή παρουσιάζεται στο Σχ.6.19. Επιβάλλεται λοιπόν ένα βήμα δυναμικού από την κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος στο δυναμικό V_1 και το σύστημα αφήνεται στο δυναμικό αυτό έως ότου φτάσει σε στατική κατάσταση. Στη συνέχεια το δυναμικό αυξάνεται σταδιακά προς μια ανοδικότερη τιμή V_2 . Προφανώς κατά την επιβολή του πρώτου βήματος δυναμικού στα 280 mV, εμφανίζονται θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου οι οποίες σταδιακά μειώνονται σε ένταση και το σύστημα φτάνει σε στατική κατάσταση 2.8 mA περίπου. Στο σημείο αυτό σχηματίζεται ένα ημι - παθητικό στρώμα στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Όντας στην κατάσταση αυτή το σύστημα, αυξάνεται σταδιακά το επιβαλλόμενο δυναμικό προς ανοδικότερες τιμές έως ότου φτάσει στα 380 mV όπου παραμένει σταθερό. Στο δυναμικό αυτό εμφανίζονται θυσανοειδείς ταλαντώσεις οι

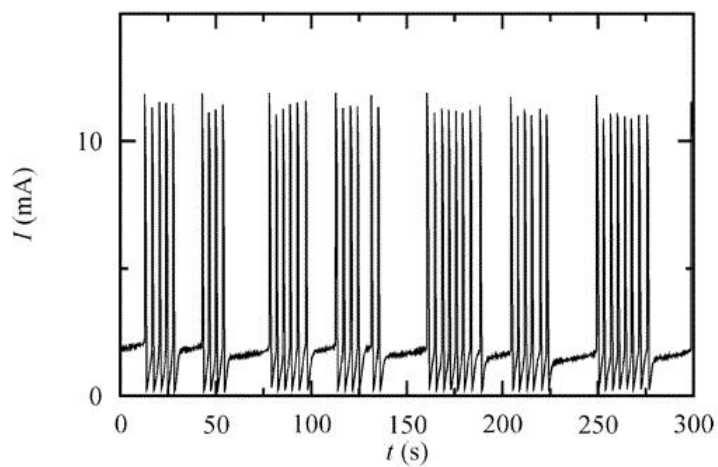


Σχήμα 6.19: Απόκριση του ρεύματος κατά την επιβολή στο σύστημα ενός διπλού βήματος δυναμικού $V_1 = 280$ mV και $V_2 = 380$ mV. $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM

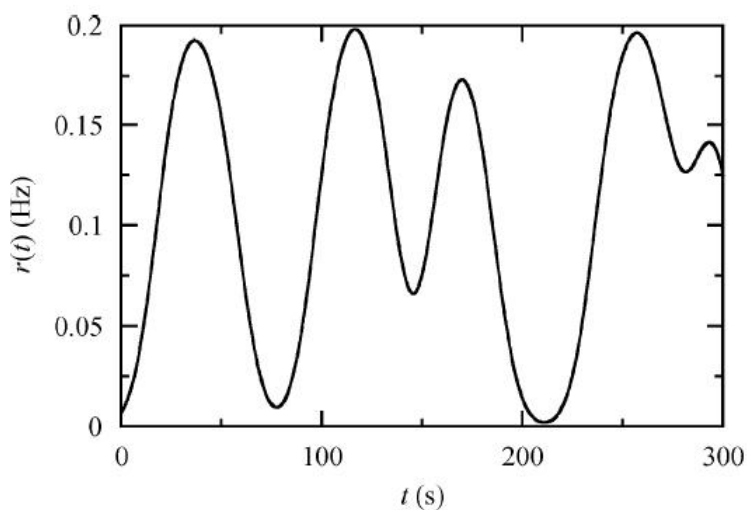
οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή περιοδικότητα, σχεδόν σταθερή ένταση και μακρά διάρκεια. Μια αντιπροσωπευτική χρονοσειρά απεικονίζεται στο Σχ.6.20 για $V = 380$ mV [53].

Ο ρυθμός ταλαντώσεων για αυτού του είδους τις θυσανοειδείς ταλαντώσεις απεικονίζεται στο Σχ. 6.21, για $\Delta t = 10$ s. Στο σχήμα αυτό μπορεί να παρατηρηθεί μια ξεκάθαρη θυσανοειδής δραστηριότητα του συστήματος, αφού διαστήματα υψηλής ενεργότητας διακόπτονται από διαστήματα ηρεμίας [53].

Η διαφορά αυτού του είδους θυσανοειδών ταλαντώσεων από τις θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου οι οποίες εξετάστηκαν στην

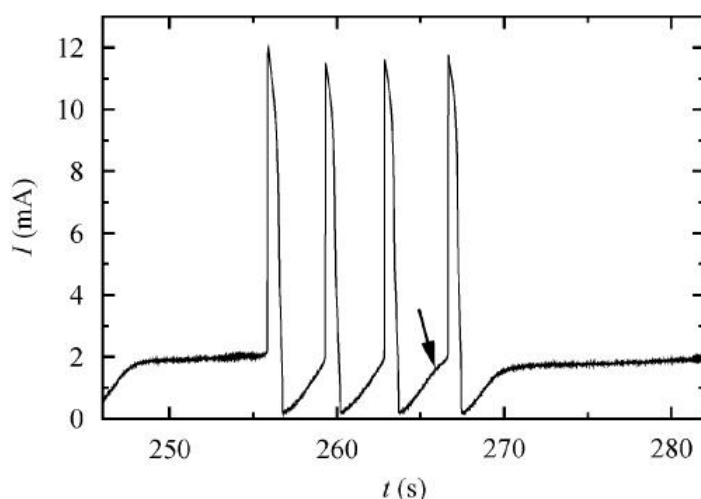


Σχήμα 6.20: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος για $t = 0 - 300$ s, $V = 380$ mV και $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM.



Σχήμα 6.21: Ρυθμός ταλαντώσεων για, $V = 430$ mV, $C_{\text{Cl}^-} = 15$ mM και $\Delta t = 10$ s.

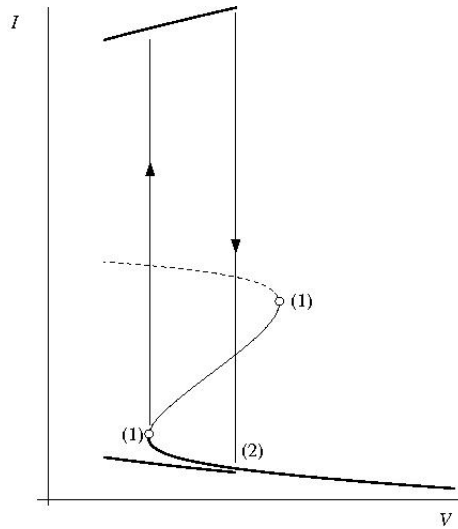
προηγούμενη παράγραφο δεν περιορίζεται μόνο στην περιοδικότητα του σήματος αλλά και στα χαρακτηριστικά των θυσάνων. Στο Σχ.6.22 απεικονίζεται ένας θύσανος για $V = 390 \text{ mV}$ και $C_{\text{Cl}^-} = 15 \text{ mM}$. Πριν την έναρξη του θυσάνου (α) δεν παρατηρούνται ταλαντώσεις μικρής έντασης όπως στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου. Επιπλέον (β) η πρώτη ταλάντωση εντός του θυσάνου είναι αυτή με τη μεγαλύτερη ένταση και ακολουθείται από μια σειρά μικρότερων ταλαντώσεων. (γ) Η περίοδος μεταξύ των ταλαντώσεων μέσα στο θύσανο αυξάνει, ενώ (δ) και το σχήμα των τελευταίων ταλαντώσεων μεταβάλλεται ελαφρά σχηματίζοντας ένα μικρό “γόνατο” όπως δείχνει και το βέλος στο Σχ.6.22. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά υποδηλώνουν ότι οι καταγεγραμμένες θυσανοειδείς ταλαντώσεις είναι τετραγωνικού τύπου [4, 39, 53, 56]. Όντως αν ληφθεί υπ’ όψιν το διάγραμμα διακλαδώσεων του γρήγορου υποσυστήματος στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου, το οποίο εικονίζεται στο Σχ.6.23, μπορούν να εξαχθούν οι ακόλουθες παρατηρήσεις: Η στατική κατάσταση, στην οποία το σύστημα βρίσκεται αφού λάβει χώρα η ομοκλινής διακλάδωση, είναι ευσταθής κόμβος η οποία δεν είναι καθόλου ευαίσθητη στην παρουσία θορύβου, σε αντίθεση με την ευσταθή εστία, με αποτέλεσμα την απουσία ταλαντώσεων μικρής έντασης πριν την έναρξη του θυσάνου. Το μεγάλο μέγεθος της πρώτης ταλάντωσης μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι τροχίες του συστήματος, καθώς αυτό μεταβαίνει από την κατάσταση της ηρεμίας στις ταλαντώσεις δεν έλκονται απευθείας πάνω στο οριακό κύκλο, αλλά είναι δυνατό να κάνουν μια ή δύο περιστροφές σε κάποια



Σχήμα 6.22: Ένας θύσανος για $V = 390 \text{ mV}$ και $C_{\text{Cl}^-} = 15 \text{ mM}$. Το βέλος υποδεικνύει το σχηματισμό του “γονάτου” ακριβώς πριν την τελευταία ταλάντωση.

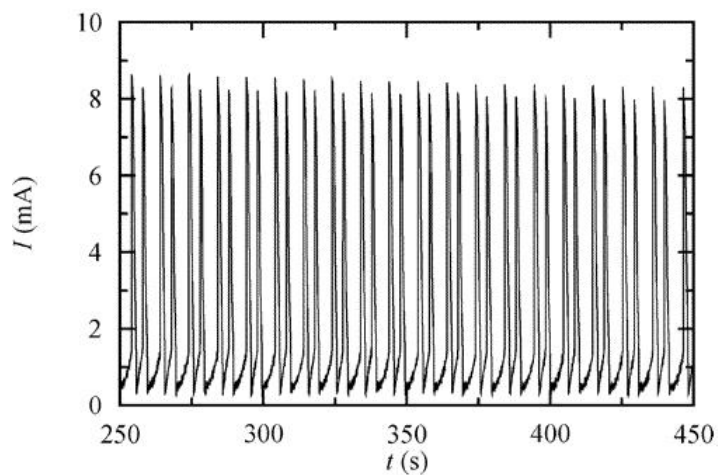
απόσταση γύρω του πριν πλησιάσουν αρκετά κοντά του. Όσον αφορά την αύξηση της περιόδου κατά τη διάρκεια του θυσάνου και το ιδιόμορφο σχήμα των τελευταίων ταλαντώσεων, τα φαινόμενα αυτά οφείλονται στο ότι το σύστημα πλησιάζει αρκετά κοντά στην ομοκλινή διακλάδωση. Έτσι λοιπόν οι τροχιές επιβραδύνονται και μάλιστα στα σημεία που φτάνουν στην κοντινότερη απόσταση από αυτήν, αποκτούν την ελάχιστη ταχύτητά τους, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του “γονάτου” στις ταλαντώσεις [53].

Θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου λαμβάνουν χώρα και υπό την παρουσία ιόντων βρωμίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχ.6.24, για $V = 410 \text{ mV}$ και $C_{\text{Br}^-} = 1 \text{ mM}$, εμφανίζονται θύσανοι οι οποίοι όμως αποτελούνται από δύο μόνο ταλαντώσεις εκ των οποίων η πρώτη είναι μεγαλύτερης έντασης, ενώ πριν

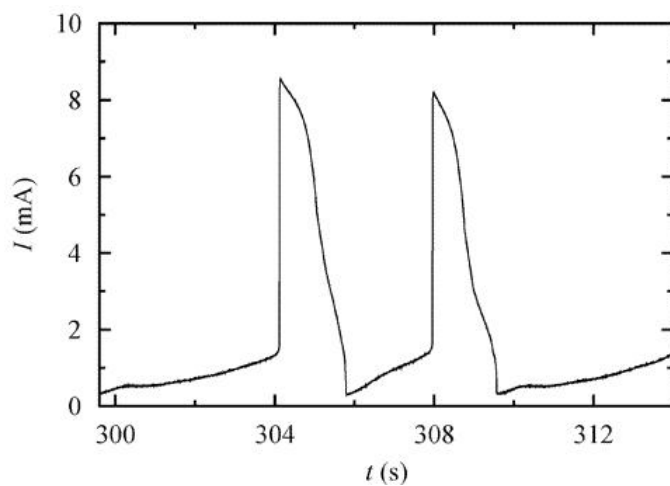


Σχήμα 6.23: Διάγραμμα διακλαδώσεων του γρήγορου υποσυστήματος στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων τετραγωνικού τύπου. (1) Διακλάδωση σάγματος κόμβου, (2) ομοκλινής διακλάδωση

την έναρξη των θυσάνων δεν παρατηρούνται ταλαντώσεις μικρής έντασης, όπως φαίνεται στο Σχ.6.25. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνευτεί, αν η διακλάδωση σάγματος κόμβου (η αριστερή στο Σχ.6.23) και η ομοκλινής διακλάδωση λαμβάνουν χώρα για αρκετά κοντινές τιμές παραμέτρων διακλάδωσης. Μια δεύτερη πιθανή εξήγηση, η οποία όμως δεν αποκλείει το να συμβαίνει ταυτόχρονα και η πρώτη, είναι ότι το αργό υποσύστημα, στην περίπτωση αυτή, να μεταβάλει την παράμετρο διακλάδωσης αρκετά γρήγορα, ώστε να λαμβάνουν χώρα δύο μόνο ταλαντώσεις του ρεύματος [53].



Σχήμα 6.24: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος για $t = 250 - 450$ s, $V = 410$ mV και $C_{\text{Br}^-} = 10$ mM.



Σχήμα 6.25: Ένας θύσανος για $V = 410$ mV και $C_{\text{Br}^-} = 10$ mM.

6.3 Επίδραση των αλογόνων κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και τη συζήτηση που πραγματοποιήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο για το σύστημα Fe / 0.75 M H₂SO₄ προκύπτει ότι η παρουσία μικρής ποσότητας αλογόνων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει από δυναμικής πλευράς ως αποτέλεσμα την προσθήκη στο σύστημα μιας επιπλέον αργής μεταβλητής. Η μεταβλητή αυτή διαδραματίζει ουσιαστικά τον ίδιο ρόλο που είχαν στο προηγούμενο κεφάλαιο οι αργοί διαδοχικοί τριγωνικοί παλμοί δυναμικού στην απόκριση του συστήματος Fe / 0.75 M H₂SO₄. Έτσι λοιπόν μπορεί να θεωρηθεί ότι το εξεταζόμενο δυναμικό σύστημα που προκύπτει κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ παρουσία αλογόνων αποτελείται από δύο υποσυστήματα:

- Ένα γρήγορο υποσύστημα που προκύπτει κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ. Το υποσύστημα αυτό είναι υπεύθυνο για την ύπαρξη των ταλαντώσεων.
- Ένα αργό υποσύστημα που προκύπτει εξαιτίας της προσθήκης των ιόντων αλογόνου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το υποσύστημα αυτό είναι υπεύθυνο για την ύπαρξη των θυσάνων στην απόκριση του ρεύματος υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας μηχανισμός που προέκυψε με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα και ο οποίος εξηγεί ποιοτικά τόσο τη δράση

των αλογόνων όσο και την ύπαρξη των θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες στο εξεταζόμενο σύστημα.

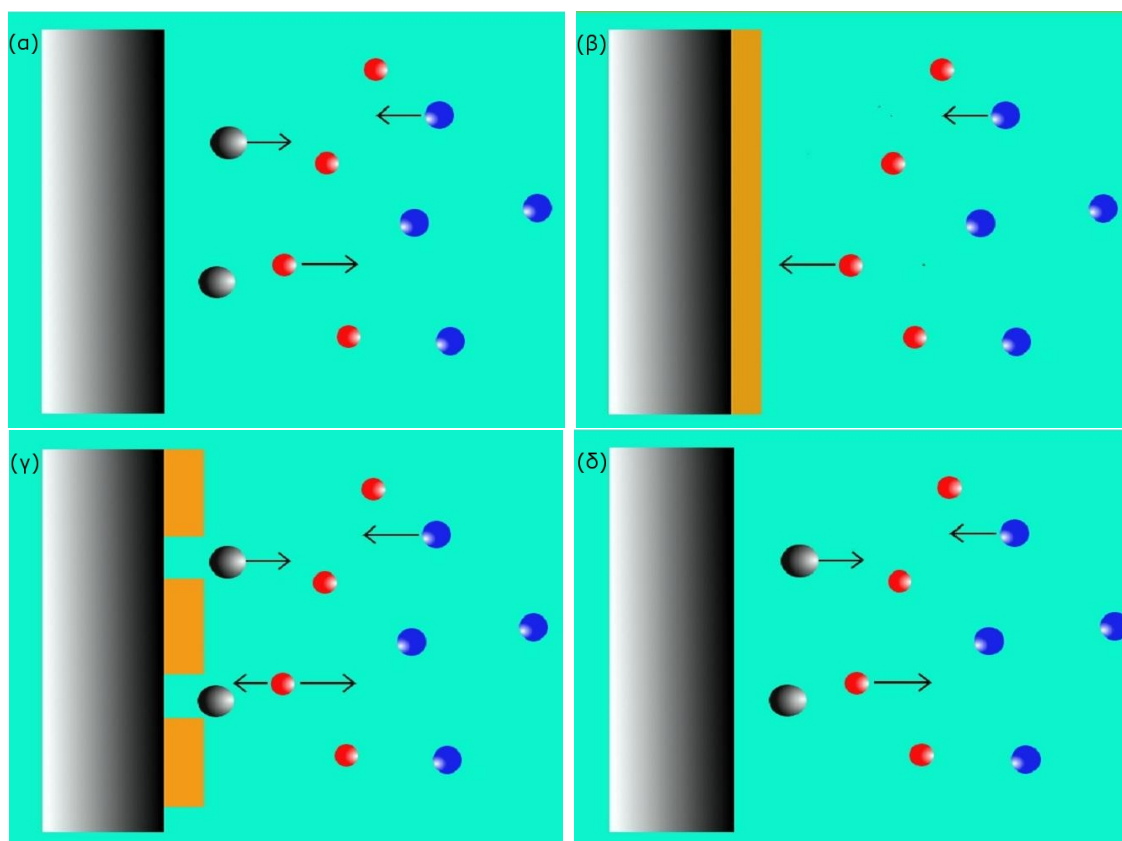
Έτσι λοιπόν ξεκινώντας από μια ελεύθερη επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού πραγματοποιείται ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου στο διάλυμα. Παράλληλα με τη δράση αυτή ιόντα υδρογόνου μεταναστεύουν μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, ενώ ιόντα αλογόνου μετακινούνται λόγω διάχυσης και ηλεκτρομεταφοράς προς αυτήν με αργότερο ρυθμό συγκριτικά με την κίνηση των ιόντων υδρογόνου, όπως φαίνεται και από το Σχ.6.26α. Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι στην διεπιφάνεια μετάλλου διαλύματος το pH να αυξάνει. Σε μια κρίσιμη τιμή του pH πραγματοποιείται σχηματισμός οξειδίου του μετάλλου πάνω στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα αυτή να μεταβαίνει στην παθητική κατάσταση. Ταυτόχρονα στο οξείδιο προσροφόνται ιόντα αλογόνου τα οποία τοπικά το διαλύουν, ενώ λόγω της προσρόφησης αυτής μειώνεται ελαφρά και η συγκεντρωσή τους χωρίς όμως να μηδενίζεται διότι εξακολουθούν να διαχέονται ιόντα από το κύριο μέρος του διαλύματος, όπως παρατηρείται στο Σχ.6.26β. Η τοπική όμως αυτή διάβρωση εξαιτίας της προσρόφησης των αλογόνων δεν είναι ικανή να δημιουργήσει ανοιχτούς πόρους εντός του οξειδίου προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια (λόγω του ότι η συγκεντρωση των αλογόνων τοπικά είναι ακόμα μικρή) και έτσι αυτή παραμένει εντελώς παθητικοποιημένη [29]. Έτσι τα ιόντα υδρογόνου προλαβαίνουν να επιστρέψουν λόγω διάχυσης στο ηλεκτρόδιο, να μειώσουν τοπικά το pH και να επαναφέρουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια στην ενεργή κατάσταση. Με τον τρόπο αυτό ολοκληρώνεται μια ταλάντωση σε

ένα θύσανο [53].

Κατά τη διάρκεια ενός θυσάνου η συγκέντρωση των αλογόνων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου διαλύματος αυξάνει όλο και περισσότερο. Αυτό συμβαίνει διότι παρόλο που τα ιόντα αλογόνου προσροφούνται στο οξειδίο και μειώνεται προς στιγμή ο αριθμός τους, η διάχυσή τους από το κύριο μέρος του διαλύματος συνεχίζεται διαρκώς, ενώ και κατά διάλυση του φίλμ οξειδίου, όσα είχαν προσροφηθεί σε αυτό, απελευθερώνονται πλήρως στη διεπιφάνεια. Έτσι κάποια στιγμή, μετά από ένα ορισμένο αριθμό ταλαντώσεων, η συγκέντρωση των αλογόνων φτάνει σε μια κρίσιμη τιμή με αποτέλεσμα κατά την προσρόφησή τους να είναι ικανά να δημιουργήσουν πόρους προς την επιφάνεια του μετάλλου όταν αυτό παθητικοποιηθεί. Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται στο Σχ.6.26γ. Μέσω των πόρων αυτών πραγματοποιείται ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου και έτσι στο σύστημα ρέει ένα μικρό ποσό ρεύματος. Το ρεύμα αυτό καθυστερεί την επάνοδο των υδρογονοκατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο να παραμένει στην κατάσταση ηρεμίας, όπως φαίνεται στο Σχ.6.26δ. Με τον τρόπο αυτό ολοκληρώνεται ένας θύσανος [53].

6.4 Θυσανοειδείς ταλαντώσεις σε νευροφυσιολογικά συστήματα

Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου λαμβάνουν χώρα σε διάφορα θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν τη λειτουργία νευροφυσιολογικών συστημάτων όπως στα μοντέλα του τύπου Hodgkin - Huxley τα



Σχήμα 6.26: Επίδραση των αλογόνων στην ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ. Γκρι σφαίρες: ιόντα σιδήρου, κόκκινες σφαίρες: υδρογνοκατιόντα, γαλάζιες σφαίρες: ιόντα αλογόνου, γκρι επιφάνεια: μέταλλο, πορτοκαλί επιφάνεια: οξείδιο

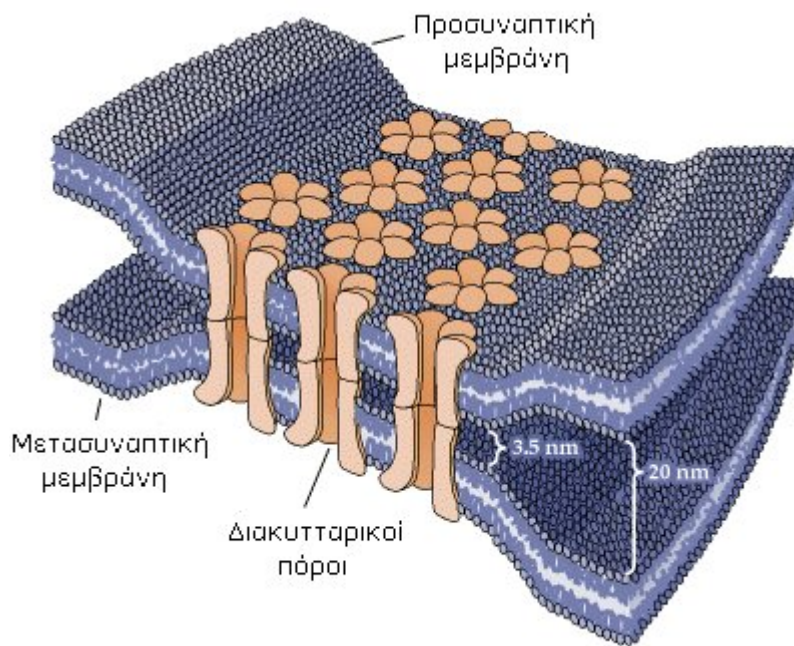
Κεφάλαιο 7

Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών

Μια σημαντική ομοιότητα ανάμεσα στα νευροφυσιολογικά συστήματα και στους μη γραμμικούς ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές είναι η ύπαρξη μιας διεπιφάνειας ή “μεμβράνης” η οποία είναι εκλεκτικά περατή σε συγκεκριμένα χημικά είδη, ιόντα ή ηλεκτρικά φορτία γενικότερα. Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών συστημάτων, ολόκληρη η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια (για ομογενή ηλεκτροδιακή επιφάνεια) μπορεί να θεωρηθεί ως ένα κανάλι το οποίο είναι περατό σε ένα ή περισσότερα χημικά είδη τα οποία στην περίπτωση αυτή καλούνται ηλεκτροενεργά. Στα νευρικά κύτταρα η δίοδος των χημικών ειδών γίνεται μέσω ιοντικών καναλιών τα οποία βρίσκονται πάνω στην κυτταρική μεμβράνη. Καθένα από τα κανάλια αυτά είναι εκλεκτικά περατό σε ένα μόνο συγκεκριμένο χημικό είδος, με αποτέλεσμα πάνω σε μια κυτταρική μεμβράνη να υπάρχουν διαφόρων ειδών κανάλια όπως κανάλια νατρίου, κανάλια ασβεστίου κ.λ.π. Τα ιοντικά αυτά κανάλια παίζουν αποφασιστικό ρόλο στην επικοινωνία των νευρικών κυττάρων με το περιβάλλον του και η κατάσταση στην οποία βρίσκονται μια συγκεκριμένη

χρονική στιγμή (δηλαδή αν θα είναι ανοιχτά ή κλειστά, επιτρέποντας έτσι στο χημικό είδος στο οποίο είναι περατά να διέλθει από αυτά) εξαρτάται από το δυναμικό της κυτταρικής μεμβράνης [45, 57].

Μια ειδική κατηγορία των καναλιών αυτών διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στην επικοινωνία των νευρώνων μέσω των ηλεκτρικών συνάψεων. Μια ηλεκτρική σύναψη είναι ένας μηχανικός και ηλεκτρικά ενεργός σύνδεσμος μεταξύ δύο νευρικών κυττάρων ο οποίος σχηματίζεται σε ένα ιδιαίτερα στενό χώρο, που βρίσκεται ανάμεσα στο προσυναπτικό και το μετασυναπτικό νευρόνα. Παρόλο που οι ηλεκτρικές συνάψεις είναι αρκετά λιγότερες σε αριθμό σε σχέση με τις χημικές, βρίσκονται σε όλα τα νευροφυσιολογικά συστήματα, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου εγκεφάλου. Η δομή μιας ηλεκτρικής σύναψης απεικονίζεται σχηματικά στο Σχ.7.1. Οι μεμβράνες των δύο επικοινωνούντων νευρώνων έρχονται εξαιρετικά κοντά (σε απόσταση περίπου 3.5 nM) και είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με ένα ειδικό μηχανισμό, ο οποίος ονομάζεται ζεύξη κενού (gap junction). Οι ζεύξεις κενού περιέχουν ευθυγραμμισμένα ζεύγη καναλιών, τα οποία βρίσκονται στις μεμβράνες του προσυναπτικού και του μετασυναπτικού κυττάρου, έτσι ώστε κάθε ζεύγος να σχηματίζει έναν πόρο ανάμεσα στα δύο κύτταρα. Ο πόρος ενός καναλιού ζεύξης κενού είναι αρκετά μεγαλύτερος σε μέγεθος σε σχέση με τα ιοντικά κανάλια που περιγράφηκαν προηγουμένως. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα διάφορα χημικά είδη, τα οποία μπορούν να έχουν πολύ μεγάλα μοριακά βάρη, να έχουν τη δυνατότητα να διαχυθούν από το κυττόπλασμα του προσυναπτικού σε αυτό του μετασυναπτικού νευρόνα [45, 57].

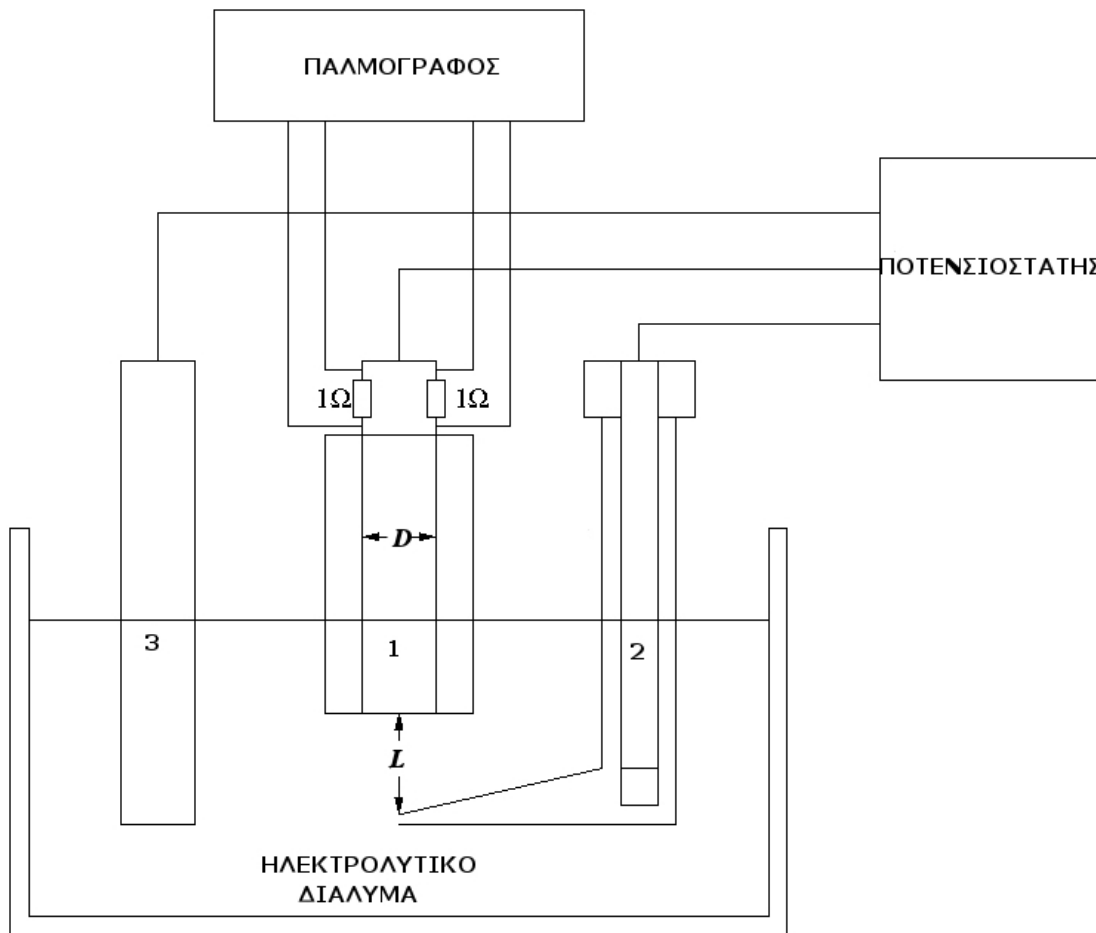


Σχήμα 7.1: Η δομή μιας ηλεκτρικής σύναψης

Έτσι λοιπόν οι ηλεκτρικές συνάψεις δρούν επιτρέποντας σε ιοντικά ρεύματα να ρέουν μέσω της ζεύξης κενού από τον ένα νευρόνα στον άλλο. Το ρεύμα αυτό δημιουργείται συνήθως λόγω της διαφοράς δυναμικού η οποία δημιουργείται τοπικά από ένα δυναμικό δράσης. Αυτός ο τύπος σύναψης έχει ορισμένες σημαντικές ιδιότητες. Μία από αυτές είναι ότι η μεταφορά ιόντων μεταξύ των δύο κυττάρων έχει δύο κατευθύνσεις σε αντίθεση με τη χημική σύζευξη, όπου η μεταφορά γίνεται μόνο προς μια κατεύθυνση, από το προσυναπτικό προς το μετασυναπτικό κύτταρο. Έτσι λοιπόν στην περίπτωση της ηλεκτρικής σύναψης μπορεί να ρέει και προς τις δύο κατευθύνσεις της ζεύξης κενού, ανάλογα με το ποιό κύτταρο του συζευγμένου ζεύγους δέχεται ένα δυναμικό δράσης. Το κύτταρο αυτό, στην προκειμένη περίπτωση, δρά ως προσυναπτικό. Μια άλλη σημαντική

ιδιότητα της ηλεκτρικής σύναψης είναι ότι η επικοινωνία είναι πάρα πολύ γρήγορη, λόγω του ότι η μεταφορά του ρεύματος μέσω της ζεύξης κενού λαμβάνει χώρα ακαριαία. Έτσι κατά επικοινωνία ανάμεσα σε δύο νευρικά κύτταρα μέσω αυτού του είδους τη σύναψη, απουσιάζουν φαινόμενα καθυστέρησης, τα οποία αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των χημικών συνάψεων [45, 57].

Στο κεφάλαιο αυτό προσομοιάζεται η ηλεκτρική σύναψη μεταξύ θυσανοειδών ταλαντωτών σε ένα νευροφυσιολογικό δίκτυο, μέσω ενός δικτύου ηλεκτρικά συζευγμένων ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών. Οι κυτταρικές μεμβράνες προσομοιάζονται από τις ηλεκτροχημικές διεπιφάνειες, ενώ η ροή του ρεύματος από τον ένα ταλαντωτή στον άλλο λαμβάνει χώρα μέσω του κοινού ηλεκτρολυτικού διαλύματος στο οποίο είναι βυθισμένες οι ηλεκτροδιακές επιφάνειες των δύο ταλαντωτών. Έτσι λοιπόν αύξηση του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας ενός εκ των δύο ταλαντωτών προκαλεί την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο διεπιφανειών και κατά συνέπεια τη ροή ρεύματος προς το δεύτερο ταλαντωτή, κατά όμοιο τρόπο με τα νευρικά κύτταρα. Στην προκειμένη περίπτωση το ηλεκτροχημικό δίκτυο που εξετάζεται πειραματικά, αποτελείται από ένα ζεύγος θυσανοειδών ταλαντωτών $\text{Fe} / 0.75 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4, \text{X}^-$ και εξετάζεται η επίδραση της έντασης καθώς και του τύπου της σύζευξης στην απόκριση του συζευγμένου συστήματος. Η ένταση της σύζευξης εξαρτάται από την απόσταση, D , των δύο ηλεκτροδίων σιδήρου τα οποία βρίσκονται σε παράλληλη διάταξη και κάθετα τοποθετημένα εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος σύμφωνα με τη πειραματική διάταξη που απει-



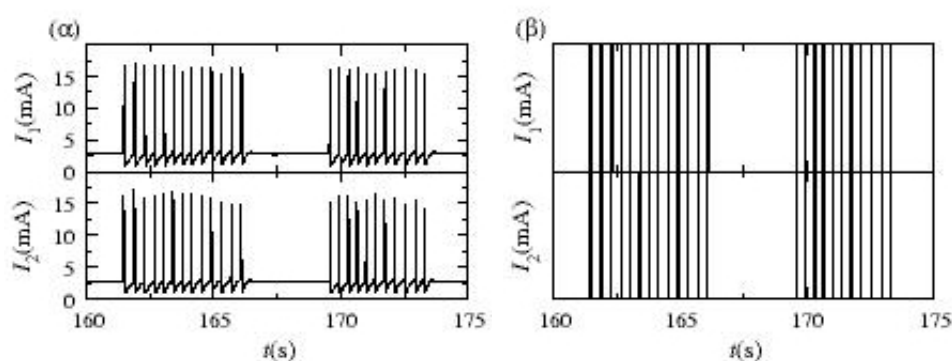
Σχήμα 7.2: Η χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη. 1. Ηλεκτρόδια εργασίας, 2. ηλεκτρόδιο αναφοράς εντός τριχοειδούς Luggin - Habber 3. αντίθετο ηλεκτρόδιο. D η απόσταση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια σιδήρου, που καθορίζει την ένταση της σύζευξης και L η απόσταση της άκρης του τριχοειδούς Luggin - Habber από το επίπεδο των ηλεκτροδίων σιδήρου, που καθορίζει τον τύπο της σύζευξης. Οι ηλεκτρικές αντιστάσεις του 1Ω χρησιμοποιούνται για την καταγραφή από το παλμογράφο των ρευμάτων που ρέουν στα δύο ηλεκτρόδια σιδήρου.

κονίζεται στο Σχ.7.2. Ο τύπος της σύζευξης έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από την απόσταση, L , του ηλεκτροδίου αναφοράς από το επίπεδο των δύο ηλεκτροδίων εργασίας [58]. Για την ακριβή έλεγχο της απόστασης αυτής χρησιμοποιείται, μαζί με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα τριχοειδές Luggin - Habber, του οποίου η άκρη τοποθετείται πάνω στη μεσοκάθετο της ευθείας που ορίζεται από τα κέντρα των δύο ηλεκτροδίων σιδήρου. Έτσι λοιπόν για μικρές αποστάσεις του άκρου του τριχοειδούς Luggin - Habber από το επίπεδο των ηλεκτροδίων σιδήρου, η σύζευξη είναι παρεμποδιστική και ο ένας ταλαντωτής παρεμποδίζει το δεύτερο από το να εμφανίσει ταλάντούμενη συμπεριφορά, ενώ καθώς αυξάνεται η απόσταση η σύζευξη, μετά από μια κρίσιμη τιμή, μετατρέπεται σε διεγερτική και ο ένας ταλαντωτής υποβοηθά τον άλλο στην εμφάνιση ταλαντώσεων. Το συζευγμένο σύστημα μελετάται ποτενσιοστατικά και στις δύο περιοχές δυναμικών, όπου σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 6, λαμβάνουν χώρα οι δύο διαφορετικοί τύποι θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος: στην καθοδικότερη περιοχή δυναμικών, όπου λαμβάνουν χώρα θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου και στην ανοδικότερη περιοχή δυναμικών, όπου λαμβάνουν χώρα θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια αφορούν τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που περιέχουν μόνο ιόντα χλωρίου σε συγκέντρωση 15 mM, καθώς ήταν αυτά που εμφάνιζαν το μεγαλύτερο μέγεθος θυσάνων, γεγονός που υποβοήθησε στην εξαγωγή των συμπερασμάτων.

7.1 Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου

Στην περίπτωση αυτή επιβάλλεται στο συζευγμένο σύστημα μια τιμή δυναμικού εντός της περιοχής που λαμβάνουν χώρα αυτόνομες θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου και καταγράφεται το ρεύμα που ρέει σε κάθε ηλεκτρόδιο σιδήρου.

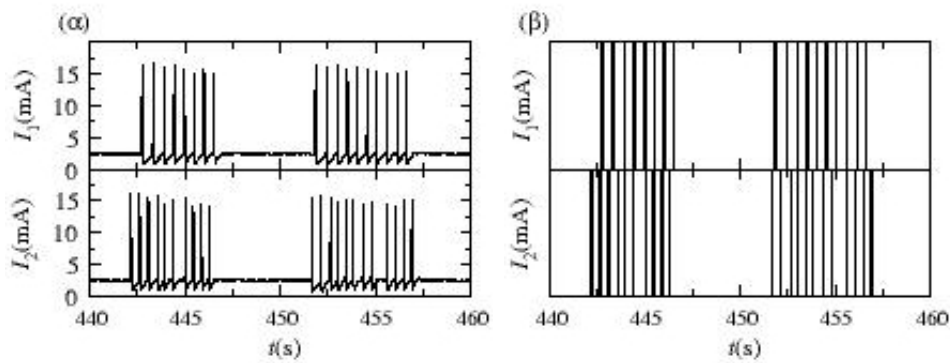
Κατά τη μελέτη της σύζευξης ανάμεσα σε θυσανοειδείς ταλαντωτές μπορούν να λαμβάνουν χώρα δύο καταστάσεις συγχρονισμού: συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις και συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους. Για την εύρεση καταστάσεων συγχρονισμού ανάμεσα στις ταλαντώσεις συγκρίνονται οι δυαδικές μορφές των χρονοσειρών του ρεύματος του κάθε ταλαντωτή. Στη δυαδική μορφή μιας χρονοσειράς κάθε ταλάντωση συμβολίζεται με μια μαύρη γραμμή, ενώ οι λευκές περιοχές συμβολίζουν τα διαστήματα ηρεμίας του συστήματος. Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων αυτών προκύπτει ότι για σταθερό D και για μεγάλες τιμές του L οι ταλαντώσεις εντός των θυσάνων είναι συγχρονισμένες εντός φάσης. Η σύζευξη στην περίπτωση αυτή είναι διεγερτική, καθώς όταν ο ένας ταλαντωτής εμφανίσει μια ταλάντωση του ρεύματος συμπαρασύρει και τον δεύτερο, με τον οποίο είναι συζευγμένος, ώστε να ταλαντωθεί και αυτός. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του τύπου της σύζευξης παρατηρείται στα Σχ.7.3α και β. Στο σχήμα β παρουσιάζεται η δυαδική μορφή της χρονοσειράς του σχήματος α. Καθώς μειώνεται η απόσταση L , μετά από μια κρίσιμη τιμή της απόστασης αυτής, ο συγχρονισμός εντός φάσης ανάμε-



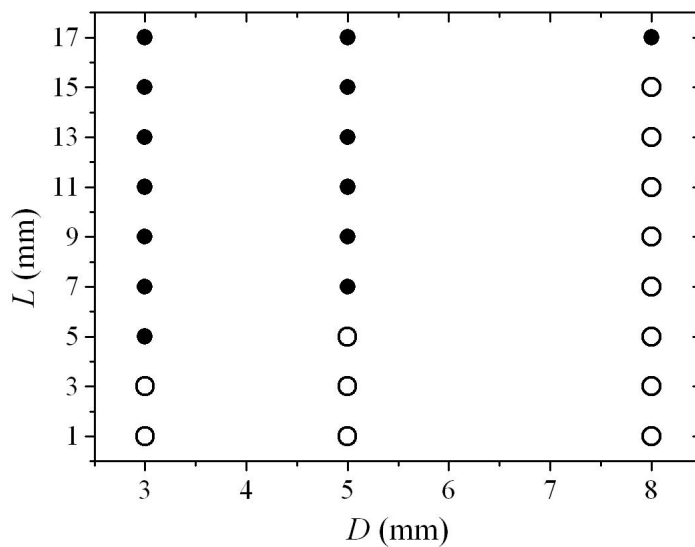
Σχήμα 7.3: (α) Διεγερτική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα Fe / 0.75 M H₂SO₄, 15 mM Cl⁻ υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3$ mm, $L = 7$ mm και $V = 340$ mV. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.

σα στις ταλαντώσεις παύει να υφίσταται, ενώ δεν φαίνεται να προκύπτει κάποια άλλη κατάσταση κλειδωμένης φάσης. Η σύζευξη στην περίπτωση αυτή είναι παρεμποδιστική, καθώς όταν ο ένας ταλαντωτής εμφανίσει μια ταλάντωση του ρεύματος παρεμποδίζει τον δεύτερο, με τον οποίο είναι συζευγμένος, ώστε να ταλαντωθεί και αυτός. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του τύπου της σύζευξης παρατηρείται στα Σχ.7.4α και β, όπου στο σχήμα β παρουσιάζεται η δυαδική μορφή της χρονοσειράς του σχήματος α. Στο Σχ.7.5 παρουσιάζονται οι τιμές της αποστάσεων L και D για τις οποίες η σύζευξη είναι είτε διεγερτική είτε παρεμποδιστική.

Για την εύρεση καταστάσεων συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσάνους χρησιμοποιείται, στην προκειμένη περίπτωση, η μέθοδος του μετάσχηματισμού Hilbert, η οποία αναλύθηκε εκτενώς στην παράγραφο 3.8 [41, 42]. Πιο συγκεκριμένα ακολουθεί η εξής μεθοδολογία:



Σχήμα 7.4: (α) Παρεμποδιστική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα Fe / 0.75 M H₂SO₄, 15 mM Cl⁻ υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3$ mm, $L = 7$ mm και $V = 280$ mV. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.



Σχήμα 7.5: Περιοχές τιμών των L και D , όπου η σύζευξη είναι είτε διεγερτική (μαύροι κύκλοι), είτε παρεμποδιστική (λευκοί κύκλοι).

- Υπολογίζεται, από τη χρονοσειρά του ρεύματος του κάθε θυσανοειδούς ταλαντωτή, ο ρυθμός ταλαντώσεων, $r_i(t)$. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται ένα σχετικά μικρό παράθυρο χρόνου (της τάξης του 1 s), με αποτέλεσμα κάθε θύσανος του ρεύματος να αντιστοιχεί σε μια ταλάντωση του $r_i(t)$.
- Με βάση τους δύο ρυθμούς ταλαντώσεων, $r_i(t)$, υπολογίζεται ο μετασχηματισμένος ρυθμός ταλαντώσεων κατά Hilbert, $\tilde{r}_i(t)$, με βάση τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.8, και κατόπιν βρίσκεται η διαφορά φάσης σύμφωνα με τον τύπο:

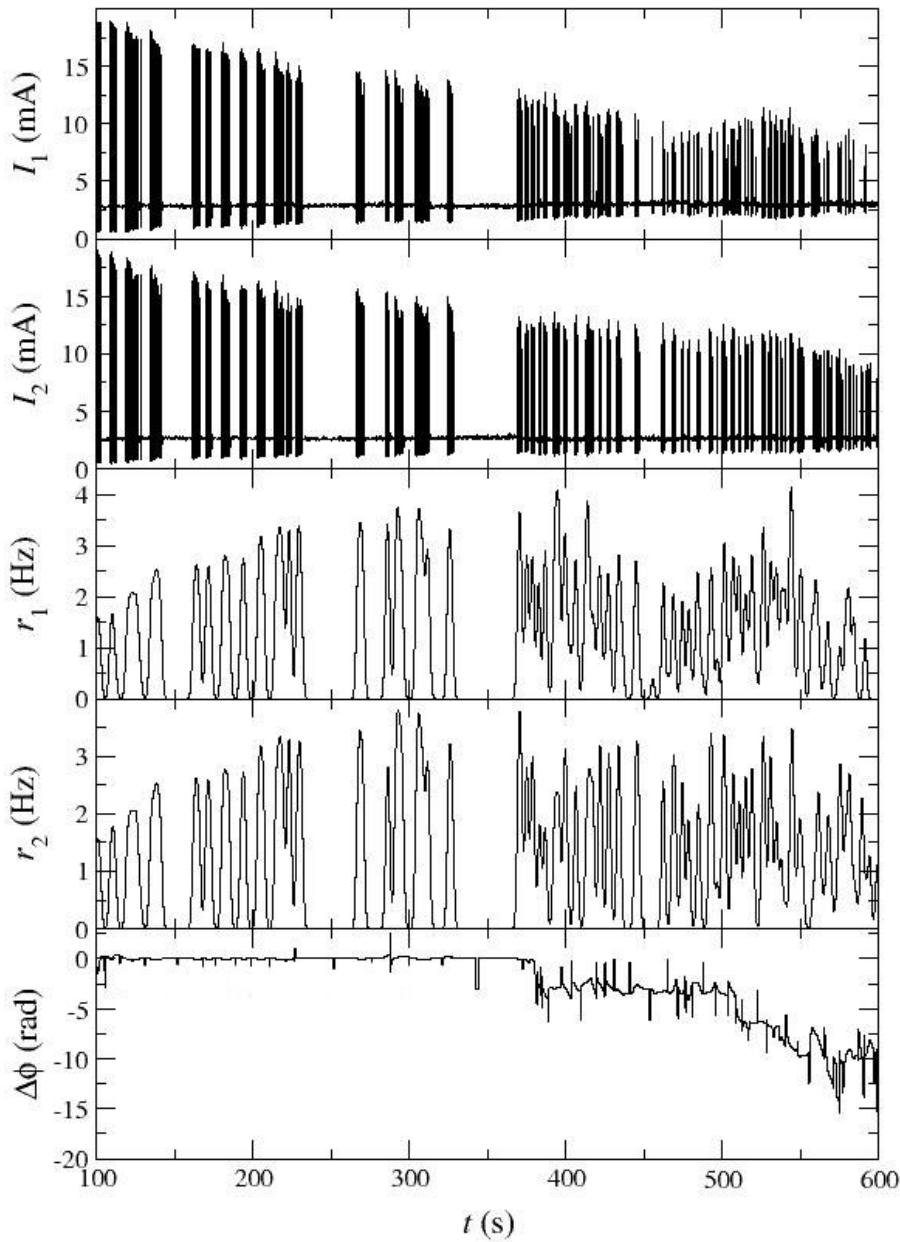
$$\phi_1(t) - \phi_2(t) = \arctan \frac{\tilde{R}_1(t)R_2(t) - R_1(t)\tilde{R}_2(t)}{R_1(t)R_2(t) - \tilde{R}_1(t)\tilde{R}_2(t)} \quad (7.1)$$

όπου $R_i(t) = r_i(t) - \langle r_i(t) \rangle$, $\langle r_i(t) \rangle$ η μέση τιμή του $r_i(t)$ και $\tilde{R}_i(t)$ ο μετασχηματισμός κατά Hilbert του $R_i(t)$.

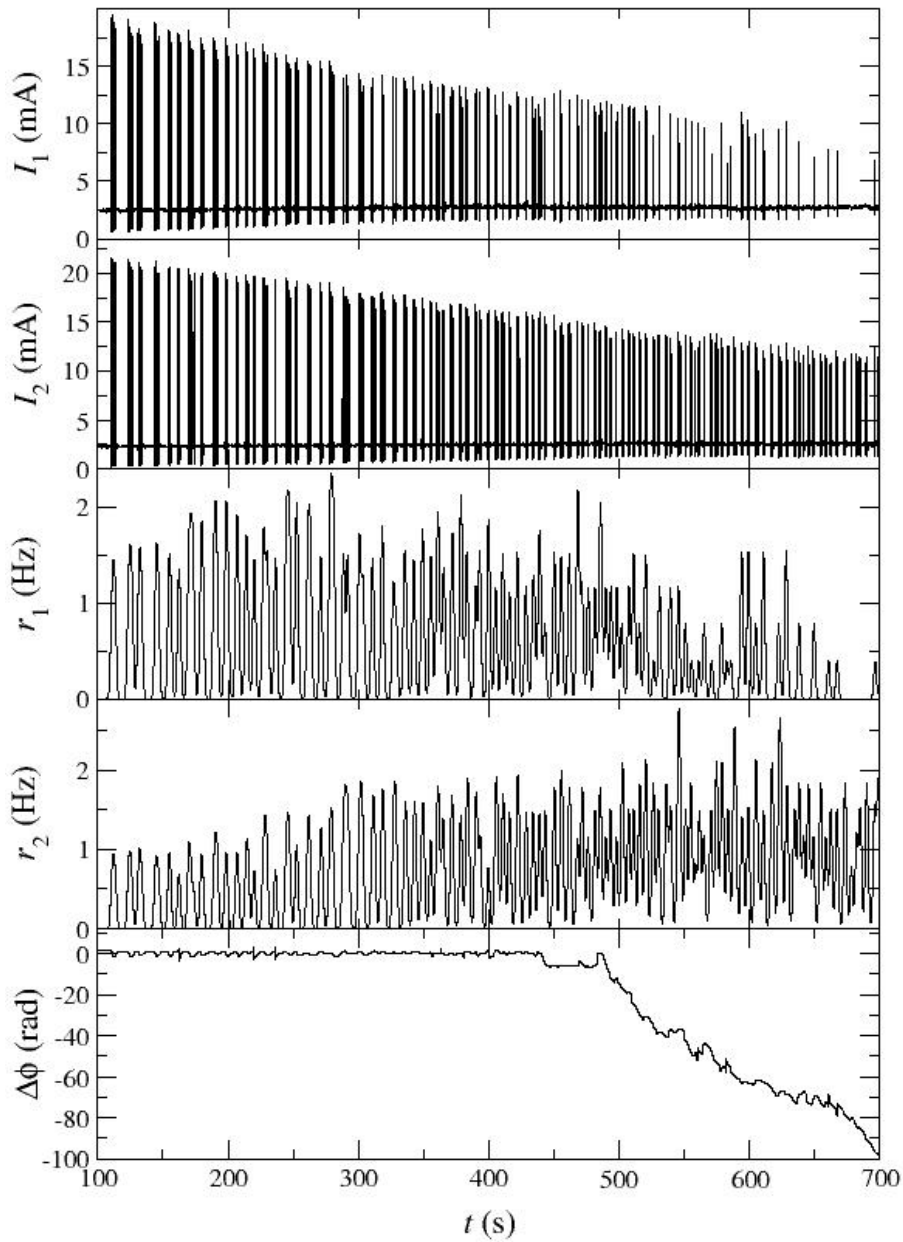
Χαρακτηριστικό παράδειγμα της μεθοδολογίας αυτής απεικονίζεται στα Σχ.7.6 και 7.7 για διεγερτική και παρεμποδιστική σύζευξη αντίστοιχα.

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους, λαμβάνει χώρα τόσο για διεγερτική όσο και παρεμποδιστική σύζευξη.

Προκειμένου να ερμηνευθούν τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιείται η μέθοδος της ‘άνατομής’ των θυσανοειδών ταλαντώσεων (dissection of bursting). Η μέθοδος αυτή συνίσταται στη μελέτη των ιδιοτήτων του γρήγορου υποσυστήματος για σταθερές τιμές της αργής μεταβλητής [35].



Σχήμα 7.6: Υπολογισμός των διαφορών φάσης ανάμεσα στους θυσάνους μέσω του μετασχηματισμού Hilbert, για διεγερτική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου. I_i και r_i η χρονοσειρά του ρεύματος και του ρυθμού ταλαντώσεων του κάθε ταλαντωτή, ενώ $\Delta\phi$ είναι η διαφορά φάσης ανάμεσα στους θυσάνους, $D = 3 \text{ mm}$, $L = 7 \text{ mm}$, $V = 340 \text{ mV}$ και $C_{\text{Cl}^-} = 15 \text{ mM}$. Το χρονικό παράθυρο για τον υπολογισμό των ρυθμών ταλαντώσεων είναι $\Delta t = 1 \text{ s}$.

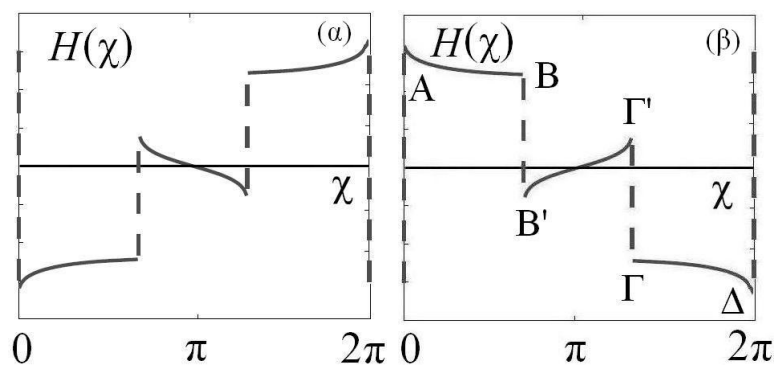


Σχήμα 7.7: Υπολογισμός των διαφορών φάσης ανάμεσα στους θυσάνους μέσω του μετασχηματισμού Hilbert, για παρεμποδιστική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου. I_i και r_i η χρονοσειρά του ρεύματος και του ρυθμού ταλαντώσεων του κάθε ταλαντωτή, ενώ $\Delta\phi$ είναι η διαφορά φάσης ανάμεσα στους θυσάνους, $D = 3$ mm, $L = 1$ mm και $V = 275$ mV $C_{Cl^-} = 15$ mM. Το χρονικό παράθυρο για τον υπολογισμό των ρυθμών ταλαντώσεων είναι $\Delta t = 1$ s.

Ξεκινώντας λοιπόν από το συγχρονισμό ανάμεσα στις ταλαντώσεις, έστω ότι οι αργές μεταβλητές των δύο ταλαντωτών παραμένουν σταθερές κάποια χρονική στιγμή t . Έτσι εξετάζοντας μόνο τις ιδιότητες των γρήγορων υποσυστημάτων, τα οποία στην προκειμένη περίπτωση θεωρείται ότι είναι δύο ταλαντωτές $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα: Το γεγονός της ύπαρξης εντός φάσης συγχρονισμού ανάμεσα στις ταλαντώσεις υποδηλώνει ότι τη χρονική στιγμή t οι συχνότητες των ταλαντώσεων είναι ίσες, δηλαδή ισχύει ότι $\Omega_1(t) = \Omega_2(t)$. Για κάθε τέτοια ισότητα ανάμεσα στις συχνότητες, υπάρχει μια συνάρτηση σύνδεσης $H(\chi)$, όπου χ η διαφορά φάσης [39]. Η ακριβής διαφορά φάσης στην οποία θα συγχρονιστούν τη χρονική στιγμή t , οι δύο ταλαντωτές εξαρτάται από την τομή των ευσταθών τμημάτων (δηλαδή των τμημάτων με αρνητική κλίση) του γραφήματος του $H(\chi)$ με την οριζόντια ευθεία $-\omega = -(\omega_1 - \omega_2)$, όπου ω είναι ο αποσυντονισμός και ω_i είναι μικρές αποκλίσεις από τη συχνότητα Ω_i που λαμβάνουν χώρα λόγω της σύζευξης [39]. Έχει αποδειχθεί ότι το γράφημα του $H(\chi)$, στην περίπτωση της διεγερτικής σύζευξης δύο ταλαντωτών $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, έχει τη μορφή που απεικονίζεται στο Σχ.7.8α ενώ στην περίπτωση της ανασταλτικής σύζευξης, το αντίστοιχο γράφημα απεικονίζεται στο Σχ.7.8β [59, 60]. Στην περίπτωση της διεγερτικής σύζευξης ο εντός φάσης συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις, $\chi = 0$, είναι ευσταθής για ένα μεγάλο εύρος τιμών του αποσυντονισμού ω . Επιπλέον το γράφημα του $H(\chi)$ είναι ασυνεχές στο σημείο $\chi = 0$ με μεγάλη κλίση, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι δύο ταλαντωτές συγχρονίζονται στιγμιαία εντός φάσης κάθε χρονική στιγμή

t . Αντίθετα στην περίπτωση της ανασταλτικής σύζευξης ο εντός φάσης συγχρονισμός είναι ασταθής. Στην προκειμένη περίπτωση, στο γράφημα του $H(\chi)$, υπάρχουν συνεχή ευσταθή τμήματα AB και $\Gamma\Delta$, τα οποία αν υποθεθεί ότι είναι αρκετά μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα ασυνεχή τμήματα BB' και $\Gamma\Gamma'$, τότε η ευσταθής ισοροπία του χ θα βρίσκεται πάνω σε αυτά για ένα μεγάλο εύρος τιμών του αποσυντονισμού. Επιπλέον οι κλίσεις των ευσταθών αυτών τμημάτων, δεν είναι τόσο απότομες όσο στην περίπτωση του $\chi = 0$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο συγχρονισμός ανάμεσα στους δύο ταλαντωτές δεν πραγματοποιείται στιγμιαία, αλλά απαιτεί ένα μικρό χρονικό διάστημα. Μέσα στο χρονικό αυτό όμως διάστημα η συχνότητα των δύο ταλαντωτών μεταβάλλεται (λόγω της μεταβολής της αργής μεταβλήτης και κατά συνέπεια της παραμέτρου διακλάδωσης) με αποτέλεσμα να αλλάζει συνεχώς και η ευσταθής ισοροπία της διαφοράς φάσης χ . Με βάση τα παραπάνω οι δύο ταλαντωτές στην περίπτωση της ανασταλτικής σύζευξης, δεν έχουν επαρκή χρόνο ώστε να συγχρονιστούν σε κάποια σταθερή στατική κατάσταση, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα.

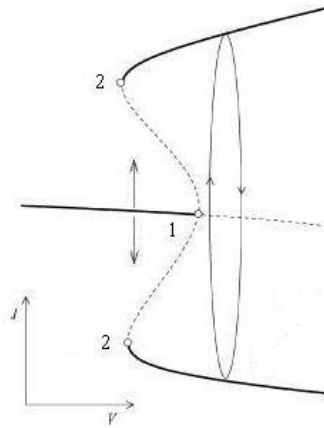
Όσον αφορά το συγχρονισμό ανάμεσα στους θυσάνους, γίνεται αρχικά η υπόθεση ότι ο ένας ταλαντωτής βρίσκεται στην ταλαντούμενη κατάσταση και ο άλλος σε κατάσταση ηρεμίας. Ο εντός φάσης συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους υποδηλώνει, στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου, ότι η συχνότητα των ταλαντώσεων του ενεργού ταλαντωτή και η συχνότητα των ταλαντώσεων μικρής έντασης γύρω από τη στατική κατάσταση του ανενεργού ταλαντωτή είναι σύμμετροι



Σχήμα 7.8: Σχηματική αναπαράσταση των συναρτήσεων σύνδεσης του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe / 0.75 M H₂SO₄ (α) για διεγερτική και (β) για παρεμποδιστική σύζευξη

αριθμοί. Οι μικρές αυτές ταλαντώσεις εμφανίζονται λόγω του γεγονότος ότι στην περίπτωση των θυσανοειδών αυτών ταλαντώσεων, η στατική κατάσταση είναι ευσταθής εστία και η ύπαρξη του εξωτερικού θορύβου οδηγεί στην εμφάνιση μικρών αποκλίσεων από αυτή. Η ύπαρξη της σχέσης συμμετρίας ανάμεσα στις δύο συχνότητες οδηγεί στην πρόωρη ενεργοποίηση του ανενεργού ταλαντωτή. Ο τύπος της σύζευξης δεν επηρεάζει στην προκειμένη περίπτωση το συγχρονισμό ανάμεσα στους θυσάνους, εξαιτίας του γεγονότος ότι η ταλαντούμενη κατάσταση βρίσκεται γύρω από τη στατική, όπως φαίνεται και στο Σχ.7.9. Επομένως διεγερτικές και ανασταλτικές διαταραχές από το ενεργό ταλαντωτή ωθούν πάντα τον ανενεργό προς το πεδίο έλξης της ταλαντούμενης κατάστασης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και πειραματικά [4, 7, 35].

Ένας άλλος μηχανισμός που εξηγεί την εμφάνιση συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσάνους στην περίπτωση των συζευγμένων ταλαντωτών ελ-



Σχήμα 7.9: Επίδραση του τύπου της σύζευξης στην απόκριση του ανενεργού ταλαντωτή στην περίπτωση των συζευγμένων θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου. Βέλος προς τα πάνω: διεγερτική σύζευξη, βέλος προς τα κάτω: παρεμποδιστική σύζευξη, (1) υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf, (2) διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου.

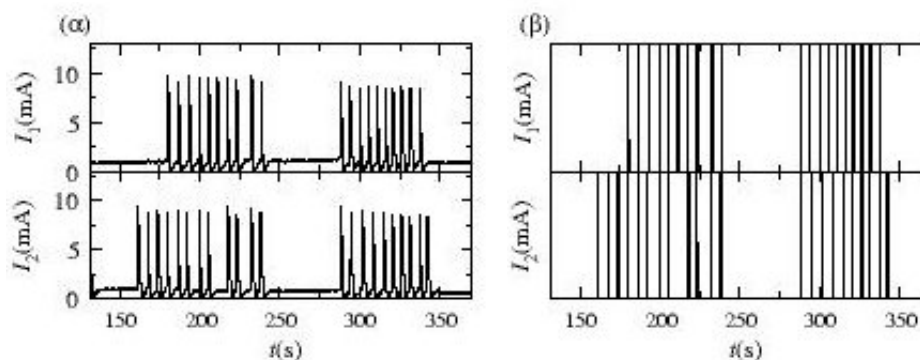
λιπτικού τύπου, είναι ο μηχανισμός καταστροφής του φαινομένου αργής μετάβασης, ο οποίος αναλύθηκε εκτενώς στο κεφάλαιο 3. Πιο συγκεκριμένα, όταν ο ένας από τους δύο ταλαντωτές μεταπηδήσει στην ενεργή κατάσταση και ο ανενεργός βρίσκεται στην περιοχή που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο αυτό τότε ο δεύτερος μεταβαίνει και αυτός σχεδόν στιγμιαία στην ενεργή κατάσταση με αποτέλεσμα να προκύπτει συγχρονισμός εντός φάσης ανάμεσα στους θυσάνους [36, 37].

7.2 Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου

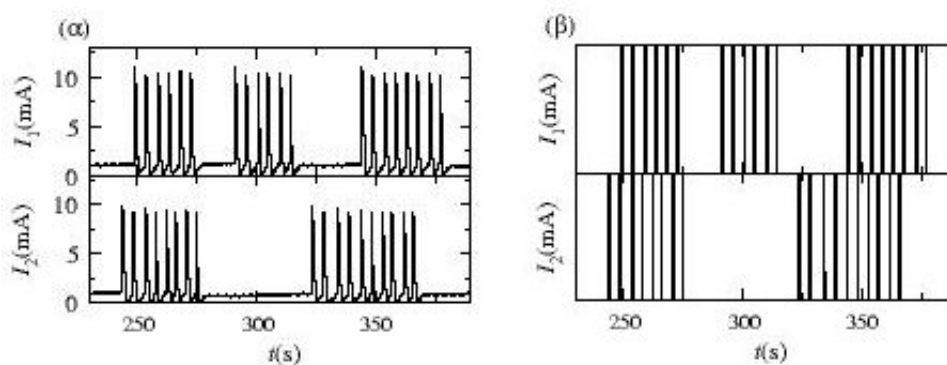
Στην περίπτωση αυτή επιβάλλεται στο συζευγμένο σύστημα μια τιμή δυναμικού εντός της περιοχής που λαμβάνουν χώρα αυτόνομες θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου και καταγράφεται το ρεύμα που ρέει σε κάθε ηλεκτρόδιο σιδήρου.

Ομοίως με την περίπτωση των συζευγμένων ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου, έτσι και εδώ εξετάζεται η εύρεση καταστάσεων συγχρονισμού ξεχωριστά ανάμεσα στις ταλαντώσεις και ανάμεσα στους θυσάνους. Η εύρεση καταστάσεων συγχρονισμού ανάμεσα στις ταλαντώσεις πραγματοποιείται μέσω της σύγκρισης των δυαδικών μορφών των χρονοσειρών του ρεύματος. Στα Σχ.7.10 και 7.11 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές χρονοσειρές του ρεύματος και οι δυαδικές μορφές τους, για διεγερτική και παρεμποδιστική σύζευξη. Απο τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι κατά τη διεγερτική σύζευξη των θυσανοειδών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου, ο εντός φάσης συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις λαμβάνει χώρα μόνο σε ορισμένα χρονικά διαστήματα εντός της χρονοσειράς, ενώ στις υπόλοιπες περιπτώσεις δεν εμφανίζεται κάποια κατάσταση κλειδωμένης φάσης. Στην περίπτωση της αναστάλτικής σύζευξης επίσης δεν παρατηρείται κάποια κατάσταση κλειδωμένης φάσης ανάμεσα στις ταλαντώσεις.

Ο συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους μελετάται, στην προκειμένη περίπτωση, με τη χρήση ενός φίλτρου χαμηλής διέλευσης (low pass



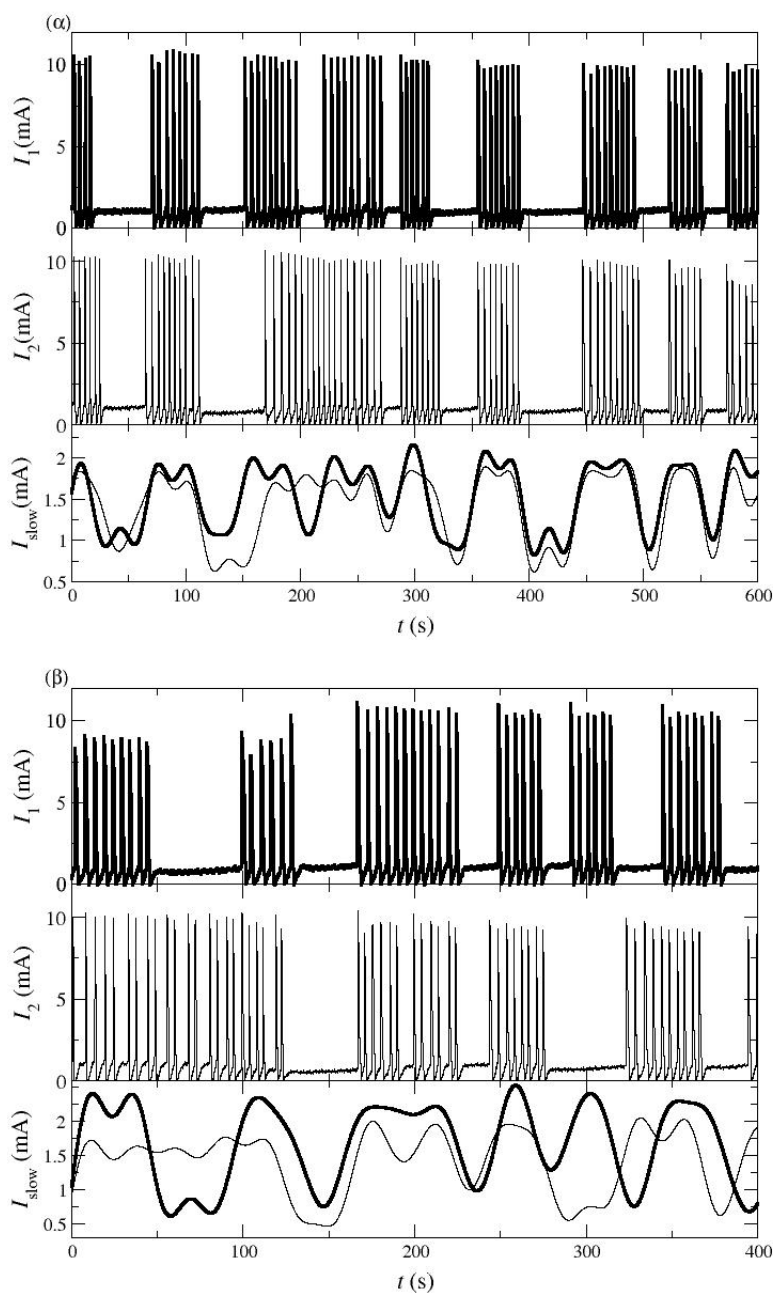
Σχήμα 7.10: (α) Διεγερτική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 15 \text{ mM Cl}^-$ υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 7 \text{ mm}$ και $V = 410 \text{ mV}$. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.



Σχήμα 7.11: (α) Ανασταλτική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 15 \text{ mM Cl}^-$ υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 7 \text{ mm}$ και $V = 410 \text{ mV}$. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.

filter). Το φίλτρο αυτό, εφαρμοζόμενο σε μια χρονοσειρά του ρεύματος, απομακρύνει όλες τις συχνότητες που εμφανίζονται στο σήμα από ένα όριο και πάνω, επιτρέποντας την εμφάνιση μόνο αυτών που απομένουν [61]. Το φίλτρο αυτό εφαρμοζόμενο σε μια χρονοσειρά θυσανοειδών ταλαντώσεων τετραγωνικού τύπου επιτρέπει την εμφάνιση μόνο των συχνοτήτων των θυσάνων (οι οποίες είναι μικρότερες από τις συχνότητες των ταλαντώσεων). Χαρακτηριστικό παράδειγμα της μεθοδολογίας αυτής παρουσιάζεται στα Σχ.7.12α και β για διεγερτική και παρεμποδιστική σύζευξη αντίστοιχα. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι, όπως και στην περίπτωση του συγχρονισμού ανάμεσα στις ταλαντώσεις, έτσι και στους θυσάνους συγχρονισμός εντός φάσης συμβαίνει μόνο στην περίπτωση της διεγερτικής σύζευξης και μόνο σε ορισμένα χρονικά διαστήματα. Στην περίπτωση της ανασταλτικής σύζευξης δεν παρατηρείται κάποια κατάσταση συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσάνους.

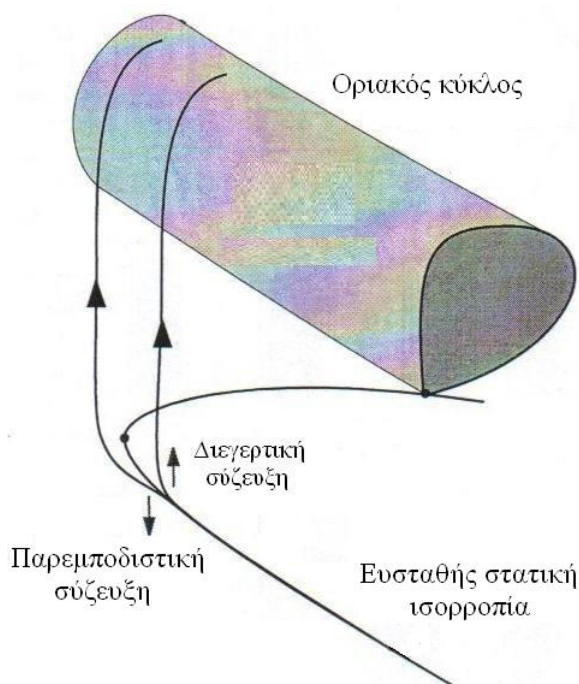
Ο συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις στην περίπτωση των συζευγμένων θυσανοειδών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί γεγονός που επιβεβαιώνεται και πειραματικά. Στις θυσανοειδείς ταλαντώσεις του τύπου αυτού ο τερματισμός της ταλαντούμενης κατάστασης πραγματοποιείται μέσω της σύγκρουσης του οριακού κύκλου με ένα σαγματικό σημείο με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ομοκλινούς τροχιάς. Καθώς η αργή μεταβλητή ωθεί την παράμετρο διακλάδωσης του γρήγορου υποσυστήματος προς την ομοκλινή διακλάδωση η συχνότητα των ταλαντώσεων μειώνεται απότομα. Επόμενως μέσα σε ένα θύσανο τετραγωνικού τύπου η συχνότητα μεταβάλλεται σε σημαντικό βαθμό



Σχήμα 7.12: Εύρεση καταστάσεων συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσάνους, μέσω του χρήσης του φίλτρου χαμηλής διέλευσης, (α) για διεγερτική ($D = 3$ mm, $L = 7$ mm, $V = 400$ mV) και (β) για παρεμποδιστική σύζευξη ($D = 3$ mm, $L = 1$ mm, $V = 410$ mV) δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου. I_i η χρονοσειρά του ρεύματος του κάθε ταλαντωτή, ενώ I_{slow} είναι οι χρονοσειρές των ρευμάτων μετά την επιβολή του φίλτρου. $C_{Cl^-} = 15$ mM.

μό (ειδικά προς το τέλος του) γεγονός που καθιστά εξαιρετικά δύσκολο το συγχρονισμό ανάμεσα στις ταλαντώσεις. Ο τύπος της σύζευξης παίζει τον ίδιο ρόλο όπως και στους συζευγμένους θυσανοειδείς ταλαντωτές ελλειπτικού τύπου. Έτσι, όπως αποδεικνύεται και πειραματικά μόνο για διεγερτική σύζευξη παρατηρείται πειραματικά συγχρονισμός εντός φάσης ανάμεσα στις ταλαντώσεις. Ένας επιπλέον λόγος που μπορεί να οδηγήσει στη δύσκολια ύπαρξης συγχρονισμού είναι το γεγονός ότι οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις του τύπου αυτού μπορούν να παρατηρηθούν μόνο μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα από την επιβολή του βήματος δυναμικού στο σύστημα. Έτσι η κατάσταση των επιφανειών των δύο ηλεκτροδίων σιδήρου μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική γεγονός με αποτέλεσμα ακόμα και για την ίδια τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού οι συχνότητες των ταλαντώσεων να διαφέρουν σημαντικά.

Η δυσκολία επίτευξης συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσανούς τετραγωνικού τύπου μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη ότι η στατική κατάσταση των θυσανοειδών ταλαντωτών του τύπου αυτού είναι ευσταθής κόμβος και δεν υπάρχουν ταλαντώσεις μικρής έντασης. Η πρόωρη ενεργοποίηση του ανενεργού ταλαντωτή απαιτεί την ύπαρξη μεγάλης συχνότητας εισερχόμενων διαταραχών από τον ενεργό ταλαντωτή, γεγονός που σημαίνει ότι η συχνότητα των ταλαντώσεων του δεύτερου πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη. Όπως όμως μπορεί κανείς να παρατηρήσει από τα πειραματικά αποτελέσματα η περιόδός των ταλαντώσεων εντός των θυσάνων είναι σχετικά μεγάλη (της τάξης μερικών δευτερολέπτων). Επιπλέον η ταλαντούμενη κατάσταση δεν βρίσκεται γύρω από τη στατική κατάσταση, με



Σχήμα 7.13: Επίδραση του τύπου της σύζευξης στην απόκριση του ανενεργού ταλαντωτή στην περίπτωση των συζευγμένων θυσανοειδών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου.

αποτέλεσμα, όπως φαίνεται στο Σχ.7.13, μόνο διεγερτικές διαταραχές να ωθούν τον ανενεργό ταλαντωτή προς το πεδίο έλξης του οριακού κύκλου γεγονός που επιβεβαιώνεται και πειραματικά.

7.3 Σύζευξη νευροφυσιολογικών θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού και τετραγωνικού τύπου

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν προηγουμένως βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες μελέτες στον τομέα της νευροφυσιολογίας οι στις οποίες χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον αριθμητικά μοντέλα για την περιγραφή των δικτύων των θυσανοειδών ταλαντωτών. Στην

περίπτωση της σύζευξης θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου που βρίσκονται κοντά σε μια διακλάδωση Bautin, όπως επίσης και κατά τη σύζευξη δύο θυσανοειδών ταλαντωτών ίδιου τύπου που περιγράφονται από το μοντέλο FitzHugh - Rinzel έχειδειχθεί η ύπαρξη συγχρονισμού εντός φάσης ανάμεσα στους θυσανούς, ανεξάρτητα από το είδος της σύζευξης, ενώ οι ταλαντώσεις συγχρονίζονται εντός φάσης για διεγερτική σύζευξη και εκτός φάσης για παρεμποδιστική σύζευξη αντίστοιχα [4, 36, 37]. Όσον αφορά τη σύζευξη θυσανοειδών ταλαντωτών τετραγωνικού τύπου έχειδειχθεί ότι κατά την παλμική σύζευξη θυσανοειδών ταλαντωτών Hindmarsh - Rose (HR), οι οποίοι είναι γνωστοί ότι εμφανίζουν δύσκολα φαινόμενα συγχρονισμού, μετά από ένα κρίσιμο αριθμό ταλαντωτών, το δίκτυο εμφανίζει πλήρη συγχρονισμό [62]. Κατά την παλμική σύζευξη δύο ταλαντωτών οι συνδέσεις μεταξύ τους είναι ενεργές μόνο όταν το εισερχόμενο σήμα από τον ένα προς τον άλλο ξεπεράσει ένα προκαθορισμένο κατώφλι. Σε αντίθετη περίπτωση οι ταλαντωτές συμπεριφέρονται ως ασύζευκτοι [38, 62]. Όταν δύο ταλαντωτές HR επικοινωνούν μέσω σύζευξης τύπου διάχυσης έχειδειχθεί ότι εμφανίζουν αρχικά συγχρονισμό ανάμεσα στους θυσανούς και στη συνέχεια συγχρονισμό ανάμεσα στις ταλαντώσεις καθώς αυξάνεται η ένταση της σύζευξης [63], ενώ έχει αποδειχθεί και η ύπαρξη πολλαπλών ευσταθών καταστάσεων συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσανούς [64, 65]. Στη σύζευξη τύπου διάχυσης η συνάρτηση σύζευξης είναι ανάλογη της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στην μετασυναπτική και την προσυναπτική κυτταρική μεμβράνη [63, 66]. Επιπλέον η θεωρητική μελέτη των θυσανοειδών ταλαντώσεων τετραγωνικού τύπου που λαμβάνουν

χώρα στα β - κύτταρα στα νησιδία Langerhans στο πάγκρεας έδειξε ότι για ενδιάμεσες εντάση σύζευξης ανάμεσα σε δύο ταλαντωτές του είδους αυτού λαμβάνει χώρα πλήρης συγχρονισμός. Για σύζευξη χαμηλής έντασης λαμβάνει χώρα μόνο συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους, ενώ για ισχυρή σύζευξη λαμβάνει χώρα συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις [67]. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι στην περίπτωση δύο ηλεκτρικά συζευγμένων νευρώνων PD (Piloric Dilator) από το CPG (central pattern generator) του στοματογαστρικού γαγγλίου του αστακού ότι όταν είναι ασύζευκτοι εμφανίζουν ακανόνιστη θυσανοειδή δραστηριότητα, ενώ όταν ενεργοποιείται η σύζευξη παρατηρούνται διάφορες καταστάσεις συγχρονισμού όπως συγχρονισμός εντός φάσης ανάμεσα στον θυσάνο ή στις ταλαντώσεις ή και στα δύο και συγχρονισμός εκτός φάσης ανάμεσα στους θυσάνους ανάλογα με την ένταση και το είδος της σύζευξης [61, 68]. Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και θεωρητικά με τη χρήση διαφόρων αριθμητικών μοντέλων [68, 69].

Κεφάλαιο 8

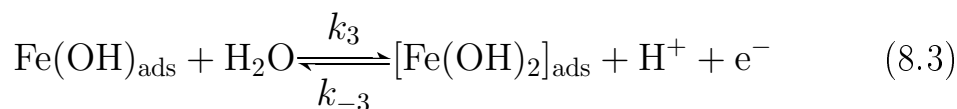
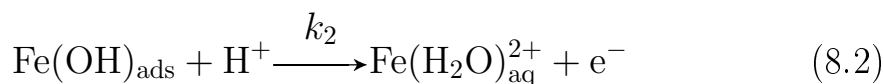
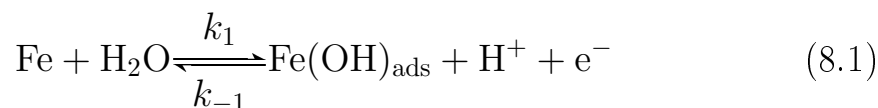
Θεωρητικό μοντέλο ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντώσεων

Προκειμένου να ερμηνευθούν θεωρητικά τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί κατά την πειραματική διερεύνηση του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή $\text{Fe} / \text{H}_2\text{SO}_4, \text{X}^-$ στο παρόν κεφάλαιο προτείνεται ένα κινητικό σενάριο και καταστρώνεται ένα μαθηματικό μοντέλο που διερευνάται αριθμητικά, το οποίο περιγράφει τα δυναμικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ παρουσία αλογόνων. Το μαθηματικό αυτό μοντέλο αποτελείται από δύο υποσυστήματα τα οποία λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα:

- Το υποσύστημα A, που περιγράφει ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ και
- Το υποσύστημα B, που περιγράφει την επίδραση των αλογόνων στο παραπάνω σύστημα.

8.1 Υποσύστημα A: Ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ

Το υποσύστημα αυτό περιγράφει τα δυναμικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ και είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση των περιοδικών ταλαντώσεων του ρεύματος υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Για την περιγραφή των δράσεων που λαμβάνουν χώρα στο υποσύστημα αυτό, προτείνεται το ακόλουθο κινητικό σενάριο, το οποίο προκύπτει από τα μοντέλα των Bockris et al. και Schweickert et al. (βλ. κεφάλαιο 2). Παραδοχή του μηχανισμού αυτού είναι ο σχηματισμός δύο τύπων προσροφημένων χημικών ειδών (οξειδίων) στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους:



Το παραπάνω κινητικό σενάριο προκύπτει θεωρώντας ότι για το σχηματισμό του $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ και του $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ ισχύει ο μη καταλυτικός μηχανισμός των Schweickert et al., ενώ η ηλεκτροδιάλυση του $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ γίνεται σύμφωνα με τους μηχανισμούς των Bockris et al. και Schweickert

et al. με τη διαφορά ότι τα υδρογονοκατιόντα προσβάλλουν το προσροφημένο είδος $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ και οδηγούν στο σχηματισμό ενυδατωμένων ιόντων σιδήρου.

Οι ταχύτητες των παραπάνω αντιδράσεων έχουν ως εξής:

$$j_1 = k_1[\text{Fe}] - k_{-1}[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}][\text{H}^+] \quad (8.4)$$

$$j_2 = k_2[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}][\text{H}^+] \quad (8.5)$$

$$j_3 = k_3[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}] - k_{-3}[[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}][\text{H}^+] \quad (8.6)$$

όπου $[\text{Fe}]$ η επιφανειακή συγκέντρωση των ελεύθερων θέσεων του ηλεκτροδίου. Υπό την παραδοχή ότι όλες οι ελεύθερες θέσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι διαθέσιμες για το σχηματισμό των ειδών $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ και $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ η επιφανειακή συγκέντρωση των ελεύθερων θέσεων σε κάθε χρονική στιγμή θα είναι ίση με:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_{\text{max}} - [\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}] - [[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}] \quad (8.7)$$

όπου $[\text{Fe}]_{\text{max}}$ η μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση ελεύθερων θέσεων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Οι σταθερές k_i δίνονται από τις σχέσεις:

$$k_1 = k_1^{(0)} \exp(\alpha_1 \Phi) \quad (8.8)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^{(0)} \exp[-(1 - \alpha_1) \Phi] \quad (8.9)$$

$$k_2 = k_2^{(0)} \exp(\alpha_2 \Phi) \quad (8.10)$$

$$k_3 = k_3^{(0)} \exp(\alpha_3 \Phi) \quad (8.11)$$

$$k_{-3} = k_{-3}^{(0)} \exp[-(1 - \alpha_3) \Phi] \quad (8.12)$$

όπου $k_i^{(0)}$ είναι οι απόλυτες σταθερές ταχύτητας των ηλεκτροχημικών δράσεων 9.1, 9.2 και 9.3, ενώ α_i είναι σταθερές.

Η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται λόγω διάχυσης, ηλεκτρομεταφοράς και λόγω των ηλεκτροχημικών δράσεων 9.1, 9.2 και 9.3 οι οποίες συμπεριλαμβάνουν το είδος αυτό. Προκειμένου να υπολογιστεί η επιφανειακή συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων γίνεται η παραδοχή ότι η στοιβάδα διάχυσης έχει σταθερό πάχος δ , ότι η κατανομή της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων είναι γραμμική εντός της στοιβάδας διάχυσης και ότι η ροή των ιόντων γίνεται σε μία μόνο διάσταση, x . Έστω ότι $[\text{H}^+](x, t)$ η κατανομή της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων κατά μήκος της στοιβάδας διάχυσης. Αναλύοντας τη συνάρτηση $[\text{H}^+](x, t)$ σε μια σειρά Taylor γύρω από το σημείο $x = 0$ προκύπτει:

$$[\text{H}^+](x, t) = [\text{H}^+](0, t) + \left. \frac{\partial [\text{H}^+](x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} x + \dots \quad (8.13)$$

Λόγω της γραμμικότητας της συγκέντρωσης η Εξ.8.13 γράφεται:

$$[\text{H}^+](x, t) = [\text{H}^+](0, t) + \frac{[\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+](0, t)}{\delta} x \quad (8.14)$$

όπου $[\text{H}^+]_{\text{bulk}} = [\text{H}^+](\delta, t)$, δηλαδή η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στο κύριο μέρος του διαλύματος και $[\text{H}^+](0, t)$ η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των ιόντων σε κάθε σημείο της στοιβάδας διάχυσης θα δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{\partial [\text{H}^+]}{\partial t} = - \frac{\partial j_{\text{H}^+}}{\partial x} \quad (8.15)$$

Ολοκληρώνοντας και τα δύο σκέλη της εξίσωσης αυτής εντός των ορίων της στοιβάδας διάχυσης προκύπτει:

$$\int_0^\delta \frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} dx = - \int_0^\delta \left(\frac{\partial j_{\text{H}^+}}{\partial x} \right) dx \quad (8.16)$$

Μετά από αντικατάσταση της Εξ.8.14 το ολοκλήρωμα του αριστερού μέλους της Εξ.8.16 γράφεται ως εξής:

$$\int_0^\delta \frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} dx = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^\delta \left([\text{H}^+](0, t) + \frac{[\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+](0, t)}{\delta} x \right) dx \quad (8.17)$$

και μετά από τις πράξεις:

$$\int_0^\delta \frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} dx = \frac{\delta}{2} \frac{\partial[\text{H}^+](x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} \quad (8.18)$$

λαμβάνοντας υπόψη ότι η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στον κύριο όγκο του διαλύματος $[\text{H}^+]_{\text{bulk}}$ είναι ανεξάρτητη του χρόνου.

Το ολοκλήρωμα του δεξιού μέλους της Εξ.8.16 γράφεται ως εξής:

$$\int_0^\delta \frac{\partial j_{\text{H}^+}}{\partial x} dx = \int_0^\delta dj_{\text{H}^+} = j_{\text{H}^+}(\delta) - j_{\text{H}^+}(0) \quad (8.19)$$

όπου $j_{\text{H}^+}(\delta)$ η ροή των υδρογονοκατιόντων στα όρια της στοιβάδας διάχυσης $x = \delta$ και $j_{\text{H}^+}(0)$ η ροή των υδρογονοκατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου $x = 0$. Η ροή των υδρογονοκατιόντων στο σημείο $x = \delta$ γίνεται λόγω διάχυσης και λόγω ηλεκτρομεταφοράς. Επομένως θα δίνεται από τη σχέση:

$$j_{\text{H}^+}(\delta) = -D_{\text{H}^+} \frac{[\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+](0, t)}{\delta} + j_{\text{H}^+, \text{m}} \quad (8.20)$$

όπου με $j_{\text{H}^+, \text{m}}$ συμβολίζεται η ροή των υδρογονοκατιόντων λόγω ηλεκτρομεταφοράς και D_{H^+} ο συντελεστής διάχυσης των υδρογονοκατιόντων. Η

ροή των υδρογονοκατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οφείλεται στη δημιουργία τους ή στην ανάλυσή τους λόγω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτή, $j_{\text{H}^+,f}$, καθώς επίσης και σε άλλες δράσεις (π.χ. προσρόφησης, φόρτισης της διπλοστοιβάδας κ.λ.π) οι οποίες μπορεί να συμβαίνουν ταυτόχρονα, $j_{\text{H}^+,dl}$. Συνεπώς θα ισχύει:

$$j_{\text{H}^+}(0) = j_{\text{H}^+,f} + j_{\text{H}^+,dl} \quad (8.21)$$

Προκειμένου να γραφεί αναλυτικά ο όρος που παριστά την ροή λόγω ιοντικής μεταφοράς γίνεται η υπόθεση ότι όλο το ποσό του ρεύματος που ρέει στο ηλεκτρολυτικό κελί οφείλεται στην κίνηση των υδρογονοκατιόντων λόγω της μεγάλης τους ευκινησίας. Επομένως ισχύει ότι:

$$j_{\text{H}^+,m} \approx \frac{i_{\text{tot}}}{F} = \frac{I_{\text{tot}}}{FA_{\text{el}}} = \frac{V - \Phi}{R_s FA_{\text{el}}} \quad (8.22)$$

όπου i_{tot} και I_{tot} η συνολική πυκνότητα ρεύματος και το συνολικό ρεύμα, αντίστοιχα, που ρέουν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, A_{el} η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, F η σταθερά του Faraday, R_s η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, V το επιβαλλόμενο στο σύστημα δυναμικό και Φ η πτώση τάσης στην ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα.

Για τη ροή υδρογονοκατιόντων λόγω των ηλεκτροχημικών δράσεων 9.1, 9.2 και 9.3 θα ισχύει:

$$j_{\text{H}^+,f} = j_1 - j_2 + j_3 \quad (8.23)$$

Τέλος για τη ροή $j_{\text{H}^+,dl}$ θεωρείται ότι είναι πρακτικά ίση με το μηδέν.

Αντικατάσταση των Εξ.8.20 και 8.21 στην Εξ.8.19 δίνει:

$$\int_0^\delta \frac{\partial j_{\text{H}^+}}{\partial x} dx = -D_{\text{H}^+} \frac{[\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+](0, t)}{\delta} - j_{\text{H}^+,m} - j_{\text{H}^+,f} \quad (8.24)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξ.8.18 και Εξ.8.24 στην Εξ.8.16 προκύπτει ότι η μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων θα δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{2D_{\text{H}^+}}{\delta^2} \{[\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+]\} - \frac{2}{\delta F A_{\text{el}}} \frac{V - \Phi}{R_s} + \frac{2}{\delta} (j_1 - j_2 + j_3) \quad (8.25)$$

όπου λόγω συντομίας $[\text{H}^+](0, t) = [\text{H}^+]$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το πρόβλημα των οριακών συνθηκών έχει μετασχηματιστεί τώρα σε ένα πρόβλημα αρχικών συνθηκών με συνήθεις διαφορικές εξισώσεις.

Για τα χημικά είδη $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ και $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή των συγκεντρώσεών τους στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι οι ακόλουθες:

$$\frac{d[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}]}{dt} = j_1 - j_2 - j_3 \quad (8.26)$$

και

$$\frac{d[[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}]}{dt} = j_3 \quad (8.27)$$

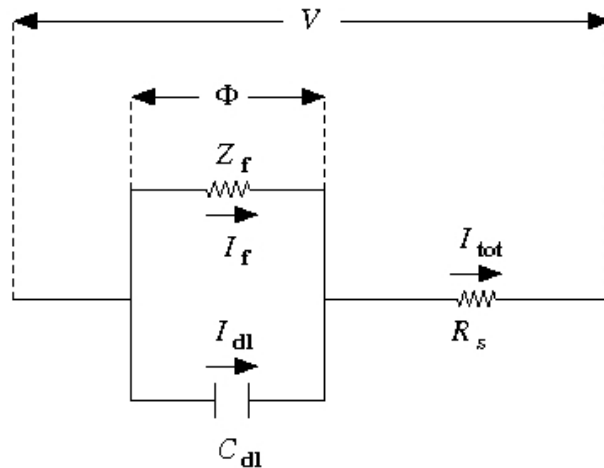
Το στιγμιαίο συνολικό ρεύμα, i_{tot} , που ρέει στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα καταναλώνεται για τη φόρτιση της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, i_{dl} , και για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών δράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, i_{f} όπως φαίνεται και στο Σχ.8.1.

Επομένως για τις πυκνότητες ρεύματος θα ισχύει η σχέση:

$$i_{\text{dl}} = i_{\text{tot}} - i_{\text{f}} \quad (8.28)$$

όπου η συνολική πυκνότητα ρεύματος i_{tot} δίνεται από τη σχέση:

$$i_{\text{tot}} = \frac{V - \Phi}{A_{\text{el}} R_s} \quad (8.29)$$



Σχήμα 8.1: Το ισοδύναμο κύκλωμα του συστήματος

Η πυκνότητα ρεύματος λόγω των ηλεκτροχημικών δράσεων, i_f , θα δίνεται από την εξίσωση:

$$i_f = F(j_1 + j_2 + j_3) \quad (8.30)$$

ενώ η πυκνότητα ρεύματος i_{dl} που καταναλώνεται για τη φόρτιση της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, μπορεί να εκφραστεί ως:

$$i_{dl} = C_{dl} \frac{d\Phi}{dt} \quad (8.31)$$

όπου C_{dl} η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας ανά μονάδα επιφάνειας, για την οποία γίνεται η υπόθεση ότι είναι σταθερή και ανεξάρτητη του δυναμικού.

Αντικαθιστώντας τις Εξ.8.29 - 8.31 στην Εξ.8.28 προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$C_{dl} \frac{d\Phi}{dt} = \frac{V - \Phi}{A_{el} R_s} - F(j_1 + j_2 + j_3) \quad (8.32)$$

Η Εξ.8.32 δίνει το ρυθμό μεταβολής της πτώσης τάσης της διπλοστοιβάδας και μαζί με τις Εξ.8.25, 8.26 και 8.27 αποτελούν τις διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τη δυναμική συμπεριφορά του υποσυστήματος A.

Οι Εξ.8.32, 8.25, 8.26 και 8.27 μπορούν να γραφούν σε αδιάστατη μορφή (βλ. παράρτημα A) ως εξής:

$$\frac{dc}{d\tau} = 1 - c - \frac{v - u}{\tilde{R}} + \tilde{j}_1 - \tilde{j}_2 + \tilde{j}_3 \quad (8.33)$$

$$\mu \frac{d\theta_1}{d\tau} = \tilde{j}_1 - \tilde{j}_2 - \tilde{j}_3 \quad (8.34)$$

$$\mu \frac{d\theta_2}{d\tau} = \tilde{j}_3 \quad (8.35)$$

$$\varepsilon \frac{du}{d\tau} = \frac{v - u}{\tilde{R}} - \tilde{j}_1 - \tilde{j}_2 - \tilde{j}_3 \quad (8.36)$$

όπου οι αδιάστατες ροές θα δίνονται από τις σχέσεις:

$$\tilde{j}_1 = \tilde{k}_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - \tilde{k}_{-1}\theta_1c \quad (8.37)$$

$$\tilde{j}_2 = \tilde{k}_2\theta_1c \quad (8.38)$$

$$\tilde{j}_3 = \tilde{k}_3\theta_1 - \tilde{k}_{-3}\theta_2c \quad (8.39)$$

Το παραπάνω σύνολο αδιάστατοποιημένων διαφορικών εξισώσεων αποτελεί το υποσύστημα A που περιγράφει την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ. Το θεωρητικό αυτό μοντέλο δεν είναι ικανό από μόνο του να εμφανίσει θυσανοειδείς ταλαντώσεις. Παρουσιάζει μόνο περιοδικές ταλαντώσεις του ρεύματος σε μια ορισμένη περιοχή δυναμικών. Το

διάγραμμα διακλαδώσεων του ρεύματος $i = (v - u)/\tilde{R}$ ως προς το επιβαλλόμενο δυναμικό φαίνεται στο Σχ.8.2. Στο Σχ.8.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των i , u , c , θ_1 και θ_2 ως προς τον αδιαστατοποιημένο χρόνο για $v = 41$. Οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων είναι οι ακόλουθες: $\tilde{R} = 12$, $\tilde{k}_1 = 10^{-3}$, $\tilde{k}_{-1} = 10$, $\tilde{k}_2 = 10^{-4}$, $\tilde{k}_3 = 10^{-8}$, $\tilde{k}_{-3} = 10^4$, $\varepsilon = 10^{-2}$, $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_i = 5 \cdot 10^{-1}$.

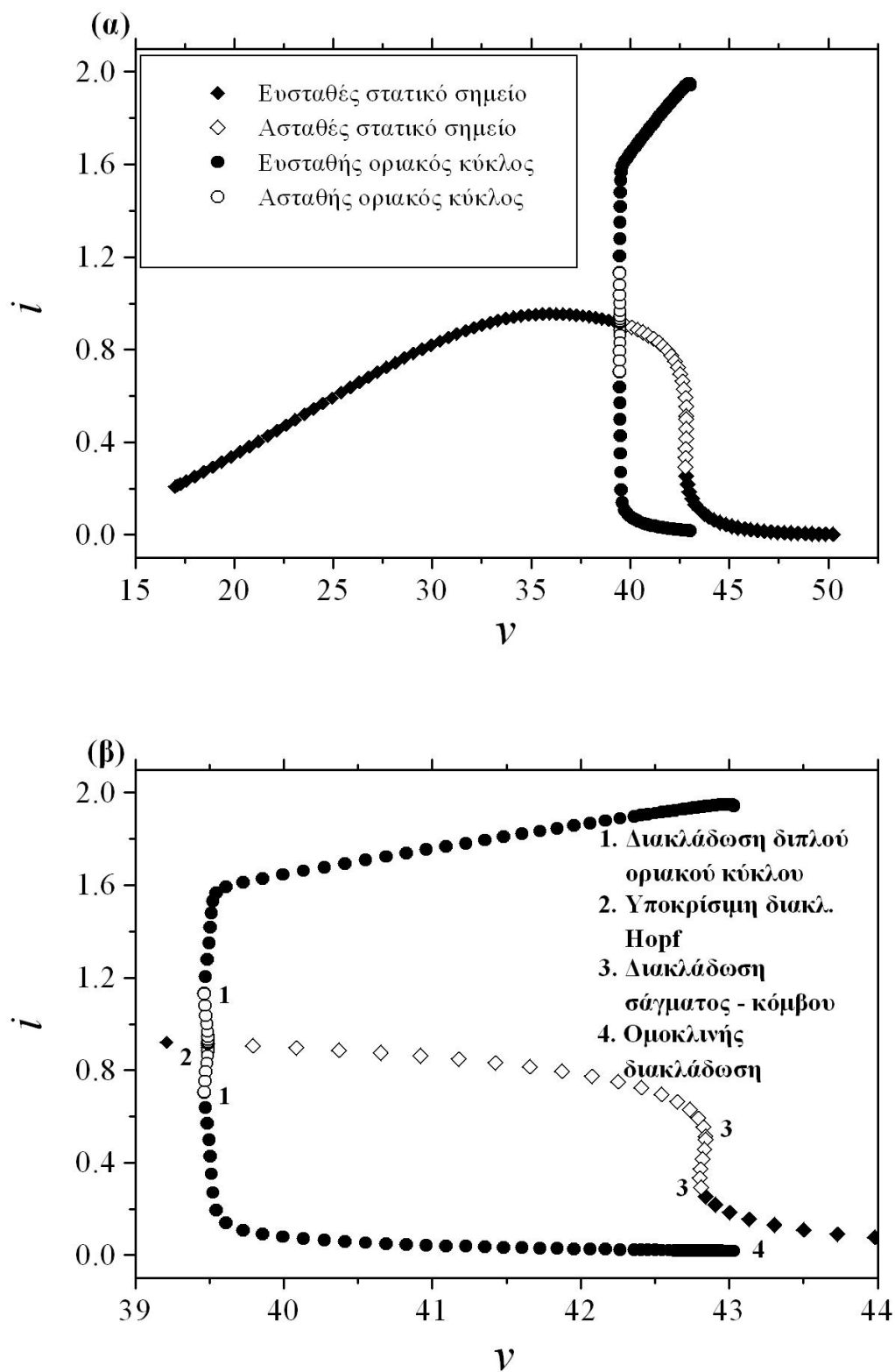
8.1.1 Επιβολή εξωτερικής διαταραχής στο υποσύστημα Α και δημιουργία θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος

Στο κεφάλαιο 6 δείχθηκε πειραματικά η δημιουργία θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος μεταβάλλοντας το επιβαλλόμενο δυναμικό V με τη χρήση της τεχνικής της κυκλικής βολταμετρίας, έτσι ώστε αυτό να διέρχεται από τα σημεία διακλάδωσης από στατικό σημείο σε οριακό κύκλο και αντίστροφα. Προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσο το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να αναπαράγει αυτού του είδους την απόκριση επιβάλλεται στο υποσύστημα Α ένας ημιτονοειδής παλμός δυναμικού της μορφής:

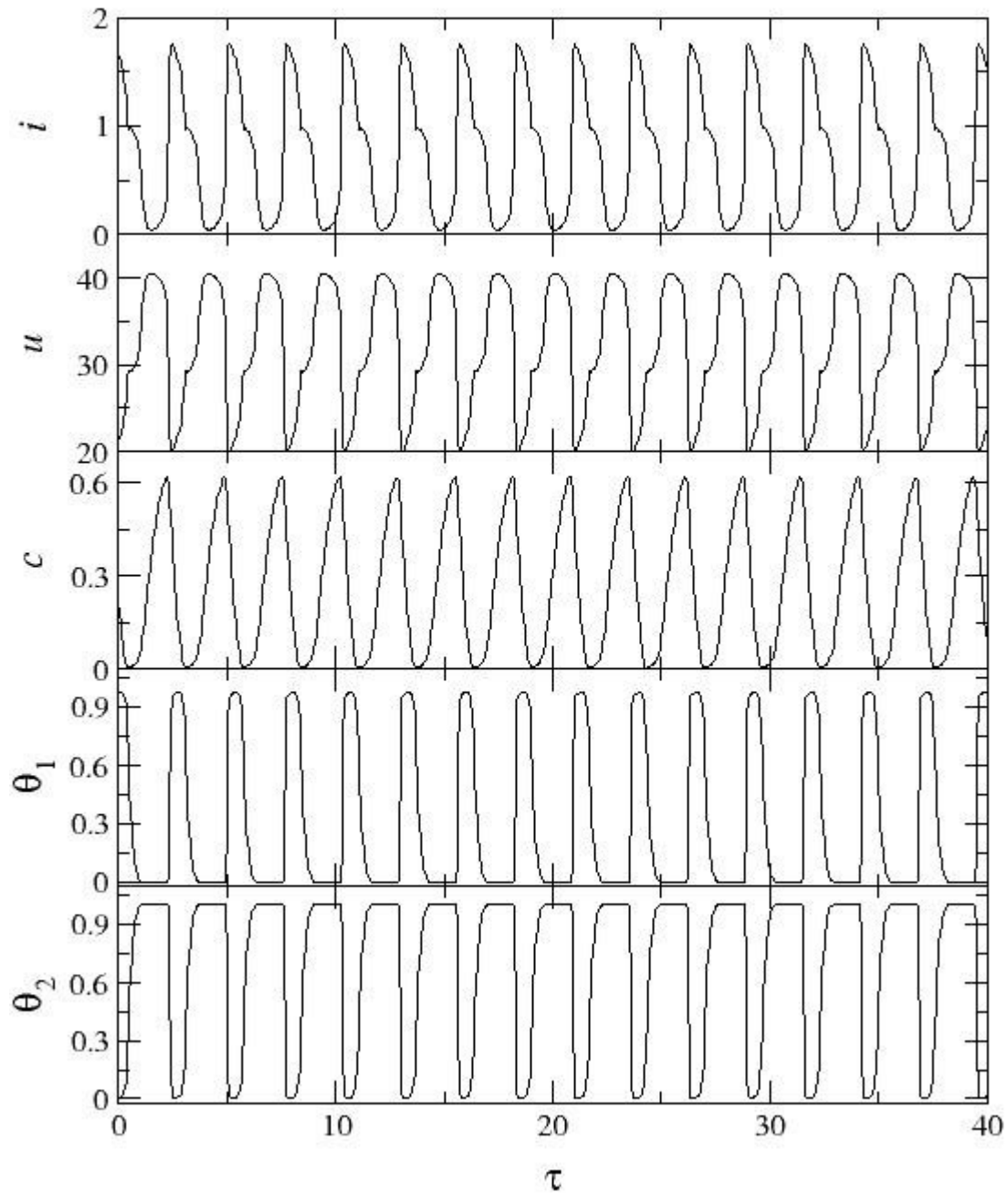
$$V(t) = V_{\text{app}} + V_0 \sin(ft) \quad (8.40)$$

όπου με V_0 συμβολίζεται το πλάτος του παλμού, ενώ με f συμβολίζεται η συχνότητά του.

Ο ρόλος του παλμού αυτού είναι ο ίδιος με αυτόν των τριγωνικών παλμών που επιβλήθηκαν πειραματικά, δηλαδή να ωθήσει το υποσύστημα Α διαμέσου των διακλαδώσεων από στατικό σημείο σε οριακό κύκλο και



Σχήμα 8.2: (α) Διάγραμμα διακλαδώσεων του υποσυστήματος A και (β) η περιοχή των ταλαντώσεων σε μεγέθυνση



Σχήμα 8.3: Περιοδικές ταλαντώσεις των i , u , c , θ_1 και θ_2 ως προς τον αδιαστατοποιημένο χρόνο για $v = 41$.

αντίστροφα προκαλώντας έτσι την εμφάνιση θυσανοειδών ταλαντώσεων.

Κάνοντας λοιπόν τις ακόλουθες αντικαταστάσεις:

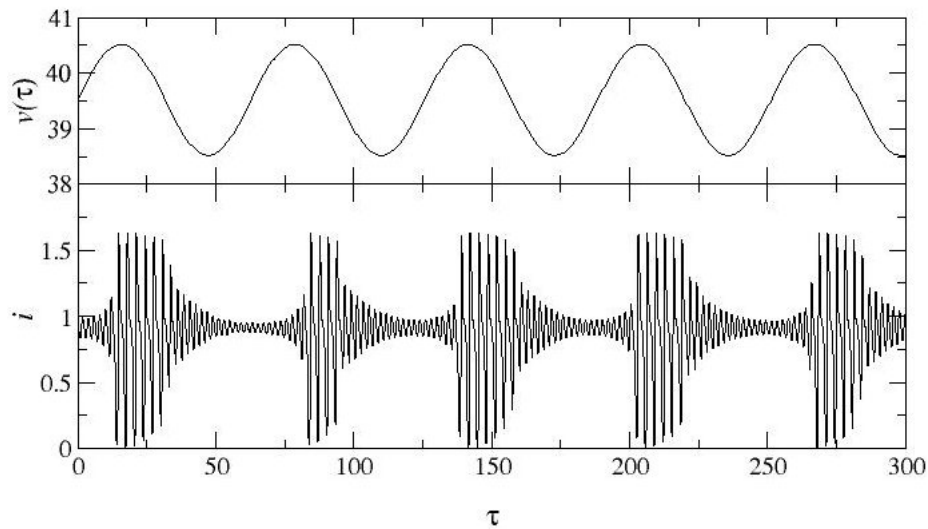
$$\tau = \frac{2D_{H^+}}{\delta^2}t, \quad \tilde{\omega} = \frac{\delta^2}{2D_{H^+}}f, \quad v = \frac{F}{RT}V_{app}, \quad v_0 = \frac{F}{RT}V_0, \quad v(\tau) = \frac{F}{RT}V_t \quad (8.41)$$

η παραπάνω Εξ.8.40 αδιαστατοποιείται και λαμβάνει την εξής μορφή:

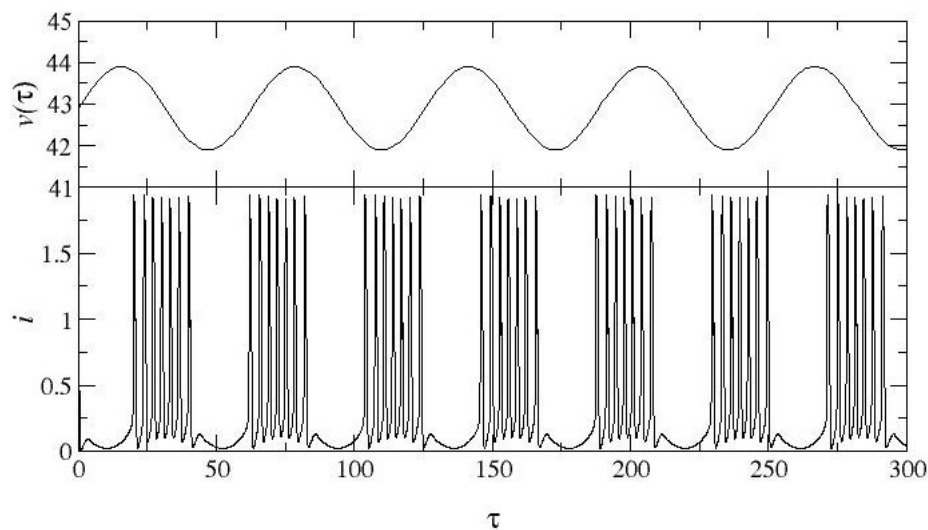
$$v(\tau) = v + v_0 \sin(\tilde{\omega}\tau) \quad (8.42)$$

Στα Σχ.8.4 και 8.5 παρουσιάζονται οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις που προκύπτουν από την επίδραση του ημιτονοειδούς παλμού στο υποσύστημα A. Στην περίπτωση του Σχ.8.4 οι ταλαντώσεις αυτές ελλειπτικού τύπου καθώς η εξωτερική επίδραση ωθεί το υποσύστημα A διαμέσου της υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf και της διακλάδωσης διπλού οριακού κύκλου. Αντίστοιχα στο Σχ.8.5 οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις είναι τετραγωνικού τύπου καθώς ο ημιτονοειδής παλμός ωθεί το υποσύστημα A διαμέσου της διακλάδωσης σάγματος - κόμβου και της ομοκλινούς διακλάδωσης.

Οι θυσανοειδείς αυτές ταλαντώσεις αναπαράγουν ποιοτικά τις αντίστοιχες θυσανοειδείς ταλαντώσεις που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 6.1, όπου η δυναμική αυτή συμπεριφορά προέκυπτε λόγω επιβολής διαδοχικών τριγωνικών παλμών στον ηλεκτροχημικό ταλαντωτή Fe / 0.75 M H₂SO₄.



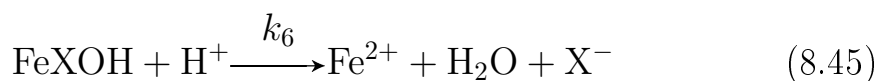
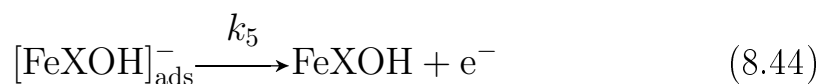
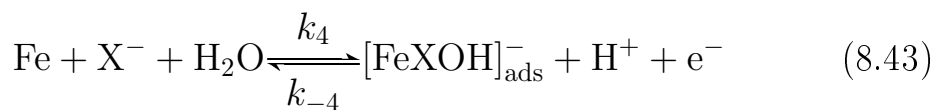
Σχήμα 8.4: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος ελλειπτικού τύπου υπό την επίδραση ημιτονοειδούς παλμού δυναμικού. $v = 39.52$, $v_0 = 1$, $\tilde{\omega} = 0.1$



Σχήμα 8.5: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις του ρεύματος τετραγωνικού τύπου υπό την επίδραση ημιτονοειδούς παλμού δυναμικού. $v = 42.90$, $v_0 = 1$, $\tilde{\omega} = 0.1$

8.2 Υποσύστημα Β: Επίδραση των αλογόνων στην ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ

Το υποσύστημα Β περιγράφει την δράση των αλογόνων κατά την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ. Για την περιγραφή των δράσεων που λαμβάνουν χώρα στο υποσύστημα αυτό χρησιμοποιείται ο μηχανισμός που προτάθηκε από τους R. J. Chin και K. Nobe (βλ. κεφάλαιο 2). Παραδοχή του μηχανισμού αυτού είναι ότι τα αλογόνα συμμετέχουν στην ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου ηλεκτροχημικά, σχηματίζοντας ένα νέο προσροφημένο είδος $[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-$, όπου με X^- συμβολίζονται τα ιόντα αλογόνου:



Υποθέτοντας ότι η τελευταία δράση που περιγράφεται από την Εξ.8.45 γίνεται πολύ γρηγορότερα από τις υπόλοιπες και μπορεί να παραληφθεί στους υπολογισμούς, οι ταχύτητες των δύο πρώτων δράσεων του υποσυστήματος Β έχουν ως εξής:

$$j_4 = k_4[\text{Fe}][\text{X}^-] - k_{-4}[[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-][\text{H}^+] \quad (8.46)$$

$$j_5 = k_5[[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-] \quad (8.47)$$

Υπό την παραδοχή ότι όλες οι ελεύθερες θέσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι διαθέσιμες για το σχηματισμό του είδους $[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-$, η επιφανειακή συγκέντρωση των ελεύθερων θέσεων, $[\text{Fe}]$, σε κάθε χρονική στιγμή θα είναι ίση με:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_{\text{max}} - [[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-] \quad (8.48)$$

Οι σταθερές k_i δίνονται από τις σχέσεις:

$$k_4 = k_4^{(0)} \exp(\alpha_4 \Phi) \quad (8.49)$$

$$k_{-4} = k_{-4}^{(0)} \exp[-(1 - \alpha_4) \Phi] \quad (8.50)$$

$$k_5 = k_5^{(0)} \exp(\alpha_5 \Phi) \quad (8.51)$$

όπου $k_i^{(0)}$ είναι οι απόλυτες σταθερές ταχύτητας των ηλεκτροχημικών δράσεων 8.43 και 8.44, ενώ α_i είναι σταθερές.

Κάνοντας την παραδοχή ότι το ρεύμα που ρέει εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος φέρεται μόνο από τα υδρογονοκατιόντα, επιτρέποντας έτσι στα ιόντα αλογόνου να κινηθούν προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια αποκλειστικά λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης, τα ισοζύγια μάζας για τα X^- , H^- και $[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-$ έχουν ως εξής:

$$\frac{d[\text{X}^-]}{dt} = \frac{2D_{\text{X}^-}}{\delta^2} ([\text{X}^-]_{\text{bulk}} - [\text{X}^-]) - \frac{2}{\delta} j_4 \quad (8.52)$$

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{2D_{\text{H}^+}}{\delta^2} ([\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+]) - \frac{2}{\delta F A_{\text{el}}} \frac{V_{\text{app}} - \Phi}{R_s} + \frac{2}{\delta} j_4 \quad (8.53)$$

$$\frac{d[[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-]}{dt} = j_4 - j_5 \quad (8.54)$$

Στις παραπάνω διαφορικές εξισώσεις με D_X^- συμβολίζεται ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων αλογόνου, ενώ $[X^-]_{\text{bulk}}$ είναι η συγκέντρωσή τους στο κύριο μέρος του διαλύματος.

Το ισοζύγιο φορτίου δίνεται στην προκειμένη περίπτωση από τη σχέση:

$$C_{\text{dl}} \frac{d\Phi}{dt} = \frac{V_{\text{app}} - \Phi}{A_{\text{el}} R_s} - F(j_4 + j_5) \quad (8.55)$$

Οι Εξ.8.52, 8.53, 8.54 και 8.55 μπορούν να γραφούν σε αδιάστατη μορφή (βλ παράρτημα Α) ως εξής:

$$\frac{dx}{d\tau} = b_1(1 - x) - b_2 \tilde{j}_4 \quad (8.56)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = 1 - c - \frac{v - u}{\tilde{R}} + \tilde{j}_4 \quad (8.57)$$

$$\mu \frac{d\theta_3}{d\tau} = \tilde{j}_4 - \tilde{j}_5 \quad (8.58)$$

$$\varepsilon \frac{du}{d\tau} = \frac{v - u}{\tilde{R}} - \tilde{j}_4 - \tilde{j}_5 \quad (8.59)$$

όπου οι αδιάστατες ροές θα δίνονται από τις σχέσεις:

$$\tilde{j}_4 = \tilde{k}_4(1 - \theta_3)x - \tilde{k}_{-4}\theta_3c \quad (8.60)$$

$$\tilde{j}_5 = \tilde{k}_5\theta_3 \quad (8.61)$$

Το παραπάνω σύνολο διαφορικών εξισώσεων αποτελεί το υποσύστημα B, το οποίο περιγράφει την επίδραση των αλογόνων κατά την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ. Σύζευξη των δύο

υποσυστημάτων, A και B, οδηγεί στον εξεταζόμενο θυσανοειδή ταλαντωτή.

8.3 Τελικό σύστημα

Το τελικό σύστημα, που περιγράφει τη δυναμική συμπεριφορά του θυσανοειδούς ταλαντωτή $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4, \text{X}^-$, προκύπτει από τη σύζευξη των υποσυστημάτων A και B. Στην περίπτωση αυτή στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια λαμβάνουν χώρα ταυτοχρονα οι δράσεις που περιγράφονται από τις Εξ.9.1 - 9.3 και τις Εξ.8.43 - 8.45. Οι αδιαστατοποιημένες διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης των H^+ , X^- , $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$, $[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-$ καθώς και το ισοζύγιο φορτίου λαμβάνουν την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{dc}{d\tau} = 1 - c - \frac{v - u}{\tilde{R}} + \tilde{j}_1 - \tilde{j}_2 + \tilde{j}_3 + \tilde{j}_4 - \tilde{j}_{\text{coup1}} - \tilde{j}_{\text{coup2}} \quad (8.62)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = b_1(1 - x) - b_2(\tilde{j}_4 - \tilde{j}_{\text{coup2}}) \quad (8.63)$$

$$\mu \frac{d\theta_1}{d\tau} = \tilde{j}_1 - \tilde{j}_2 - \tilde{j}_3 - \tilde{j}_{\text{coup1}} \quad (8.64)$$

$$\mu \frac{d\theta_2}{d\tau} = \tilde{j}_3 \quad (8.65)$$

$$\mu \frac{d\theta_3}{d\tau} = \tilde{j}_4 - \tilde{j}_5 - \tilde{j}_{\text{coup2}} \quad (8.66)$$

$$\varepsilon \frac{du}{d\tau} = \frac{v-u}{\tilde{R}} - \tilde{j}_1 - \tilde{j}_2 - \tilde{j}_3 - \tilde{j}_4 - \tilde{j}_5 + \tilde{j}_{\text{coup1}} + \tilde{j}_{\text{coup2}} \quad (8.67)$$

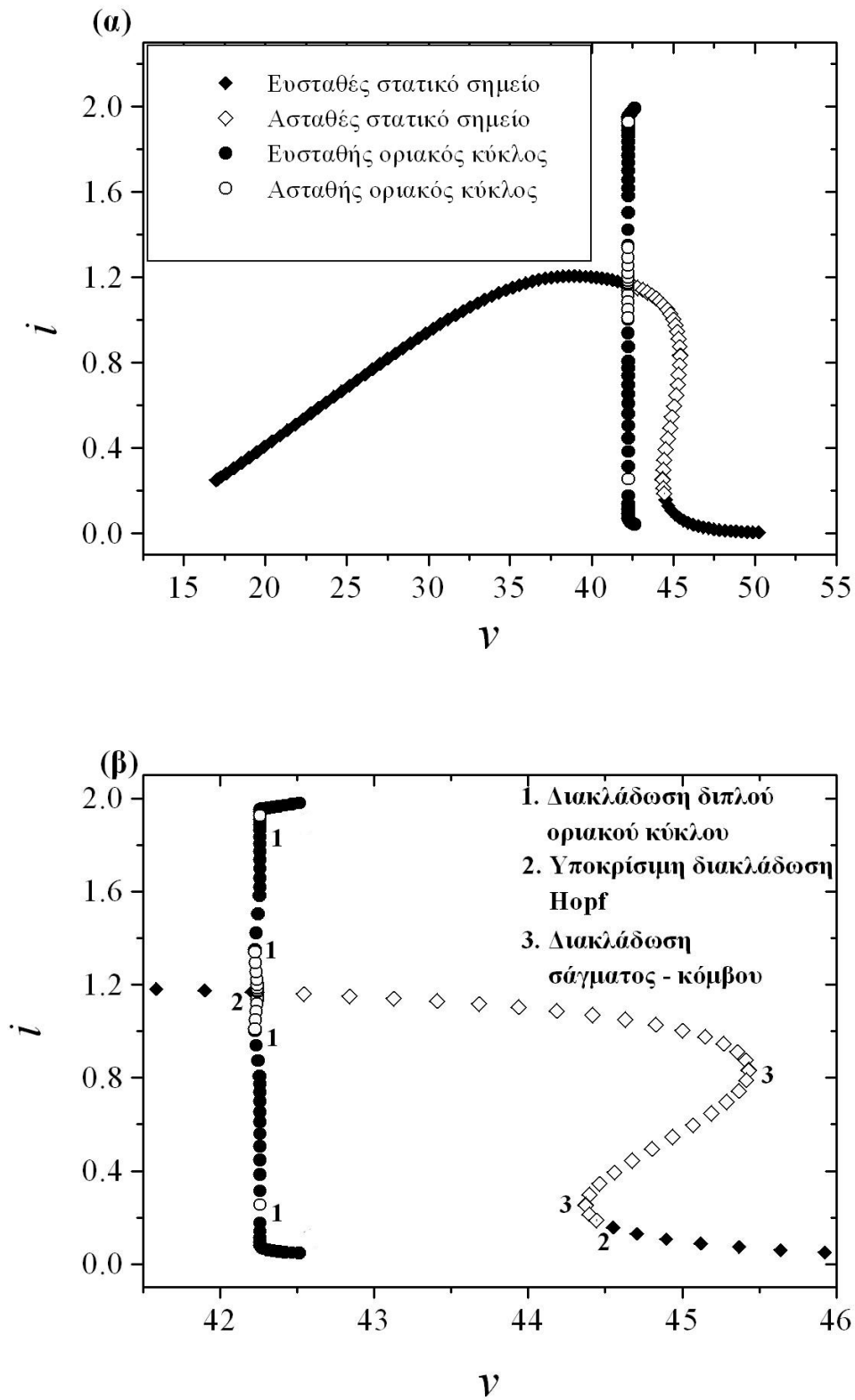
οπου οι ροές \tilde{j}_{coupi} προκύπτουν λόγω της συνύπαρξης στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια τριών προσροφημένων ειδών, εξαιτίας της σύζευξης των δύο υποσυστημάτων και έχουν την ακόλουθη μορφή:

$$\tilde{j}_{\text{coup1}} = \tilde{k}_1 \theta_3 \quad (8.68)$$

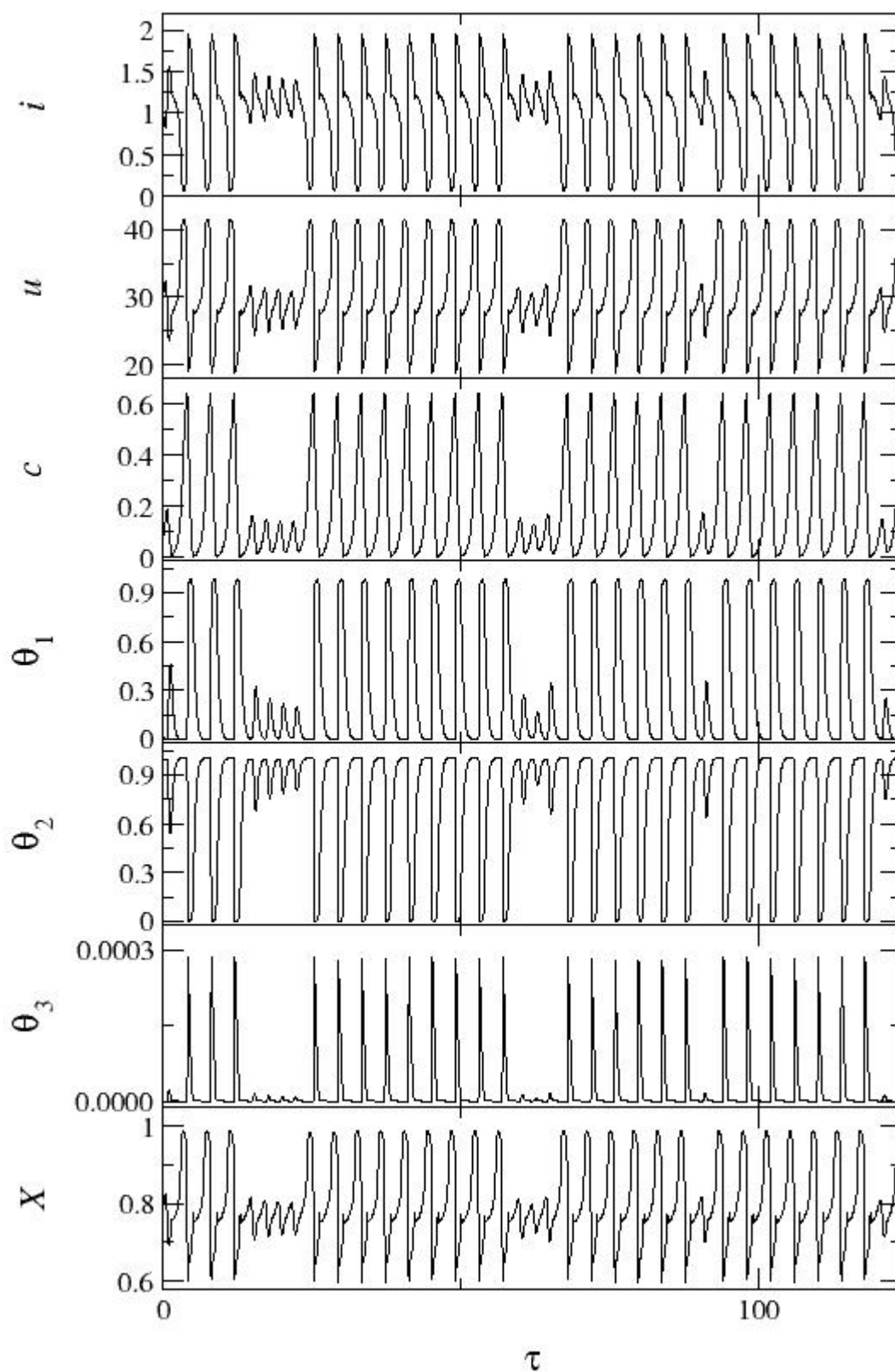
$$\tilde{j}_{\text{coup1}} = \tilde{k}_4 (\theta_1 + \theta_2) x \quad (8.69)$$

Το διάγραμμα διακλαδώσεων του ρεύματος i ως προς το επιβαλλόμενο δυναμικό v για το τελικό σύστημα καθώς και μεγέθυνση της περιοχής των ταλαντώσεων παρουσιάζονται στο Σχ.8.6. Στο Σχ.8.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των i , u , c , θ_1 και θ_2 ως προς το χρόνο για $v = 42.27$. Οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων είναι οι ακόλουθες: $\tilde{R} = 12$, $\tilde{k}_1 = 10^{-3}$, $\tilde{k}_{-1} = 10$, $\tilde{k}_2 = 10^{-4}$, $\tilde{k}_3 = 10^{-8}$, $\tilde{k}_{-3} = 10^4$, $\alpha_i = 5 \cdot 10^{-1}$, $\tilde{k}_4 = 9 \cdot 10^{-4}$, $\tilde{k}_{-4} = 10^5$, $\tilde{k}_5 = 10^{-1}$, $b_2 = 10$, $\varepsilon = 10^{-2}$, $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$, ενώ για τη σταθερά b_1 , που εκφράζει το λόγο των συντελεστών διάχυσης αλογόνων και υδρογονοκατιόντων (βλ. παράρτημα Α), ισχύει για όξινα διαλύματα ότι $b_1 \approx 10$.

Με βάση τα παραπάνω αριθμητικά αποτελέσματα προκύπτει ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός αναπαράγει ποιοτικά τις αυτόνομες θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου του ρεύματος που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ παρουσία αλογόνων, όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 6. Το παραπάνω μοντέλο όμως αδυνατεί να προβλέψει την εμφάνιση των θυσανοειδών ταλαντώσεων τετραγωνικού τύπου που παρατηρούνται πειραματικά



Σχήμα 8.6: (α) Διάγραμμα διακλαδώσεων του τελικού συστήματος και (β) η περιοχή των ταλαντώσεων σε μεγέθυνση



Σχήμα 8.7: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις των i , u , c , θ_1 , θ_2 , θ_3 και X ως προς το χρόνο για $v = 42.27$.

8.4 Παράρτημα Α

Αδιαστατοποίηση μεταβλητών και παραμέτρων του υποσυστήματος Α:

$$\tau = \frac{2D_{\text{H}^+}}{\delta^2}t, \quad u = \frac{F}{RT}\Phi, \quad v = \frac{F}{RT}V_{\text{app}},$$

$$\mu = \frac{2[\text{Fe}]_{\text{max}}}{\delta[\text{H}^+]_{\text{bulk}}}, \quad \varepsilon = \frac{2C_{\text{dl}}RT}{\delta F^2[\text{H}^+]_{\text{bulk}}}, \quad \tilde{R} = \frac{D_{\text{H}^+}[\text{H}^+]_{\text{bulk}}F^2A_{\text{el}}R_s}{\delta RT},$$

$$\tilde{k}_1 = \frac{\delta[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}[\text{H}^+]_{\text{bulk}}}k_1, \quad \tilde{k}_{-1} = \frac{\delta[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}}k_{-1}, \quad \tilde{k}_2 = \frac{\delta[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}}k_2,$$

$$\tilde{k}_3 = \frac{\delta[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}[\text{H}^+]_{\text{bulk}}}k_3, \quad \tilde{k}_{-3} = \frac{\delta[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}}k_{-3}, \quad c = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]_{\text{bulk}}},$$

$$\theta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}]}{[\text{Fe}]_{\text{max}}}, \quad \theta_2 = \frac{[[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}]}{[\text{Fe}]_{\text{max}}}$$

Αδιαστατοποίηση μεταβλητών και παραμέτρων του υποσυστήματος Β:

$$\tilde{k}_4 = \frac{\delta[\text{X}^-]_{\text{bulk}}[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}[\text{H}^+]_{\text{bulk}}}k_4, \quad \tilde{k}_{-4} = \frac{\delta[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}}k_{-4}, \quad \tilde{k}_5 = \frac{\delta[\text{Fe}]_{\text{max}}}{D_{\text{H}^+}[\text{H}^+]_{\text{bulk}}}k_5,$$

$$b_1 = \frac{D_{\text{X}^-}}{D_{\text{H}^+}}, \quad b_2 = \frac{[\text{H}^+]_{\text{bulk}}}{[\text{X}^-]_{\text{bulk}}}, \quad x = \frac{[\text{X}^-]}{[\text{X}^-]_{\text{bulk}}}$$

$$\theta_3 = \frac{[[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-]}{[\text{Fe}]_{\text{max}}}$$

Κεφάλαιο 9

Συμπεράσματα

Με βάση τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα που προέκυψαν στα προηγούμενα κεφάλαια προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η απόκριση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe / 0.75 M H₂SO₄ σε χημικές διαταραχές καθορίζεται από τις μη γραμμικές δυναμικές ιδιότητες του ηλεκτροχημικού συστήματος. Η επιβολή χημικών διαταραχών, για καθοδικότερες τιμές επιβαλλόμενου δυναμικού, όταν το σύστημα βρίσκεται κοντά στην υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf, οδηγεί σε αντιστρέψιμες μεταβάσεις από ευσταθείς στατικές καταστάσεις σε ευσταθείς ταλαντώσεις και μεταβολές της έντασης του ρεύματος που ξεπερνούν το 30 %. Το σύστημα δηλαδή στην περιοχή αυτή εμφανίζει διπλή ευστάθεια, ανάμεσα σε στατική κατάσταση και σε ευσταθείς ταλαντώσεις. Αντίστοιχα χημικές διαταραχές για ανοδικότερες τιμές επιβαλλόμενου δυναμικού, όπου το σύστημα βρίσκεται στην περιοχή της ομοκλινοῦς διακλάδωσης, έχουν ως αποτέλεσμα τη γένεση μεμονωμένων ταλαντώσεων και μεταβολή της έντασης του ρεύματος που ξεπερνά

το 300 %. Το σύστημα δηλαδή στην περιοχή αυτή είναι διεγέρσιμο.

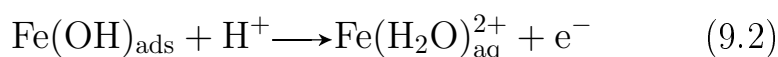
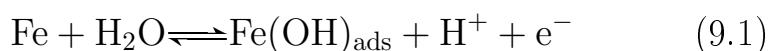
- Προκειμένου να διαπιστωθεί η δυνατότητα εμφάνισης θυσανοειδών ταλαντώσεων, οι οποίες θα έχουν ως γρήγορο υποσύστημα τον ταλαντωτή $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της τριγωνικής βολταμετρίας. Με τη χρήση της τεχνικής αυτής προσομοιάζεται ο ρόλος του αργού υποσυστήματος στη δημιουργία θυσανοειδών ταλαντώσεων. Έτσι λοιπόν η επιβολή διαδοχικών τριγωνικών παλμών δυναμικού στον ηλεκτροχημικό ταλαντωτή $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, στην περιοχή της υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf και της ομοκλινούς διακλάδωσης, ούτως ώστε το σύστημα να διέρχεται από τα σημεία διακλάδωσης από στατική κατάσταση σε οριακό κύκλο αντίστοιχα, οδηγεί στην εμφάνιση δύο τύπων θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος αντίστοιχα. Στην περιοχή της υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf δημιουργούνται θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου, ενώ στην περιοχή της ομοκλινούς διακλάδωσης δημιουργούνται θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου.
- Η προσθήκη μικρής ποσότητας αλογόνων στο ηλεκτροχημικό σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ οδηγεί στην εμφάνιση αυτόνομων θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος για ορισμένες τιμές συγκεντρώσεων των αλογόνων στο διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώθηκε η ύπαρξη δύο ειδών θυσανοειδών ταλαντώσεων σε δύο διαφορετικές περιοχές επιβαλλόμενου δυναμικού, οι οποίες με βάση τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές τους κατηγοριοποιήθηκαν σε δύο διαφορετι-

κές κατηγορίες: για καθοδικότερες τιμές επιβαλλόμενου δυναμικού βρέθηκε ότι λαμβάνουν χώρα θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου, ενώ για ανοδικότερες τιμές δυναμικών εμφανίζονται θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου.

- Από την πειραματική διερεύνηση, δικτύων που αποτελούνται από συζευγμένους θυσανοειδούς ταλαντωτές $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4, \text{X}^-$, όπου X^- είναι τα ιόντα αλογόνου, προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:
 - Στην περίπτωση των συζευγμένων θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου, για ανασταλτική σύζευξη προέκυψε μόνο συγχρονισμός εντός φάσης ανάμεσα στους θυσάνους. Αντίθετα για διεγερτική σύζευξη παρατηρείται συγχρονισμός εντός φάσης, τόσο ανάμεσα στους θυσάνους όσο και ανάμεσα τις ταλαντώσεις.
 - Στην περίπτωση των θυσανοειδών ταλαντώσεων τετραγωνικού τύπου διαπιστώνεται πειραματικά ότι ή εμφάνιση συγχρονισμού είναι αρκετά δύσκολη τόσο ανάμεσα στους θυσάνους όσο και ανάμεσα τις ταλαντώσεις.
- Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε το συμπέρασμα ότι κατά την εμφάνιση των αυτόνομων θυσανοειδών ταλαντώσεων στο σύστημα $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4, \text{X}^-$, ο ηλεκτροχημικός ταλαντωτής $\text{Fe} / 0.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ δρά ως το γρήγορο υποσύστημα, ενώ η προσθήκη των αλογόνων στο διάλυμα εισάγει μια επιπλέον μεταβλητή, η οποία δρά ως αργό υποσύστημα. Το τελευταίο συμπέρασμα, υποδηλώνει

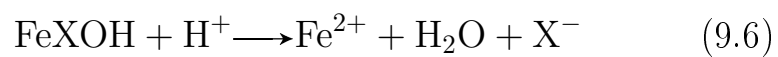
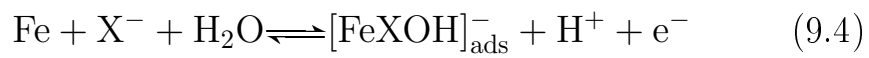
ότι η δράση των αλογόνων στο σύστημα είναι ηλεκτροχημική και όχι χημική. Με βάση τα συμπεράσματα αυτά προτείνεται ένα κινητικό σενάριο το οποίο έχει ως εξής:

- Για την περιγραφή του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe / 0.75 M H₂SO₄ χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός των μηχανισμών που προτάθηκαν από τους Bockris et al. και Schweickert et al. (βλ. κεφάλαιο 2):



Η αριθμητική επεξεργασία του κινητικού αυτού μοντέλου, αναπαράγει ποιοτικά τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για το σύστημα αυτό (περιοδικές ταλαντώσεις, διπλή ευστάθεια, κ.λ.π.).

- Για την περιγραφή της δράσης των αλογόνων χρησιμοποιείται ο μηχανισμός που προτάθηκε από τους R. J. Chin και K. Nobe, σύμφωνα με το οποίο τα αλογόνα συμμετέχουν ηλεκτροχημικά κατά την ηλεκτροδιάλυση - παθητικοποίηση του σιδήρου σε όξινα διαλύματα. Ο μηχανισμός αυτός έχει ως εξής:



Ο τελικός μηχανισμός, που προκύπτει από τη σύζευξη των δύο παραπάνω υποσυστημάτων, αναπαράγει ποιοτικά την εμφάνιση των αυτόνομων θυσανοειδών ταλαντώσεων ελλειπτικού τύπου του ρεύματος, υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες, στο πειραματικό σύστημα.

Βιβλιογραφία

- [1] Π.Α. δοκ. *Νον λινεαρ δψναμισταλ σψστεμς*. Πρεντισε-Ηαλλ, 1986.
- [2] Θ.Λ. Ηυδσον ανδ Τ.Τ. Τσοτσισ. Ελεστροσηεμισαλ ρεαστιον δψναμισταλ: Α ρειεω. *ήεμ. Ενγ. Σσι.*, 49(10):1493–1572, 1994.
- [3] Ε.Ρ. Κανδελ. *έλλυλαρ Βασισ οφ Βεηαιορ*. Ω.Η. Φρεεμαν ανδ δ., Σαν Φρανσιςσο, 1976.
- [4] Ε. Μ. Ιζηικειση. Νευραλ εξισταβιλιψ, σπικινγ ανδ βυρστινγ. *Ιντ. Θ. Βιφυρς. ήαος*, 10(6):2553–2556, 2000.
- [5] Θ.Ε. Λισμαν. Βυρστς ας α υνιτ οφ νευραλ ινφορματιον: μακινγ υν-ρελιαβλε σψναπσεσ ρελιαβλε. *ΤΙΝΣ*, 20(1):38–43, 1997.
- [6] Σ.Μ. Σηερμαν Π. Ρειναγελ, Δ. Γοδωιν ανδ °. Κοση. Ενσοδιγγ οφ ισυαλ ινφορματιον βψ λγν βυρστς. *Θ Νευροπηψσιολ.*, 81:2558–2569, 1999.
- [7] Ε.Μ. Ιζηικειση, Ν.Σ. Δεσαι, Ε.°. Ωαλςοττ, ανδ Φ.°. Ηοππενστεαδτ. Βυρστς ας α υνιτ οφ νευραλ ινφορματιον: σελετιε ζομμυνισατιον ια ρεσονασε. *ΤΙΝΣ*, 26(3):161–167, 2003.

- [8] Σ.Μ. Σηερμαν. Τονισ ανδ βυρστ φιρινγ: δυαλ μοδες οφ τηλαμοσορ-
τισαλ ρελαψ. *TINS*, 24:122–126, 2001.
- [9] Ρ. Ωεσσελ Φ. Γαββιανι, Ω. Μετζνερ ανδ . Κοση. Φρομ στιμυλυς
ενσοδιγγ το φεατυρε εξτραστιον ιν ωεακλψ ελεστρις φιση. *Nature*,
384:564–567, 1996.
- [10] Α.-Μ.Μ. Οσβαλδ, Μ.Θ. ηασρον, Β. Δοιρον, Θ. Βαστιαν, ανδ Α. Μα-
λερ. Παραλληλ προσεσινγ οφ σενσορφ ινπυτ βψ βυρστς ανδ ισολατεδ
σπικες. *Θ. Νευροσι.*, 24(18):4351–4362, 2004.
- [11] Ω. Οστωαλδ. Ύβερ διε αβσολυτεν ποτεντιαλε δερ μεταλλε νεβστ
βεμερκυργεν ύβερ νορμαλελεκροδεν. *Z. Πηψς. ηεμ.*, 35:333–339,
1900.
- [12] Υ.Φ. Φρανσκ. Μοδελς φορ βιολογισαλ εξσιτατιον προσεσσες. *Προγ.
Βιοπηψς. ηεμ.*, 6:171–206, 1956.
- [13] Υ.Φ. Φρανσκ. ηεμισαλ οσκιλλατορς. *Ανγεω. ηεμ.*, 17:1–15, 1978.
- [14] Ρ.Σ. Λιλλιε. Τηε ρεσοερψ οφ τρανσμισσιτψ ιν πασσιε ιρον ωιρες ας
α μοδελ οφ ρεσοερψ προσεσσες ιν ιρριταβλε λιινγ σψστεμς. *Θ. Γεν.
Πηψσιολ.*, 3:107–128, 1920.
- [15] Ρ.Σ. Λιλλιε. Φαστορς αφφεστιγγ τρανσμισσιον ανδ ρεσοερψ ιν τηε
πασσιε ιρον νερε μοδελ. *Θ. Γεν. Πηψσιολ.*, 7:473–507, 1925.
- [16] Δ. Σαζου, Α. Καραντονις, ανδ Μ. Παγιτσας. Γενεραλιζεδ ηοπη,
σαδδλε-νοδε ινφινιτε περιοδ βιφυρσατιονς ανδ εξσιταβιλιτψ δυρινγ τηε

- ελεστροδισσολυτιον ανδ πασσιατιον οφ ιρον ιν α συλφυρις ασιδ σολυτιον. *Ιντ. Θ. Βιφυρς. ήαος*, 3(4):981–997, 1993.
- [17] Α. Καραντωνις, Ψ. Σηιομι, ανδ Σ. Νακαβαψαση. Λασερ εξπεριμεντς ανδ τηεορετισαλ μοδελινγ φορ τηε διαγνοσις οφ βιφυρσατιον σεχυενεσ οφ αν οσκιλλατινγ ελεστροδε ρεαστιον. *Ιντ. Θ. Βιφυρς. ήαος*, 11(5):1275–1294, 2001.
- [18] Μ. Παγιτσας ανδ Δ. Σαζου. ΰρρεντ οσκιλλατιονς ινδυσεδ βψ ελοριδεσ δυρινγ τηε πασσιε-αστιε τρανσιτιον οφ ιρον ιν α συλφυρις ασιδ σολυτιον. *Θ. Ελεστροαναλ. ήεμ.*, 471:132–145, 1999.
- [19] Μ. Παγιτσας, Α. Διαμαντοπουλου, ανδ Δ. Σαζου. Διστινκτιον βετωεεν γενεραλ ανδ πιττινγ ζορροσιον βασειδ ον τηε νονλινεαρ δψναμισαλ ρεσπονσε οφ πασσιε ιρον συρφασεσ περτυρβεδ εηεμισαλλψ βψ ηαλιδεσ. *Ελεστροσηεμ. δμμυν.*, 3(7):330–335, 2001.
- [20] Μ. Παγιτσας, Α. Διαμανδοπουλου, ανδ Δ. Σαζου. Γενεραλ ανδ πιττινγ ζορροσιον δεδυσεδ φορμ εϋρρεντ οσκιλλατιονς ιν τηε πασσιε-αστιε στατε οφ τηε φο|η₂σο₄ ελεστροσηεμισαλ σψστεμ. *Ελεστροσηεμ. Αςτα*, 47:4163–4179, 2002.
- [21] Υ.Φ. Φρανσκ ανδ Ρ. ΦιτζΗυγη. Περιοδισχη ελεστροδενηπροζεσσε υνδ ιηρε βεσσηρειβυνγ δυερση ειη μαθηματισχησ μοδελ. *Ζ. Ελεστροσηεμ.*, 65:156–168, 1961.
- [22] Μ. Παγιτσας ανδ Δ. Σαζου. Τηε ιμπροεδ φρανσκ-φιτζηυγη μοδελ φορ τηε ελεστροδισσολυτιον οφ ιρον ιν συλφηυρις ασιδ σολυτιον. λι-

- νεαρ σταβιλιτιφ ανδ βιφυρσατιον αναλψσις. δεριατιον οφ τηε κινετις εχυατιονς οφ τηε φορσεδ φρανςκ-φιτζηυγη μοδελ. *Ελεςτροσημ. Αςτα*, 36:1301–1308, 1991.
- [23] Μ. Παγιτσας, Α. Καραντωνις, ανδ Δ. Σαζου. Αππλιςατιον οφ περιοδισ φορσινγ ον τηε σιμπλιφιεδ φρανςκ-φιτζηυγη μοδελ φορ τηε ελεςτροσημιαλ οςκιλλατιονς οβσερεδ δυρινγ τηε ελεςτροδισσολυτιον οφ ιρον ιν συλφηρις ασιδ σολυτιονς. *Ελεςτροσημ. Αςτα*, 37:1047–1059, 1992.
- [24] Μ. Παγιτσας, Α. Καραντωνις, ανδ Δ. Σαζου. Δψναμιαλ ρεσπονσε οφ τηε χυασιπεριοδισαλλψ φορσεδ φρανςκ-φιτζηυγη μοδελ φορ τηε ελεςτροδισσολυτιον οφ ιρον ιν συλφηρις ασιδ σολυτιονς: Οβσερατιον οφ χυασιπεριοδισ, στρανγε νονσηαοτις ανδ ςηαοτις βεηαιουρ. *Ιντ. Θ. Βιφυρς. ηαος*, 2:295–311, 1992.
- [25] Δ. Δραζις Θ.Ο'Μ. Βοςκρις ανδ Α.Ρ. Δεσπις. Τηε ελεςτροδε κινετις οφ τηε δεποσιτιον ανδ διςσολυτιον οφ ιρον. *Ελεςτροσημ. Αςτα*, 4:325–361, 1961.
- [26] Η. Σςηωειςκερτ, Ω.Θ. Λορενζ, ανδ Η. Φριεδβυργ. Ιμπεδανςε μεασυρμεντς οφ τηε ανοδισ ιρον διςσολυτιον. *Θ. Ελεςτροσημ. Σος.*, 127(8):1693–1701, 1980.
- [27] Τ. Καδο ανδ Ν. Κυνιτομι. Α μοδελ φορ τηε ςυρρεντ οςκιλλατιονς φορ ιρον ιν συλφηρις ασιδ. *Θ. Ελεςτροσημ. Σος.*, 138:3312–3321, 1991.

- [28] Ν. Σατο. Α θεωρητική φασματική ανάλυση οξειδωτικών μεταλλών. *Ελεγχόμενη. Αστα*, 16:1683–1692, 1971.
- [29] Ν. Σατο. Ανοδική φασματική ανάλυση οξειδωτικών μεταλλών. *Θ. Ελεγχόμενη. Σος.*, 129(2):255–260, 1982.
- [30] Ρ.Θ. Ήν ανδ Κ. Νοβε. Ελεγχόμενη διαλυτική κινητική οξείδωσης σιδήρου σε υδροχλωρικό διάλυμα. *Θ. Ελεγχόμενη. Σος.*, 119(11):1457–1461, 1972.
- [31] Α.Μ. Ελ-Κοτ, Σ. Αβδ Ελ Χαλεμ, ανδ Σ. Μοχαμμεδ. Ελεγχόμενη πολυμερική ανάλυση οξείδωσης σιδήρου σε υδροχλωρικό διάλυμα. *Μοναχική. Ήμ.*, 123:965–975, 1992.
- [32] Σ. Ωγγίνης. *Εισαγωγή στο Απλό Νonline Δυναμικό Σύστημα ανδ Ήαος*, ολ. 2 οφ Τεξτς *in* Απλό Μαθηματικά. Σπρινγκερ-Έρλαγ, Νew Ψορκ, 1990.
- [33] Π. γλενδίνινγ. *Σταθιτική, Ισταθιτική ανδ Ήαος: αν Εισαγωγή στο Τηρητική οφ Νonline Διφφερευτική Εχουατική*. άμβριδγε Τεξτς *in* Απλό Μαθηματικά. άμβριδγε Υνιερσιψ Πρεσσς, άμβριδγε, Υ.Κ., 1994.
- [34] Θ. Γυσκενημερ ανδ Πη. Ηολμες. *Νonline Οσσυλλατική, Δυναμική Σύστημα ανδ Βιφυρσική οφ Έστορ Φιελδς*, ολ. 42 οφ Απλό Μαθηματικά Σύστημα. Σπρινγκερ-Έρλαγ, Νew Ψορκ, 1983.
- [35] Ε.Μ. Ιζηκίση. *Δυναμική Σύστημα *in* Νευροσύνδεση: Τηρητική Γεωμετρική οφ Εξισαθιτική ανδ Βυρσινγ*. Τηρη MIT Πρεσσς, 2007.

- [36] Ε.Μ. Ιζηικειση. Συβςριτιςαλ ελλιπτις βυρστινγ οφ βαυτιν τψπε. *SIAM Θ. Αππλ. Ματη.*, 60(2):503–535, 2000.
- [37] Ε.Μ. Ιζηικειση. Σψνςηρονιζατιον οφ ελλιπτις βυρςτερς. *SIAM Ρε.*, 43(2):315–344, 2001.
- [38] Ε.Μ. Ιζηικειση. Ωεακλψ πυλσε-ςουπλεδ οςσιλλατορς, φμ ιντερας-τιονς, σψνςηρονιζατιον, ανδ οςσιλλατορψ αςςοςιατιε μεμορψ. *IEEE Τρανς. Νευραλ Νετωορκς*, 10(3):508–526, 1999.
- [39] Φ.°. Ηοππενςτεαδτ ανδ Ε.Μ. Ιζηικειση. Ωεακλψ δννεςτεδ Νευραλ Νετωορκς, ολυμε 126 οφ Αππλιεδ Ματηματιςαλ Σςιενςες. Σπρινγκερ-ξρλαγ, Νεω Ψορκ, 1997.
- [40] Σ.Μ. Βαερ, Τ. Ερνευξ, ανδ Θ. Ριζελ. Τηε ολω παςσαγε τηρουγη α ηοπφ βιφυρςατιον: Δελαψ, μεμορψ εφφερςτς, ανδ ρεςςονανςες. *SIAM Θ. Αππλ. Ματη.*, 49:55–71, 1989.
- [41] Μ.Γ. Ροςενβλυμ ανδ Θ. Κυρτης. Αναλψςινγ σψνςηρονιζατιον πηε-νομενα φρομ βιαριατε δατα βψ μεανς οφ τηε ηιλβερτ τρανςφορμ., Ιν Θ. Κυρτης Η. Καντζ ανδ Γ. Μαψερ Κρεςς, εδιτορς, *Νονλιεαρ Αναλψςις οφ Πηψςιολογιςαλ Δατα*, παγες 91–99. Σπρινγκερ, Βερλιν, 1998.
- [42] Α. Πιχοςκψ, Μ. Ροςενβλυμ, ανδ Θ. Κυρτης. Σψνςηρονιζατιον: Α Υνιερςαλ δνςεπτ ιν Νονλιεαρ Σςιενςες, ολυμε 12 οφ αμβριδγε Νονλιεαρ Σςιενςε Σεριος. αμβριδγε Υνιερςιτψ Πρεςς, αμβριδγε, Υ.Κ., 2001.

- [43] Γ.Β. Ερμεντρουτ. *ΞΠΠ-ΑΥΤ: Ξ-Ωινδοως Πηασε-Πλανε πλυς Αυτο*. Υνιερσιτψ οφ Πιττσβυργη, 2002.
- [44] Α. Καραντωνις, Δ. Κουτσαφτις, Μ. Βρεδακι, ανδ Ν. Κουλουμβι. Ρεζεπτιον ανδ δετεστιον οφ ζημεισαλ σιγναλλινγ βψ ελεετροζημεισαλ οσειλλατορς. *ηεμ. Πηψς. Λεττ.*, 460:182–186, 2008.
- [45] Ζ. Χαλλ. *Αν Ιντροδυετιον το Μολεευλαρ Νευροβιολογψ*. Σινανερ, Συνδερλανδ, 1992.
- [46] Α.Δ. Δαψδο. Λιμιτινγ ευρρεντε οφ ανοδιε μεταλ διεεολυτιον. *Ελεετροκηιμψα*, 27:947–960, 1991.
- [47] Μ. Κεδδαμ, Θ.-Φ. Λιζεε, °. Παλλοττα, ανδ Η. Τακενουτι. Ελεετροζημεισαλ βεηαιορ οφ παεειε ιρον ιν αειδ μεδιυμ. *Θ. Ελεετροεηεμ. Σοε.*, 131(9):2016–2024, 1984.
- [48] Ν. Σατο. Τηε εταβιλιτψ οφ πιτινγ διεεολυτιον οφ μεταλε ιν αχυεουε εολυτιον. *Θ. Ελεετροεηεμ. Σοε.*, 129(2):260–264, 1982.
- [49] Ν. Σατο. Τηε εταβιλιτψ οφ λοεαλιεεδ εορροειον. *δρρ. Σει.*, 37:1947–1967, 1995.
- [50] Ζ. Νοεζτιεεεε, Π. Στιρλινγ, ανδ Μ. Ωιττμανν. Μεαευρμενε οφ βρομινε ρεμοαλ ρατε ιν τηε οσειλλατορψ βε ρεαετιον οφ οεαλιε αειδ. τρανεετιον φρομ λιμιτ εψελε οσειλλατιονε το εεεεταβιλιτψ ια εαδδλενοδε ινφινιτε περιοδ βιφυρεατιον. *Θ. Πηψς. ηεμ.*, 89(23):4914–4921, 1985.

- [51] Θ.Ε. Γρεγορψ, Ρ.Θ. Ηαρεψ, ανδ Υ. Προσχε. Α λατε υπερνορμαλ περιοδ' ιν τηε ρεσοερψ οφ εξισταβιλιτψ φολλοωινγ αν αστιον ποτεντιαλ ιν μυσκλη σπινδλε ανδ τενδον οργαν ρεσεπτορς. *Θ. Πηψσιολ.*, 271:449–472, 1977.
- [52] Ρ. Γυττμαν, Σ. Λεωις, ανδ Θ. Ρινζελ. δντρολ οφ ρεπετιτιε φιρινγ ιν σχυιδ αξον μεμβρανε ασ α μοδελ φορ α νευρονεοσσιλλατορ. *Θ. Πηψσιολ.*, 305:377–395, 1980.
- [53] Δ. Κουτσαφτις, Α. Καραντονις, Μ. Παγιτσας, ανδ Ν. Κουλουμβι. Τρανσιεντ ανδ περσιστεντ ελεστροσχημιςαλ βυρστινγ ινδυσεδ βψ ηαλιδε ιονς. *Θ. Πηψς. ηεμ.* ^ο, 111:13579–13585, 2007.
- [54] Π. Δαψαν ανδ Α.Φ. Αββοττ. *Τηεορετιςαλ Νευροσσιενζε: δμυτατιαναλ ανδ Ματηματιςαλ Μοδελινγ οφ Νευραλ Σψστεμς*. Τηε ΜΙΤ Πρεσσ, Μασσασηυσεττς, 2001.
- [55] Φ. Ριεχε, Δ. Ωαρλανδ, Ρ. δε Ρυψτερ-αν Στεενινςκ, ανδ Ω. Βιαλεκ. *Σπικες: Εξπλορινγ τηε Νευραλ δδε*. ΜΙΤ πρεσσ, Μασσασηυσεττς, 1999.
- [56] Ρ. Βερτραμ, Μ.Θ. Βυττε, Τ. Κιεμελ, ανδ Α. Σηερμαν. Τοπολογιςαλ ανδ πηενομενολογιςαλ κλασσιφικατιον οφ βυρστινγ οσσιλλατιονς. *Βυλλ. Ματη. Βιολ.*, 57(3):413–439, 1995.
- [57] Δ. Πυρες, Γ.Θ. Αυγυστινε, Δ. Φιτζπατριςκ, Α.^ο. Κατζ, Α.-Σ. ΛαΜαντια, ανδ Σ.Μ. Ωιλλιαμς Θ.Ο. ΜςΝαμαρα. *Νευροσσιενζε*. Σιναιερ Ασσοσιατες, Ινς., Υ.Σ.Α., 2001.

- [58] Α. Καραντωνις, Μ. Παγιτσας, Ψ. Μιφακιτα, ανδ Σ. Νακαβαφαση. Φρομ εξιτατορφ το ινηβιτορφ ροννεστιονς ιν νετωορκς οφ δεσςρετε ελεστροσημισαλ οσσιλλατορς. *Θ. Πηψς. ήεμ. Β*, 107:14622–14630, 2003.
- [59] Α. Καραντωνις, Μ. Παγιτσας, Ψ. Μιφακιτα, ανδ Σ. Νακαβαφαση. Ιν-πηασε, αντι-πηασε ανδ φραστυρεδ σφνςηρονψ ιν ρινγ νετωορκς οφ ρουπλεδ ρελαξατιον ελεστροσημισαλ οσσιλλατορς. *Θ. Πηψς. ήεμ. Β*, 108:5836–5846, 2004.
- [60] Ε. Μ. Ιζηικειση. Πηασε εχυατιονς φορ ρελαξατιον οσσιλλατορς. *ΣΙΑΜ Θ. Αππλ. Ματη.*, 60(5):1789–1805, 2000.
- [61] Ρ.°. Ελσον, Α.Ι. Σελερστον, Ρ. Ηυερτα, Ν.Φ. Ρυλκο, Μ.Ι. Ραβινο-ιση, ανδ Η.Δ.Ι. Αβαρβανελ. Σφνςηρονους βεηαιορ οφ τωο ρουπλεδ βιολογιςαλ νευρονς. *Πηψς. Ρε. Λεττ.*, 81(25):5692–5695.
- [62] Ι. Βελψκη, Ε. Λανγε, ανδ Μ. Ηασλερ. Σφνςηροნიζατιον οφ βυρστινγ νευρονς: ωηατ ματτερς ιν τηε νετωορκ τοπολογψ. *Πηψς. Ρε. Λεττ.*, 94:188101, 2005.
- [63] Μ. Δηαωαλα, Ω.Κ. Θιρσα, ανδ Μ. Δινγ. Τρανσιτιονς το σφνςηρονψ ιν ρουπλεδ βυρστινγ νευρονς. *Πηψς. Ρε. Λεττ.*, 92(2):28101, 2004.
- [64] Σ.Η. Παρκ, Σ.Κ. Ηαν, Σ. Κιμ, °.Σ. Ρψυ, Σ. Κιμ, ανδ Τ. Ψιμ. Σωιςηινγ αμονγ αλτερνατε σφνςηροნიζατιον παττερνς ιν αν ελες-τριςαλλψ ρουπλεδ νευροναλ μοδελ. *ΕΤΡΙ Θ.*, 18:161–170, 1996.

- [65] Σ.Η. Παρχ, Σ. Κιμ, Η.-Β. Πψο, ανδ Σ. Λεε. Μυλτισταβιλιτψ αναλψ-
σις οφ πηασε λοσκινγ παττερνς ιν αν εξσιτατορψ ζουπλεδ νευραλ σψ-
στεμ. *Πηψς. Ρε. Ε*, 60(2), 1999.
- [66] Σ. Ραγηασηαρι ανδ Θ.Α. Γλαζιερ. Ωαες ιν διφφυσιελψ ζουπλεδ βυρ-
στινγ ζελλς. *Πηψς. Ρε. Λεττ.*, 82(14):2991–2994, 1999.
- [67] Γ. δε΄ριες, Α. Σηερμαν, ανδ Η.-Ρ. Ζηυ. Διφφυσιελψ ζουπλεδ
βυρστερς: Εφφερςτς οφ ζελλ ηετερογενειτψ. *Βυλλ. Ματη. Βιολ.*,
60:1167–1200, 1998.
- [68] Ρ. Άρονα, Θ.Θ. Τορρες, Η.Δ.Ι. Αβαρβανελ, Μ.Ι. Ραβινοιση, ανδ Ρ.΄.
Ελσον. Δψναμιςς οφ τωο ελεστριςαλλψ ζουπλεδ ζηαοτις νευρονς:
Εξπεριμενταλ οβσερατιονς ανδ μοδελ αναλψσις. *Βιολ. Ψβερ.*, 84:91–
101, 2001.
- [69] Μ. Φαλςκε, Ρ. Ηυερτα, Μ.Ι. Ραβινοιση, Η.Δ.Ι. Αβαρβανελ, Ρ.΄. Ελ-
σον, ανδ Α.Ι. Σελερστον. Μοδελινγ οβσερεδ ζηατις οςσιλλατιονς ιν
βυρστινγ νευρονς: Τηε ρολε οφ ζαλςιυμ δψναμιςς ιν ιπζ. *Βιολ. Ψβερ.*,
82:517–527, 2000.