



Γ' ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΡΙΞΗΣ 2000-2006

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΠΡΟΟΔΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ ΕΡΓΟΥ

ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ

ΤΕΛΙΚΗ

Τίτλος Υποέργου : **Νευρο-υπολογιστικές ικανότητες συζευγμένων εκρηκτικών (θυσανοειδών) ταλαντωτών και προσομοίωσή τους από ηλεκτροχημικά δίκτυα.**

Α/Α ΕΚΘΕΣΗΣ: 2

Κωδικός υποέργου : 03ΕΔ84

Μέτρο : 8.3

Εργο/Δράση : 8.3.1

Αρμόδια Διεύθυνση ΓΓΕΤ : ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΥΠΟΕΡΓΟΥ**1.1. Τίτλος υποέργου**

Νευρο-υπολογιστικές ικανότητες συζευγμένων εκρηκτικών (θυσανοειδών) ταλαντωτών και προσομοίωσή τους από ηλεκτροχημικά δίκτυα.

1.2. Επιστημονικός Υπεύθυνος Υποέργου

Όνοματεπώνυμο	Κουλουμπή Νίκη
Φορέας:	Ε.Μ.Π.
Θέση:	Καθηγήτρια
Διεύθυνση:	Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780, Ζωγράφου, Αθήνα
Τηλ.:	2107723101
E-mail:	koni@chemeng.ntua.gr

1.3. Ανάδοχος

Επωνυμία:	Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Διεύθυνση:	Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780, Ζωγράφου, Αθήνα
Τηλ.:	
E-mail:	

1.4. Διάρκεια υποέργου:

Προβλεπόμενη (αρχική σύμβαση και τροποποιήσεις αυτής)

Μήνες	:	36
Ημερομηνία έναρξης	:	7/11/2005
Ημερομηνία λήξης	:	7/11/2008
Χρονική παράταση (συνολικά σε σχέση : με την αρχική σύμβαση)		

1.5. Αποφάση έγκρισης εκτέλεσης υποέργου και τροποποιήσεις αυτής

	ΑΡ. ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΑΙΤΙΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΑΡΧΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ			
1 ^η ΤΡΟΠΟΠ. ΑΠΟΦΑΣΗΣ			
.....			

2. ΦΥΣΙΚΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

2.1. Περίληψη πραγματοποιηθεισών εργασιών

(μέγιστο 1 σελίδα)

Παρουσιάζεται συνοπτικά το φυσικό αντικείμενο του έργου όπως διαμορφώθηκε με τη μέχρι τώρα υλοποίησή του. Στο πλαίσιο της τελικής έκθεσης αναφέρεται και η επίτευξη ή μή του τελικού στόχου του έργου.

Στα πλαίσια του έργου πραγματοποιήθηκε αρχικά πειραματική μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής οξειδωσης της φορμαλδεΐδης σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου υπό γαλβανοστατικές συνθήκες. Κατά την πειραματική μελέτη παρατηρήθηκαν περιοδικές ταλαντώσεις, διπλή ευστάθεια και διακλαδώσεις. Διερευνήθηκε η δυνατότητα να προκύψουν ταλαντώσεις θυσανοειδούς μορφής με μεταβολή των παραμέτρων, ενώ καταστρώθηκε και μελετήθηκε αριθμητικά ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο έχει τη δυνατότητα να αναπαράγει ποιοτικά την παρατηρούμενη πειραματικά δυναμική συμπεριφορά.

Δεδομένου ότι κατά τη μελέτη της ηλεκτρολυτικής οξειδωσης της φορμαλδεΐδης δεν παρατηρήθηκαν ευσταθείς θυσανοειδείς ταλαντώσεις, εξετάστηκε η δυνατότητα εμφάνισης θυσανοειδών ταλαντώσεων κατά την ηλεκτροδιάλυση / παθητικοποίηση του σιδήρου σε θειικό οξύ. Για το σκοπό αυτό αρχικά επιβλήθηκαν διαδοχικοί τριγωνικοί παλμοί δυναμικού σε δύο διαφορετικές περιοχές δυναμικών κοντά στα σημεία μεταβολής της ευστάθειας του συστήματος που είχαν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο ειδών θυσανοειδών ταλαντώσεων.

Γέννηση θυσανοειδών ταλαντώσεων διαφορετικού τύπου παρατηρήθηκε και με την προσθήκη σχετικά μικρών ποσοτήτων ιόντων χλωρίου ή βρωμίου στο σύστημα σίδηρος / θειικό οξύ. Έτσι ενώ απουσία ιόντων αλογόνων και υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες, λαμβάνουν χώρα μονοπεριοδικές ταλαντώσεις του ρεύματος οι οποίες είναι τύπου αποδιέγερσης, με την προσθήκη αλογόνων παρατηρείται μια μεγάλη ποικιλία δυναμικών φαινομένων, ανάμεσα στα οποία και θυσανοειδείς ταλαντώσεις. Στο σύστημα αυτό πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των περιοχών των τιμών του εφαρμοζόμενου δυναμικού καθώς και της συγκέντρωσης των αλογόνων για τις οποίες το σύστημα εμφανίζει θυσανοειδείς ταλαντώσεις. Εξετάστηκε επίσης και η επίδραση του μεγέθους της ηλεκτροδιάκτης επιφάνειας του σιδήρου στην εξέλιξη του φαινομένου. Οι εμφανιζόμενες θυσανοειδείς ταλαντώσεις αναλύθηκαν με χρήση στατιστικών εργαλείων και κατατάχθηκαν σε κατηγορίες με βάση συγκεκριμένα δυναμικά χαρακτηριστικά που εμφανίζουν .

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε σύζευξη δύο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών σιδήρου σε διάλυμα θειικού οξέος παρουσία ιόντων αλογόνων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση διερευνήθηκε ο τρόπος συγχρονισμού του συζευγμένου συστήματος (εντός ή εκτός φάσης) σε συνάρτηση τόσο με την ένταση της σύζευξης των δύο ταλαντωτών, η οποία καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων σιδήρου όσο και με το επιβαλλόμενο δυναμικό. Εξετάστηκε επίσης και η επίδραση στον τρόπο συγχρονισμού της απόστασης του ηλεκτροδίου αναφοράς από το επίπεδο των δύο ηλεκτροδίων σιδήρου.

Τέλος καταστρώθηκαν και διερευνήθηκαν αριθμητικά δύο κινητικά μοντέλα τα οποία αναπαράγουν ποιοτικά τα δυναμικά φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την ηλεκτροδιάλυση / παθητικοποίηση του σιδήρου όξινα διαλύματα παρουσία αλογόνων.

Με το σύνολο των αποτελεσμάτων αυτών επιτεύχθηκε ο τελικός στόχος του έργου.

2.2. Αναλυτική Περιγραφή των Ενοτήτων Εργασιών (Ε.Ε.) που υλοποιήθηκαν

Δώσατε αναλυτική περιγραφή κάθε Ε.Ε. που υλοποιήθηκε μέχρι σήμερα (μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, περιγραφή, πειράματα-δοκιμές, αποτελέσματα, τελικό χρονοδιάγραμμα υλοποίησης Ε.Ε., εμπλεκόμενοι φορείς και η συμβολή τους, παραδοτέα, πραγματικό κόστος παραδοτέου).

ΠΡΟΣΟΧΗ : Η περιγραφή των Ε.Ε. να γίνει με σαφήνεια και να επικεντρωθεί στις πραγματοποιηθείσες εργασίες και τα αποτελέσματα χωρίς να περιλαμβάνει βιβλιογραφικές αναφορές και αναφορές στη διεθνή εμπειρία. Να αναφερθούν και να αιτιολογηθούν οι αποκλίσεις από τα συμβατικά στοιχεία.

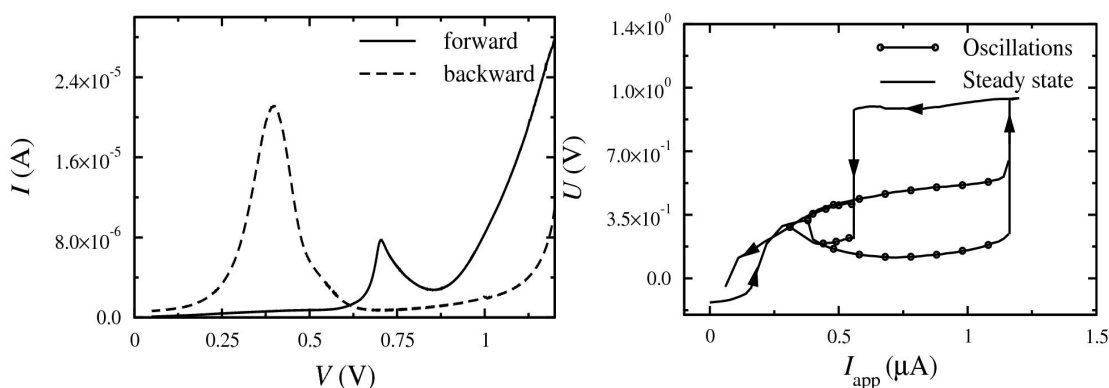
Συμπλήρωσατε όλες σελίδες κρίνονται απαραίτητες

1^ο Στάδιο: «Πειραματική και θεωρητική μελέτη ασύζευκτων εκρηκτικών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών» – 1ος έως 10ος μήνας

Κατά το 1^ο Στάδιο του έργου μελετήθηκαν πειραματικά και θεωρητικά δύο είδη ηλεκτροχημικών συστημάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στοιχειώδεις ταλαντωτές σε ηλεκτροχημικά δίκτυα.

A. Ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση της HCHO σε ηλεκτρόδιο Pt.

Το πρώτο σύστημα αφορά στην ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση της HCHO σε επιφάνεια πολυκρυσταλικού λευκοχρύσου. Μερική μελέτη του συστήματος αυτού είχε πραγματοποιηθεί στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής εργασίας του υποψηφίου διδάκτορα που συμμετέχει ως νέος ερευνητής στο έργο. Στο πλαίσιο του έργου ολοκληρώθηκε η μελέτη του συστήματος.



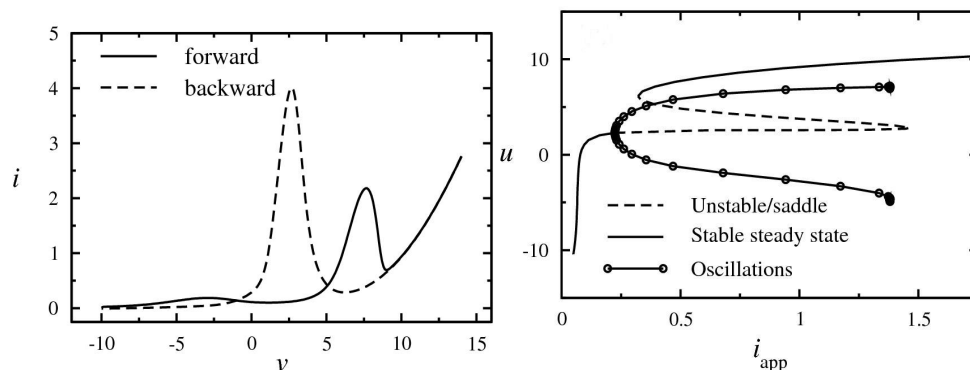
Σχήμα 1: Κυκλικό βολταμογράφημα (αριστερά) και διάγραμμα διακλαδώσεων (δεξιά) κατά την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση HCHO σε ηλεκτρόδιο Pt.

Ένα τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα παρουσιάζεται στο Σχ.1 (αριστερά) όπου παρατηρείται διαδοχικά η οξείδωση της φορμαλδεΐδης και ο σχηματισμός προσροφημένου μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λευκοχρύσου. Το σύστημα αυτό αν και δεν παρουσιάζει μη-γραμμική δυναμική απόκριση υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες, αντίθετα παρουσιάζει ταλαντούμενη απόκριση υπό γαλβανοστατικές συνθήκες. Στο Σχ. 1 (δεξιά) παρουσιάζεται το πειραματικό διάγραμμα διακλαδώσεων για το εξεταζόμενο σύστημα το οποίο περιγράφει την απόκριση του δυναμικού του ηλεκτροδίου λευκοχρύσου κατά τη

σταδιακή μεταβολή του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Από το διάγραμμα αυτό, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Για το σημείο διακλάδωσης που εμφανίζεται σε χαμηλές τιμές ρεύματος οι ταλαντώσεις του δυναμικού εμφανίζονται και εξαφανίζονται με απειροστή ένταση γεγονός που υποδηλώνει ότι στο σημείο αυτό λαμβάνει χώρα μια υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf.
- Για το σημείο διακλάδωσης που εμφανίζεται σε υψηλότερες τιμές ρεύματος οι ταλαντώσεις εξαφανίζονται με πεπερασμένη ένταση ενώ παρατηρείται και μία υστέρηση για την επανεμφάνισή τους.
- Υπάρχει μια περιοχή διπλής ευστάθειας η οποία εκτείνεται από τα 0.56 έως τα 1.2 μA μέσα στην οποία μια ευσταθής στατική κατάσταση υψηλού δυναμικού συνυπάρχει με ένα ευσταθές οριακό κύκλο.

Τέλος για το συγκεκριμένο σύστημα κατασκευάστηκε ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο αναπαράγει ποικίλα την παρατηρούμενη πειραματικά δυναμική συμπεριφορά. Στα Σχ.2 (αριστερά) και Σχ.2 (δεξιά) παρουσιάζονται οι ποτενσιοδυναμική καμπύλη και το διάγραμμα διακλαδώσεων που προέκυψαν από την αριθμητική επεξεργασία του μοντέλου αυτού.



Σχήμα 2: Ποτενσιοδυναμική καμπύλη (αριστερά) και διάγραμμα διακλαδώσεων (δεξιά) που προέκυψαν από την αριθμητική επεξεργασία το μαθηματικού μοντέλου για την οξείδωση της HCHO.

Από τα διαγράμματα αυτά μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Για την εμφάνιση των ταλαντώσεων κατά την σταδιακή αύξηση του εφαρμοζόμενου ρεύματος υπεύθυνη είναι μια υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf, ενώ η εξαφάνισή τους προκαλείται λόγω της ύπαρξης μιας ομοκλινούς διακλάδωσης σε υψηλές τιμές ρεύματος.
- Η ύπαρξη της υστέρησης στην επανεμφάνιση των ταλαντώσεων καθώς και της διπλής ευστάθειας οφείλεται σε δύο διακλαδώσεις σάγγματος κόμβου.

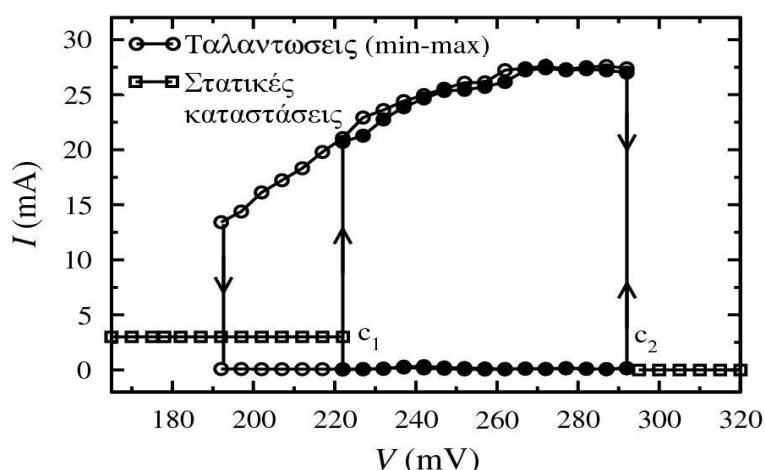
Κατά την θεωρητική και πειραματική διερεύνηση της ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης της φορμαλδεΐδης σε πολυκρυσταλικό λευκόχρυσο δεν παρατηρήθηκαν θυσανοειδείς ταλαντώσεις κι ως εκ τούτου η μελέτη μετακινήθηκε στη ηλεκτροδιάλυση / παθητικοποίηση του σιδήρου σε διαλύματα θειικού οξέος.

B. Ηλεκτροδιάλυση – παθητικοποίηση Fe σε διάλυμα H_2SO_4

Το ηλεκτροχημικό σύστημα που επιλέχθηκε ως στοιχειώδης ταλαντωτής είναι το ηλεκτρόδιο Fe σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα θειικού οξέος. Ο στοιχειώδης ταλαντωτής Fe/ H_2SO_4 αποκρίνεται ως βηματοδότης (pacer) όταν στο διάλυμα δεν υπάρχουν ιόντα αλογόνων, οπότε υπό την επίδραση σταθερού ηλεκτρικού δυναμικού V το

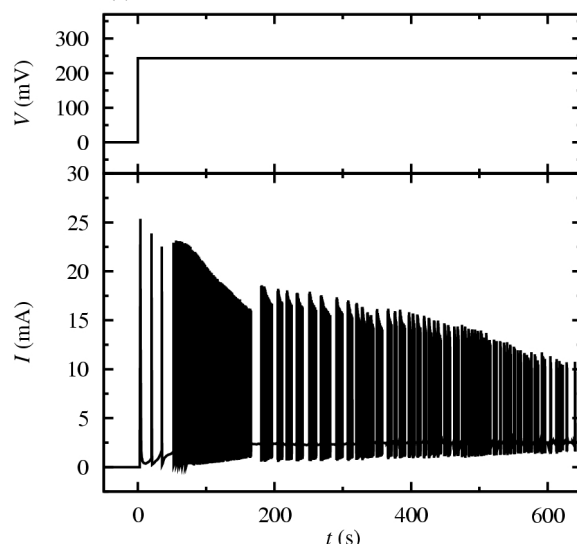
ολικό ρεύμα I ταλαντώνεται περιοδικά. Οι ταλαντώσεις είναι τύπου αποδιέγερσης και η περίοδος τους αυξάνει με αύξηση του V .

Στο Σχ. 3 παρουσιάζεται η ποτενσιοστατική καμπύλη πόλωσης του συστήματος Fe/ H_2SO_4 . Για καθοδικότερες τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού V το σύστημα βρίσκεται σε μια ευσταθή στατική κατάσταση (τετράγωνο), όπου λαμβάνει χώρα ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου μέσω ενός πορώδους στρώματος το οποίο καλύπτει την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. 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 $V_{c1} = 220$ 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. 3. Περαιτέρω αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού V προκαλεί τον τερματισμό των ταλαντώσεων και το σύστημα μεταβαίνει στην παθητική κατάσταση για $V_{c2} = 290$ mV, όπου το ρεύμα μηδενίζεται. Μείωση του V προκαλεί τη μετάβαση του συστήματος από την παθητική κατάσταση στην ταλαντούμενη συμπεριφορά (λευκοί κύκλοι), σχεδόν στην ίδια τιμή δυναμικού V_{c2} . Μειώνοντας ακόμα περισσότερο το επιβαλλόμενο δυναμικό, η μετάβαση από τη ταλαντούμενη συμπεριφορά στην ενεργή κατάσταση λαμβάνει χώρα για $V < V_{c1}$. 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.



Σχήμα 3: Ποτενσιοστατική καμπύλη πόλωσης του συστήματος Fe/ H_2SO_4 .

Στην περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχει μικρή ποσότητα ιόντων αλογόνων, Cl^- ή Br^- , τότε ο στοιχειώδης ταλαντωτής $Fe/H_2SO_4 + xA^-$ αποκρίνεται ως **θυσανοειδής (burster)** δηλαδή υπό την επίδραση σταθερού ηλεκτρικού δυναμικού V το ολικό ρεύμα I αποτελείται από επαναλαμβανόμενες ομάδες ταλαντώσεων που διακόπτονται από διαστήματα ηλεκτρικής ηρεμίας.



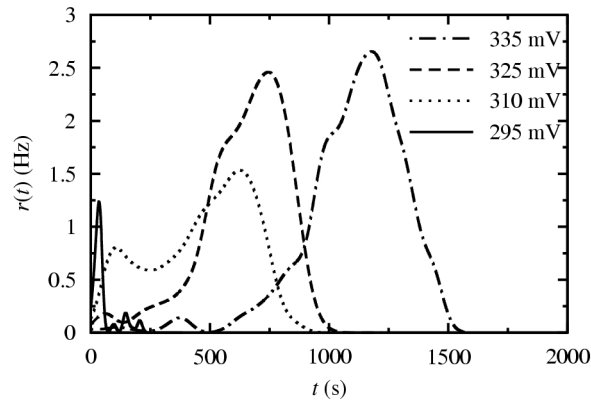
Σχήμα 4: Μεταβατική θυσανοειδής απόκριση υπό την επίδραση δυναμικού $V = 275$ mV. Συγκέντρωση ιόντων χλωρίου $c_{Cl^-} = 15$ mM.

Μία τυπική απόκριση του στοιχειώδους ταλαντωτή $Fe/H_2SO_4 + 15mM Cl^-$ παρουσιάζεται στο Σχ. 4 για $V = 275$ mV. Η απόκριση αποτελείται από ομάδες ταλαντώσεων που διακόπτονται από περιόδους ηλεκτρικής ηρεμίας. Η διάρκεια του φαινομένου αυτού κυμαίνεται από 600 έως 1500 s και κατά τη διάρκεια του τόσο η ένταση του ρεύματος όσο και η περίοδος μεταξύ των θυσάνων μεταβάλλεται με το χρόνο. Για το λόγο αυτό, το φαινόμενο αυτό καλείται **μεταβατική θυσανοειδής απόκριση**.

Για τον χαρακτηρισμό της μεταβατικής θυσανοειδούς απόκρισης χρησιμοποιήθηκε το μέγεθος του **χρονικά εξαρτημένου ρυθμού ταλαντώσεων (time-dependent firing rate)** ή **ρυθμός ανάφλεξης**. Ο ρυθμός ταλαντώσεων ορίζεται ως ο μέσος αριθμός ταλαντώσεων – υπολογιζόμενος από διαφορετικές πειραματικές μετρήσεις – ο οποίος εμφανίζεται εντός ενός μικρού χρονικού διαστήματος μεταξύ t και Δt , διαιρεμένος με το διάστημα αυτό,

$$r(t) = \frac{1}{\Delta t} \int \langle I(\tau) \rangle d\tau \quad (1)$$

Στο Σχ. 5 παρουσιάζεται ο ρυθμός ανάφλεξης για διαφορετικές τιμές του V . Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η διάρκεια της ηλεκτρικής ενεργητικότητας μειώνεται καθώς μειώνεται το δυναμικό. Επίσης, για μικρές τιμές του V υπάρχει σημαντική ενεργητικότητα στους αρχικούς χρόνους της πειραματικής καταγραφής ενώ για υψηλές τιμές του V σημαντική ενεργητικότητα παρατηρείται στο τέλος της πειραματικής καταγραφής.

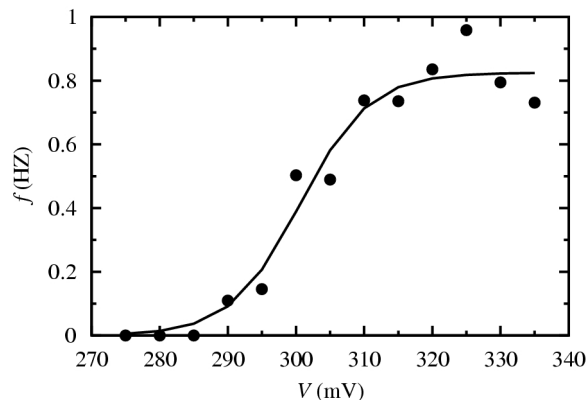


Σχήμα 5: Ρυθμός ανάφλεξης για διαφορετικές τιμές του V . Συγκέντρωση χλωριόντων 15 mM και $\Delta t = 40$ s.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 5, ο ρυθμός ανάφλεξης εξαρτάται τόσο από τον χρόνο όσο και από την παράμετρο διακλάδωσης V . Προκειμένου να απομονωθεί η εξάρτηση της απόκρισης από το V , εισάγεται ένα νέο μέγεθος, ο **μέσος ρυθμός ανάφλεξης**,

$$\langle r \rangle = \frac{1}{T} \int r(t) dt \quad (2)$$

όπου T η διάρκεια της ταλαντούμενης απόκρισης. Ο μέσος ρυθμός ανάφλεξης $\langle r \rangle = f(V)$ παρουσιάζεται στο Σχ. 6.

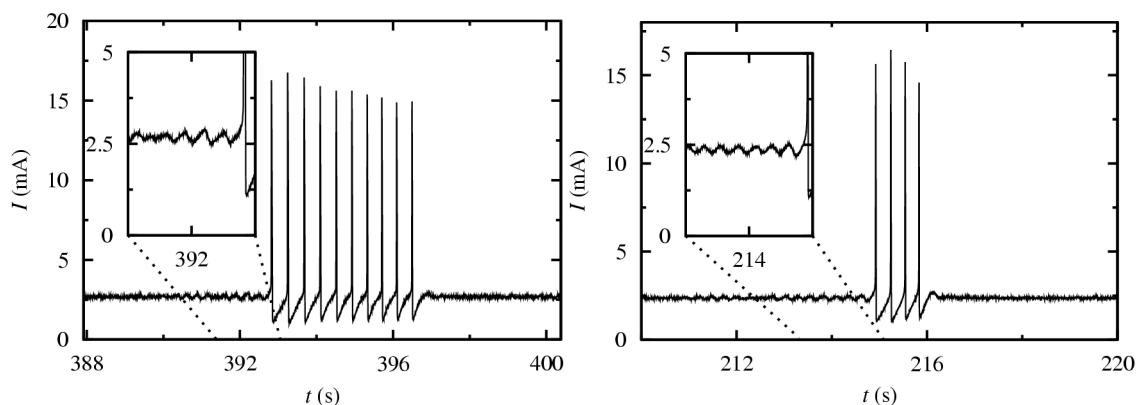


Σχήμα 6: Μέσος ρυθμός ανάφλεξης για $c_{Cl} = 15$ mM.

Τα πειραματικά σημεία του διαγράμματος του Σχ. 6 μπορούν να προσεγγιστούν με μία συνάρτηση της μορφής,

$$f(V) = \frac{r_{\max}}{1 + \exp[\alpha(V_{1/2} - V)]} \quad (3)$$

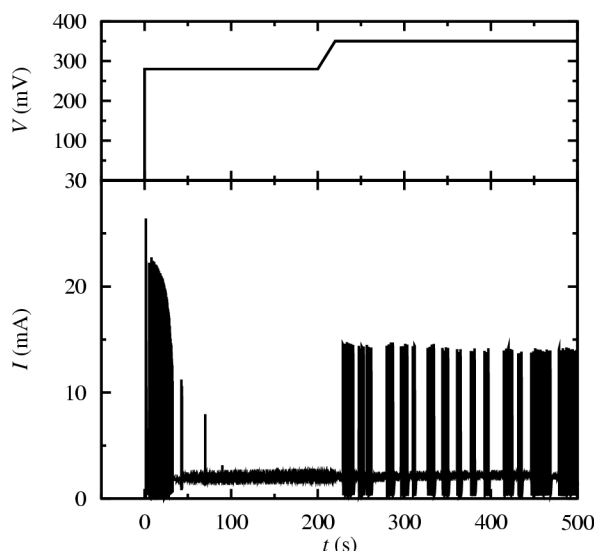
όπου r_{\max} ο μέγιστος ρυθμός ανάφλεξης, $V_{1/2}$ το δυναμικό στο οποίο αντιστοιχεί το μέσο της μετάβασης από τον ελάχιστο στο μέγιστο ρυθμό ανάφλεξης και α η παράμετρος που καθορίζει την κλίση της μετάβασης. Όπως φαίνεται στο Σχ.6, για $V < 280$ mV δεν υπάρχει καθόλου ηλεκτρική δραστηριότητα. Η μέγιστη ηλεκτρική δραστηριότητα αντιστοιχεί σε μέσο ρυθμό ανάφλεξης $r_{\max} = 0.8$ Hz.



Σχήμα 7: Ένας θύσανος για $V = 325$ mV και $c_{Cl^-} = 15$ mM (αριστερά) και για $V = 290$ mV και $c_{Br^-} = 10$ mM (δεξιά)

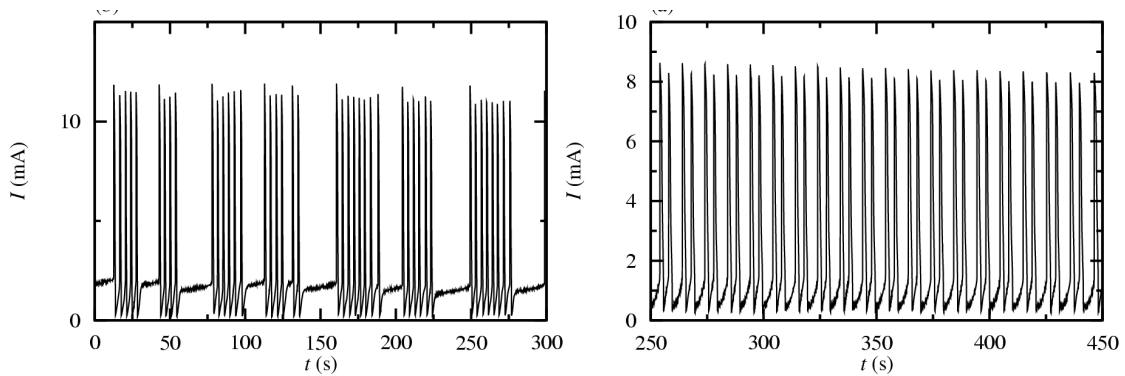
Στο Σχ. 7 παρουσιάζονται τυπικοί θύσανοι για τους στοιχειώδεις ταλαντωτές $Fe/H_2SO_4 + xCl^-$ και $Fe/H_2SO_4 + xBr^-$. Το κυριότερο χαρακτηριστικό των ταλαντώσεων αυτών είναι η ύπαρξη μικρών, σχεδόν αρμονικών ταλαντώσεων, πριν την εμφάνιση των θυσάνων. Επίσης, κάθε ταλάντωση του θυσάνου συνοδεύεται από μία μείωση (undershoot) του ρεύματος με ένταση περίπου 1.8 mA. Τέλος, η περίοδος μεταξύ των ταλαντώσεων εντός του θυσάνου παραμένει σχεδόν σταθερή ενώ η ένταση των ταλαντώσεων αρχικά αυξάνει και στη συνέχεια μειώνεται. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά υποδηλώνουν την ύπαρξη θυσανοειδών ταλαντώσεων **τύπου subHopf/fold cycle (ελλειπτικές ή τύπου III)**.

Σε αντίθεση με τη μεταβατική θυσανοειδή απόκριση που παρατηρείται σε καθοδικότερες τιμές δυναμικού, για ανοδικότερα δυναμικά η απόκριση είναι **μόνιμα θυσανοειδής**. Ένα παράδειγμα μόνιμα θυσανοειδούς απόκρισης παρουσιάζεται στο Σχ. 8.



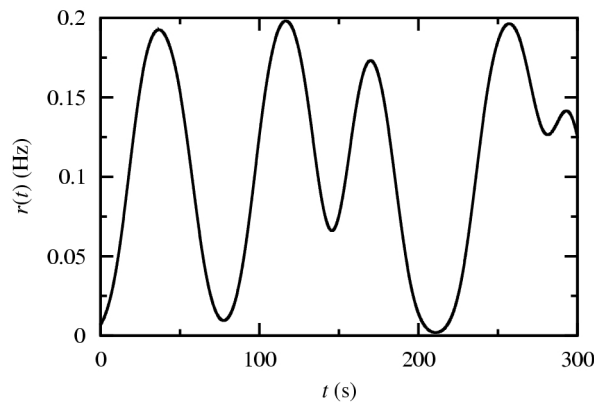
Σχήμα 8: Μόνιμη θυσανοειδής απόκριση για $V = 350$ mV, $c_{Cl^-} = 15$ mM.

Η μόνιμη θυσανοειδής απόκριση χαρακτηρίζεται από μεγάλη διάρκεια (μεγαλύτερη των 1800 s) και μεγάλο βαθμό περιοδικότητας. Στην περίπτωση των χλωριόντων οι θύσανοι αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό ταλαντώσεων ενώ στην περίπτωση του βρωμίου οι ταλαντώσεις του θυσάνου δεν είναι ποτέ περισσότερες των δύο (βλ. Σχ. 9).



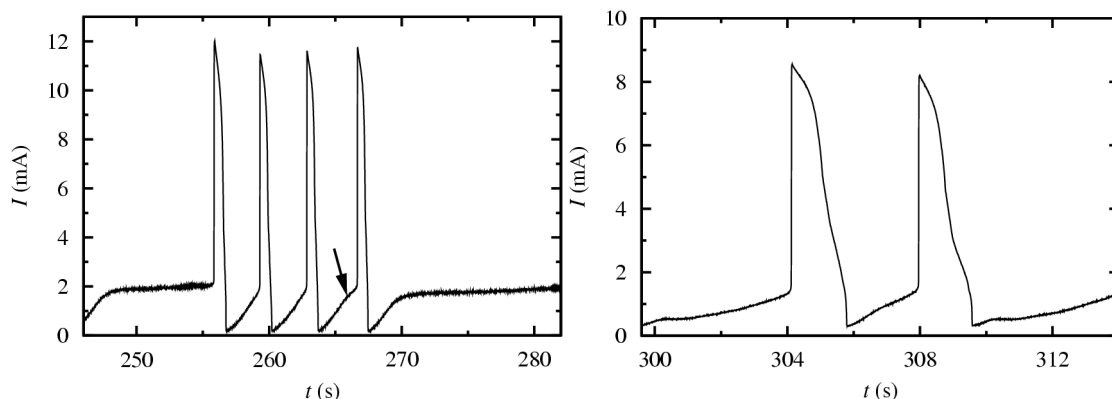
Σχήμα 9: Μόνιμες θυσανοειδείς ταλαντώσεις για $V = 350$ mV και $c_{Cl^-} = 15$ mM (αριστερά) και $V = 410$ mV και $c_{Br^-} = 10$ mM (δεξιά)

Ο υψηλός βαθμός περιοδικότητας και η μεγάλη διάρκεια των μονίμων θυσανοειδών ταλαντώσεων φαίνεται και από τον υπολογισμό του ρυθμού ανάφλεξης, Εξ.(1). Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ.10 όπου περιοχές υψηλής ηλεκτρικής δραστηριότητας (μεγάλο $r(t)$) διακόπτονται από περιοχές ηλεκτρικής ηρεμίας ($r(t) = 0$).



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

Στο Σχ. 11 παρουσιάζεται ένας θύσανος κατά τη διάρκεια των μονίμων θυσανοειδών ταλαντώσεων, για $V = 390$ mV και $c_{Cl^-} = 15$ mM. Στην περίπτωση αυτή, οι ταλαντώσεις του θυσάνου δεν συνοδεύονται από μικρές ταλαντώσεις στην κατάσταση ηρεμίας. Η περίοδος μεταξύ των ταλαντώσεων εντός του θυσάνου αυξάνει καθώς το σύστημα μεταβαίνει από το θύσανο στην κατάσταση ηρεμίας. Επίσης, καθώς προσεγγίζεται η μετάβαση από την ταλαντούμενη συμπεριφορά στην κατάσταση ηρεμίας, παρατηρείται ο σχηματισμός ενός «όρους» ακριβώς πριν την τελευταία ταλάντωση. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά υποδηλώνουν την ύπαρξη θυσανοειδών ταλαντώσεων τύπου fold/big homoclinic (τετραγωνικού τύπου ή τύπου Ib). Αντίστοιχα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και για την περίπτωση των ιόντων Br, αν και στην περίπτωση αυτή η εξαγωγή συμπερασμάτων είναι δυσκολότερη γιατί ο θύσανος αποτελείται μόνο από δύο ταλαντώσεις.



Σχήμα 11: Ένας θύσανος για $V = 390$ mV και $c_{Cl^-} = 15$ mM (αριστερά) και για $V = 410$ mV και $c_{Br^-} = 10$ mM (δεξιά)

Τα πειραματικά αποτελέσματα καθώς και η κατηγοριοποίηση των ταλαντώσεων σε θυσανοειδείς ελλειπτικού τύπου για χαμηλά V και θυσανοειδή τετραγωνικού τύπου για υψηλά V μπορούν να ερμηνευθούν αν θεωρήσουμε τον στοιχειώδη ταλαντωτή Fe/H_2SO_4 (απουσία ιόντων αλογόνων) ως ένα «γρήγορο υποσύστημα» και αν λάβουμε υπόψη ότι η παρουσία αλογόνων μπορεί να μεταβάλει αργά την τιμή του δυναμικού V . Είναι γνωστό ότι η μετάβαση του συστήματος Fe/H_2SO_4 από την ενεργή κατάσταση στην κατάσταση των ταλαντώσεων γίνεται μέσω μία γενικευμένης διακλάδωσης Hopf ή αλλιώς μίας υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf (βλ. Σχ.4). Η ύπαρξη ενός τέτοιου τύπου διακλάδωσης είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα του Σχ. 7. Επίσης, είναι γνωστό ότι η μετάβαση από την ταλαντούμενη στην παθητική (σιωπηλή) κατάσταση γίνεται μέσω μία ομοκλινούς διακλάδωσης που εκφράζεται με αύξηση της περιόδου. Αν θεωρήσουμε ότι αυτή η ομοκλινής διακλάδωση είναι μία διακλάδωση μεγάλης ομοκλινούς τροχιάς (BigHomo) όπως παρουσιάζεται στο Σχ.4. Εφόσον αυτές είναι οι μεταβάσεις του στοιχειώδη ταλαντωτή Fe/H_2SO_4 τότε η αργή μεταβολή του V , λόγω της ύπαρξης αλογόνων, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία θυσανοειδών ταλαντώσεων τύπου subHopf/fold cycle για χαμηλά V και fold/big homoclinic για υψηλά V , όπως ακριβώς παρατηρήθηκε πειραματικά.

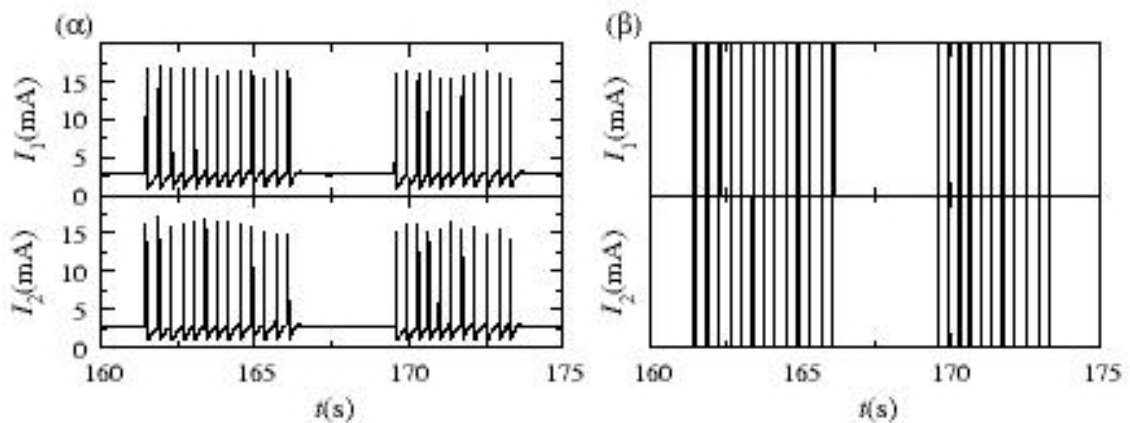
2^ο Στάδιο: Πειραματική και θεωρητική διερεύνηση της συζευγμένης δυναμικής συμπεριφοράς εκρηκτικών ταλαντωτών – 11ος έως 24ος μήνας

Το ηλεκτροχημικό δίκτυο, που εξετάστηκε πειραματικά, αποτελείται από ένα ζεύγος θυσανοειδών ταλαντωτών Fe/H_2SO_4 , X και μελετήθηκε η επίδραση της έντασης καθώς ο τύπος 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. Ο τύπος της σύζευξης έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από την απόσταση L του ηλεκτροδίου ανοφοράς από το επίπεδο των δύο ηλεκτροδίων εργασίας. Για τον ακριβή έλεγχο της απόστασης αυτής χρησιμοποιήθηκε, μαζί με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα τριχοειδές Luggin - Habber, του οποίου η άκρη τοποθετήθηκε πάνω στη μεσοκάθετο της ευθείας που ορίζεται από τα κέντρα των δύο ηλεκτροδίων σιδήρου. Κατ' αυτόν τον τρόπο 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 ταλαντούμενη συμπεριφορά. Καθώς αυξάνεται η απόσταση L η σύζευξη, μετά από μια κρίσιμη τιμή, μετατρέπεται σε διεγερτική και ο ένας ταλαντωτής υποβοηθά τον άλλο στην εμφάνιση ταλαντώσεων.

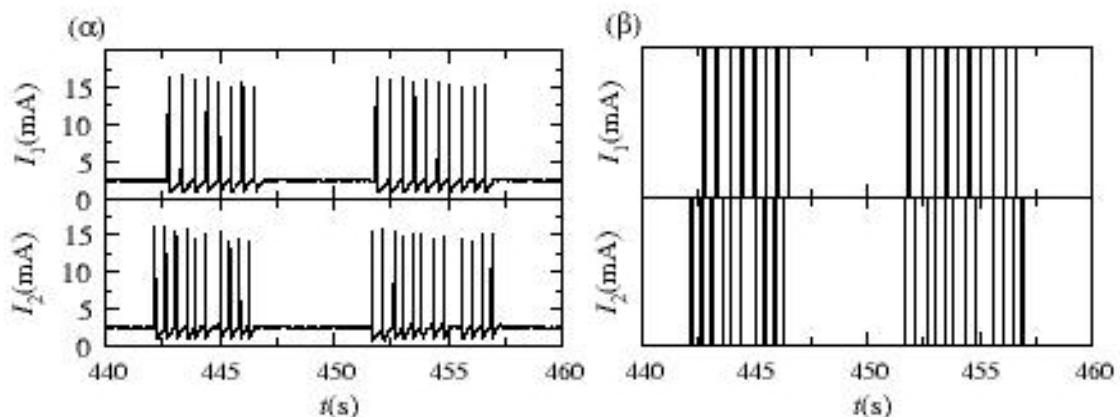
Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου

Κατά τη μελέτη της σύζευξης μεταξύ θυσανοειδών ταλαντωτών μπορούν να λάβουν χώρα δύο καταστάσεις συγχρονισμού: συγχρονισμός μεταξύ των ταλαντώσεων και συγχρονισμός μεταξύ των θυσάνων.

Για μεγάλες αποστάσεις L και σταθερό D η σύζευξη μεταξύ των δύο ταλαντωτών είναι διεγερτική και τόσο οι θύσανοι όσο και οι ταλαντώσεις εντός των θυσάνων είναι συγχρονισμένοι εντός φάσης, όπως φαίνεται και στο Σχ. 12. Καθώς μειώνεται η απόσταση L , μετά από μια κρίσιμη απόσταση L_{cr} , ο συγχρονισμός εντός φάσης μεταξύ των ταλαντώσεων παύει να υφίσταται. Η σύζευξη στην περίπτωση αυτή είναι παρεμποδιστική, καθώς όταν ο ένας ταλάντωτής εμφανίζει μια ταλάντωση του ρεύματος παρεμποδίζει την ταλάντωση του δευτέρου με τον οποίο είναι συζευγμένος. Χαρακτηριστικό παραδειγμα της περίπτωσης αυτής παρουσιάζεται στο Σχ. 13.

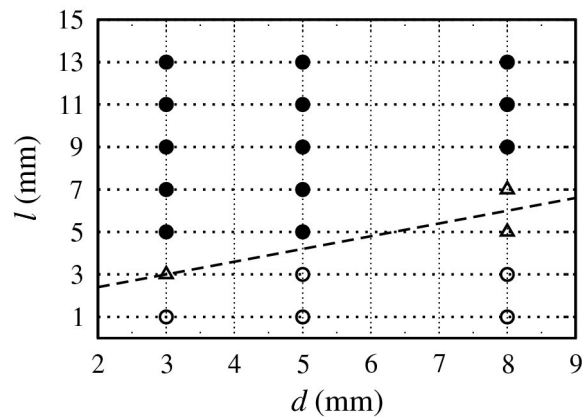


Σχήμα 12: (α) Διεγερτική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 7 \text{ mm}$, $V = 300 \text{ mV}$. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.



Σχήμα 13: (α) Παρεμποδιστική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 1 \text{ mm}$, $V = 300 \text{ mV}$. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.

Οι καταστάσεις συγχρονισμού των ταλαντώσεων κατά τη σύζευξη δύο θυσανοειδών ταλαντωτών, για διάφορες τιμές το D και L παρουσιάζονται στο Σχ. 14.



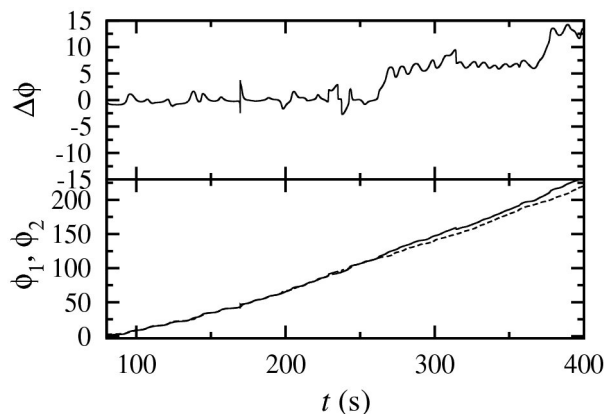
Σχήμα 14: Διάγραμμα συγχρονισμού ταλαντώσεων ελλειπτικών θυσανοειδών ταλαντωτών. Λευκοί κύκλοι: συγχρονισμός εκτός φάσης. Μαύροι κύκλοι: συγχρονισμός εντός φάσης. Τρίγωνα: μικτή απόκριση.

Για την εύρεση καταστάσεων συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσάνους χρησιμοποιείται στην προκειμένη περίπτωση η μέθοδος του μετασχηματισμού Hilbert. Πιο συγκεκριμένα ακολουθείται η εξής μεθοδολογία:

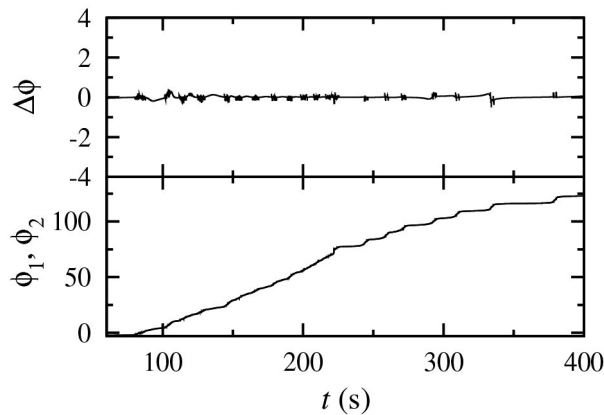
- Υπολογίζεται από τη χρονοσειρά του ρεύματος του κάθε θυσανοειδούς ταλαντωτή, ο ρυθμός ταλαντώσεων, $r_i(t)$. Στη περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται ένα χρονικό παράθυρο της τάξης του 1 s με αποτέλεσμα ο κάθε θυσάνος του ρεύματος να αντιστοιχεί σε μια ταλάντωση του $r_i(t)$.
- Με βάση τους δύο ρυθμούς ταλαντώσεων, $r_i(t)$ υπολογίζεται ο μετασχηματισμένος ρυθμός ταλαντώσεων κατά Hilbert, $\tilde{r}_i(t)$ και κατόπιν βρίσκεται η διαφορά φάσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$\varphi_1(t) - \varphi_2(t) = \frac{\tilde{R}_1(t)R_2(t) - R_1(t)\tilde{R}_2(t)}{R_1(t)R_2(t) + \tilde{R}_1(t)\tilde{R}_2(t)}$$

όπου $R_i(t) = r_i(t) - \langle r_i(t) \rangle$, $\langle r_i(t) \rangle$ είναι 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 παρουσιάζεται στα Σχ. 15 και 16 για παρεμποδιστική και διεγερτική σύζευξη, αντίστοιχα.



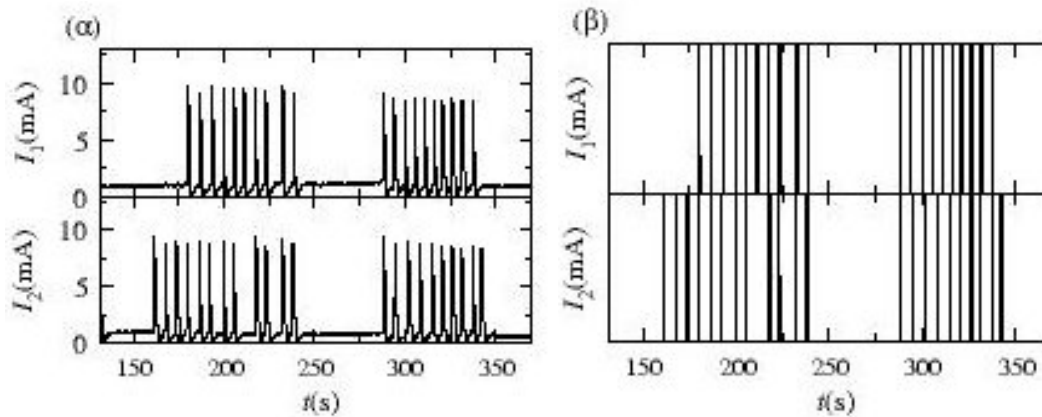
Σχήμα 15: Υπολογισμός των διαφορών φάσης μεταξύ των θυσάνων μέσω του μετασχηματισμού Hilbert για παρεμποδιστική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου. $D = 8 \text{ mm}$, $L = 1 \text{ mm}$, $V = 280 \text{ mV}$, $C_{Cl^-} = 15 \text{ mM}$.



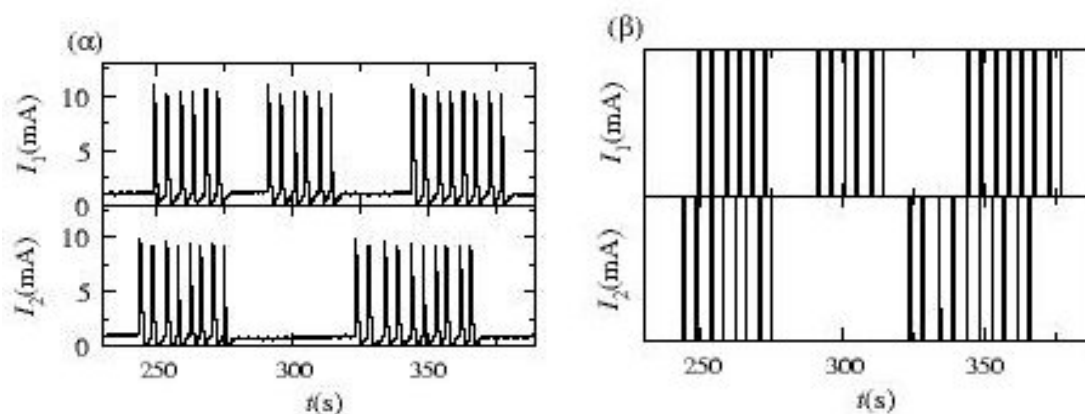
Σχήμα 16: Υπολογισμός των διαφορών φάσης μεταξύ των θυσάνων μέσω του μετασχηματισμού Hilbert για διεγερτική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 5 \text{ mm}$, $V = 275 \text{ mV}$, $C_{Cl^-} = 15 \text{ mM}$.

Σύζευξη ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών τύπου τετραγωνικού κύματος

Στην περίπτωση της σύζευξης ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντωτών τύπου τετραγωνικού κύματος προέκυψε ότι κατά τη διεγερτική σύζευξη των θυσανοειδών ταλαντωτών τύπου τετραγωνικού κύματος ο εντός φάσης συγχρονισμός ανάμεσα στις ταλαντώσεις λαμβάνει χώρα μόνο σε ορισμένα χρονικά διαστήματα εντός της χρονοσειράς, ενώ στις υπόλοιπες περιπτώσεις δεν παρατηρείται κάποια σταθερή κατάσταση “κλειδωμένης” φάσης (Σχ. 17). Στην περίπτωση της παρεμποδιστικής σύζευξης επίσης δεν παρατηρείται κάποια κατάσταση “κλειδωμένης” φάσης ανάμεσα στις ταλαντώσεις (Σχ. 18).



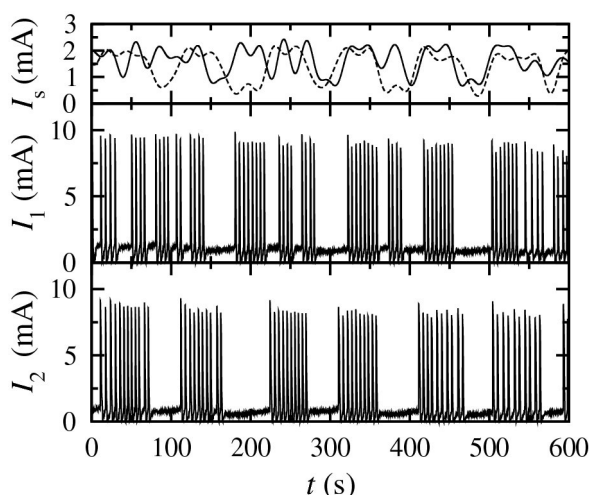
Σχήμα 17: (α) Διεγερτική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών τύπου τετραγωνικού κύματος που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 7 \text{ mm}$, $V = 410 \text{ mV}$. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.



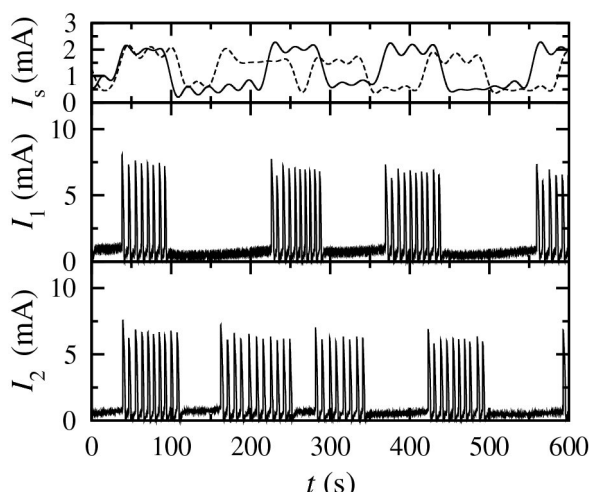
Σχήμα 18: (α) Παρεμποδιστική σύζευξη δύο θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών τύπου τετραγωνικού κύματος που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 1 \text{ mm}$, $V = 410 \text{ mV}$. (β) Η ίδια χρονοσειρά σε δυαδική μορφή.

Ο συγχρονισμός ανάμεσα στους θυσάνους μελετήθηκε, στην προκειμένη περίπτωση, με τη χρήση ενός φίλτρου χαμηλής διέλευσης (low pass filter). Το φίλτρο αυτό, εφαρμοζόμενο σε μια χρονοσειρά του ρεύματος, απομακρύνει όλες τις συχνότητες που εμφανίζονται στο σήμα από ένα όριο συχνοτήτων και πάνω, επιτρέποντας την εμφάνιση μόνο αυτών που απομένουν. Το φίλτρο αυτό εφαρμοζόμενο σε μια χρονοσειρά θυσανοειδών ταλαντώσεων τύπου τετραγωνικού κύματος 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. 19 και 20 για διεγερτική και παρεμποδιστική σύζευξη αντίστοιχα. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι ο συγχρονισμός εντός φάσης ανάμεσα στους θυσάνους λαμβάνει χώρα μόνο στην περίπτωση της διεγερτικής σύζευξης και μόνο σε ορισμένα χρονικά διαστήματα. Στην περίπτωση της παρεμποδιστικής σύζευξης δεν παρατηρείται κάποια κατάσταση συγχρονισμού ανάμεσα στους θυσάνους.



Σχήμα 19: Καταστάσεις συγχρονισμού μεταξύ των θυσάνων, μέσω της χρήσης του φίλτρου χαμηλής διέλευσης, για παρεμποδιστική σύζευξη. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 1 \text{ mm}$, $V = 420 \text{ mV}$.



Σχήμα 20: Καταστάσεις συγχρονισμού μεταξύ των θυσάνων, μέσω της χρήσης του φίλτρου χαμηλής διέλευσης, για διεγερτική σύζευξη. $D = 3 \text{ mm}$, $L = 7 \text{ mm}$, $V = 430 \text{ mV}$.

Θεωρητικά μοντέλα

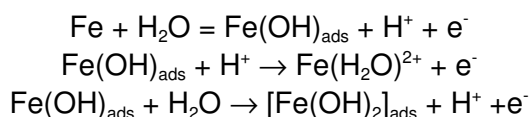
Για την περιγραφή των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου όσο και για την επίδραση των αλογόνων στο σύστημα αυτό προτείνονται δύο διαφορετικά κινητικά σενάρια τα οποία έχουν ως εξής:

Κινητικό σενάριο I

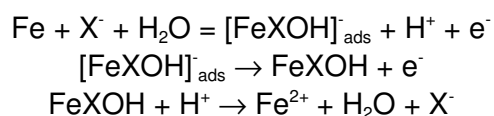
Το κινητικό σενάριο I προκύπτει από τα μοντέλα των Bockris et al., Schweickert et al. και Chin et al. και αποτελείται από δύο υποσυστήματα:

- Το υποσύστημα A που περιγράφει την ηλεκτροδιάλυση του Fe σε H_2SO_4
- Το υποσύστημα B που περιγράφει την επίδραση των αλογόνων στο παραπάνω σύστημα.

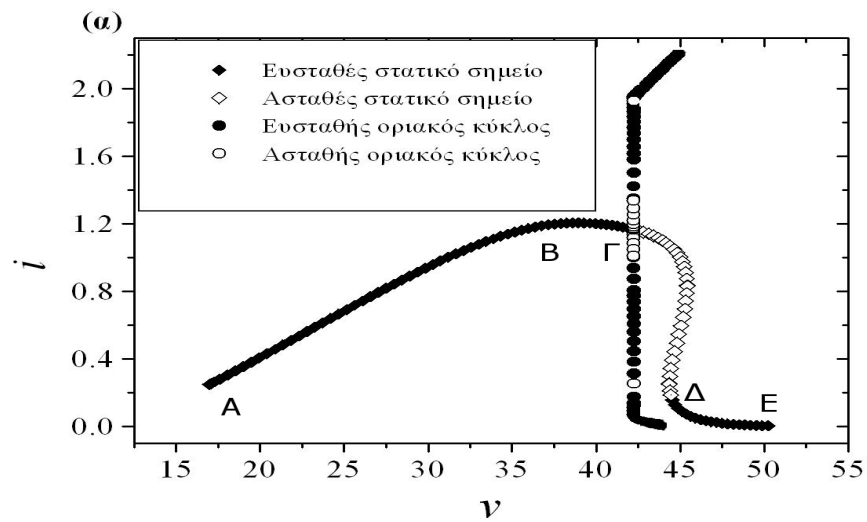
Παραδοχή του μηχανισμού αυτού είναι ο σχηματισμός δύο τύπων προσροφημένων χημικών ειδών (οξειδίο $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ και οξειδίο $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$) στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οι κινητικές εξισώσεις του υποσυστήματος A είναι οι εξής,



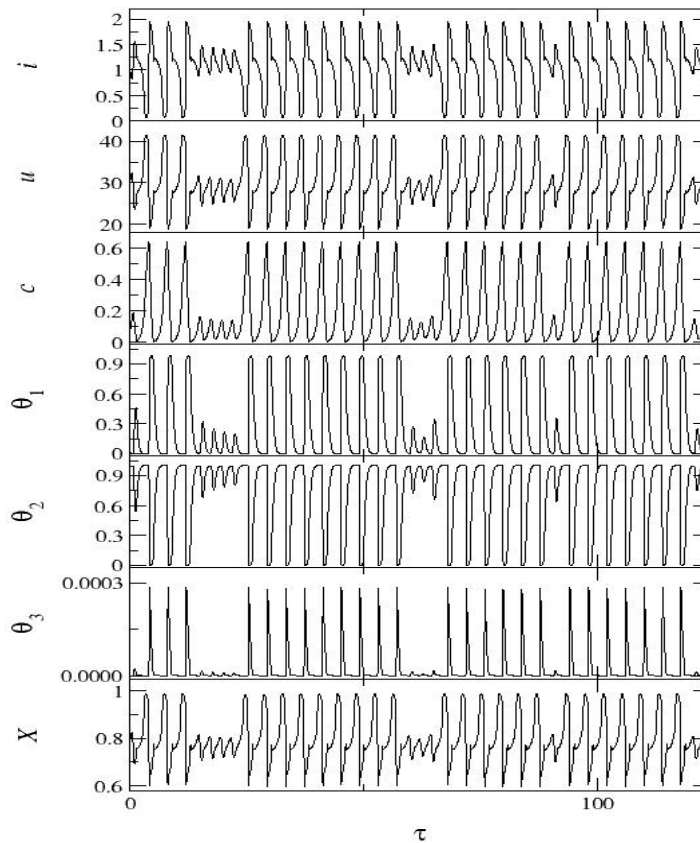
ενώ οι κινητικές εξισώσεις του υποσυστήματος B, όπου περιγράφεται και η επίδραση των αλογόνων X είναι οι παρακάτω,



Από την αριθμητική επεξεργασία του κινητικού αυτού σεναρίου προέκυψε το διάγραμμα διακλαδώσεων του Σχ. 21, ενώ οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις απεικονίζονται στο Σχ. 22. Όπως φαίνεται από τα σχήματα αυτά, υπάρχει μία ποιοτική ομοιότητα μεταξύ του διαγράμματος διακλαδώσεων και της καμπύλης πόλωσης του συστήματος καθώς και των θυσανοειδών ταλαντώσεων.



Σχήμα 21: Διάγραμμα διακλαδώσεων του θεωρητικού μοντέλου του κινητικού σεναρίου I.

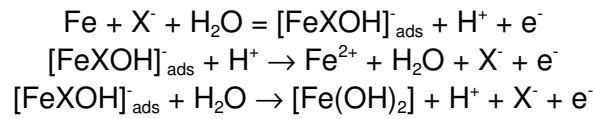


Σχήμα 22: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου του κινητικού σεναρίου I.

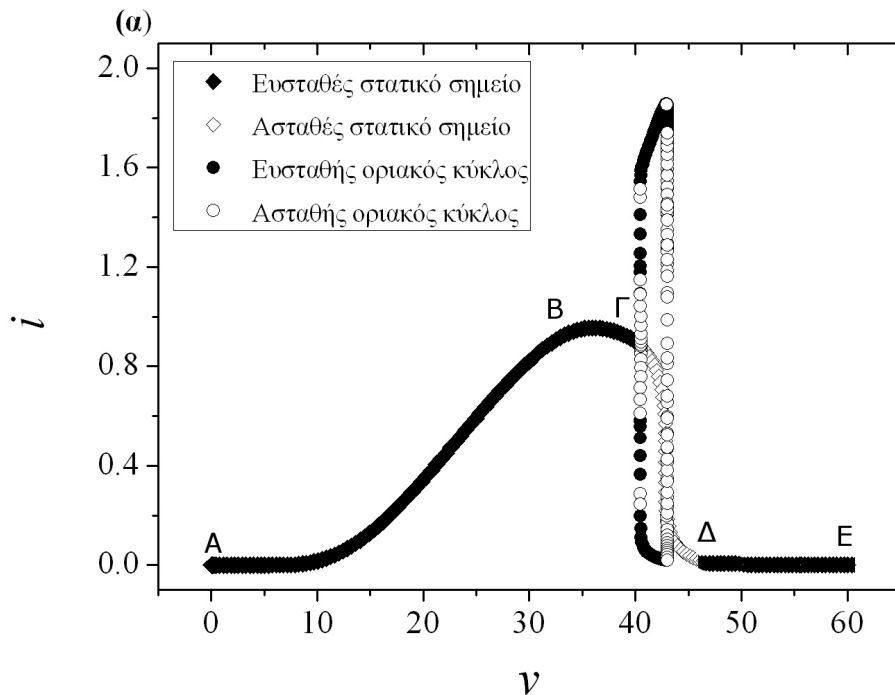
Κινητικό σενάριο II

Το κινητικό σενάριο II προκύπτει από τα μοντέλα των Schweickert et al. και Chin et al. και περιγράφει την ηλεκτροδιάλυση – παθητικοποίηση του σιδήρου παρουσία αλογόνων. Η διαφορά του σε σχέση με το κινητικό σενάριο I συνίσταται στο ότι η απαρχής παρουσία των αλογόνων στο σύστημα δεν επιτρέπει το σχηματισμό του

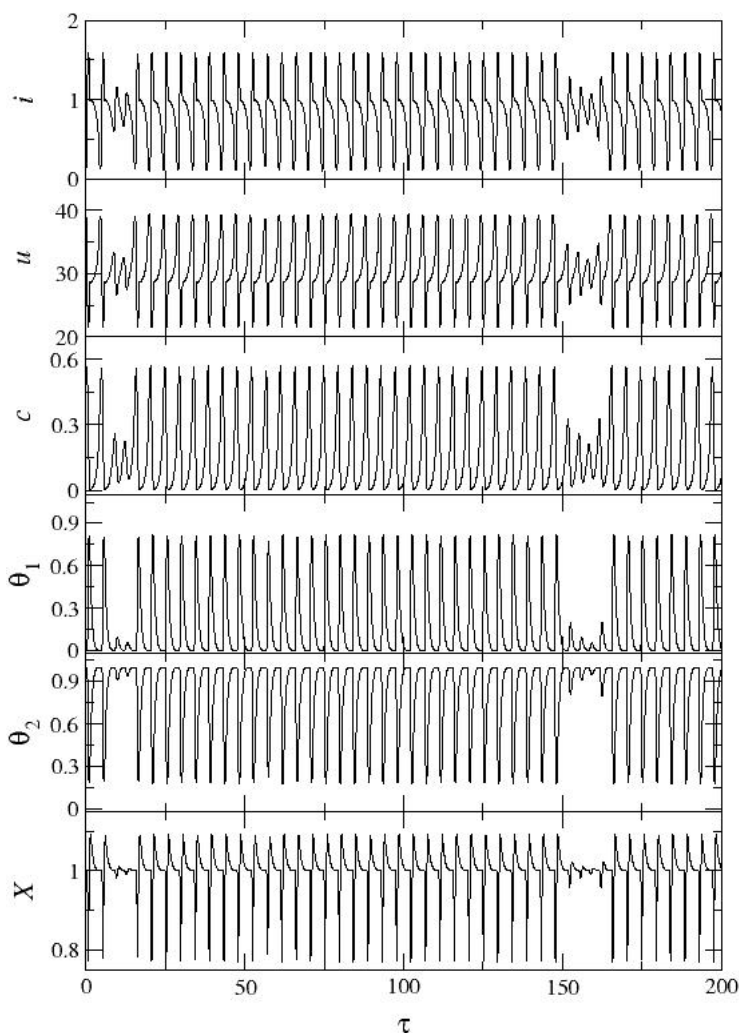
$\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$. Παραδοχή του μηχανισμού αυτού είναι ότι τα αλογόνα συμμετέχουν στην ηλεκτροδιάλυση – παθητικοποίηση του σιδήρου σχηματίζοντας το προσροφημένο είδος $[\text{FeXOH}]_{\text{ads}}^-$ το οποίο έχει τη δυνατότητα να παράξει $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$. Οι κινητικές εξισώσεις είναι οι εξής,



Από την αριθμητική επεξεργασία του κινητικού αυτού σεναρίου προέκυψε το διάγραμμα διακλαδώσεων του Σχ. 23, ενώ οι θυσανοειδείς ταλαντώσεις απεικονίζονται στο Σχ. 24.



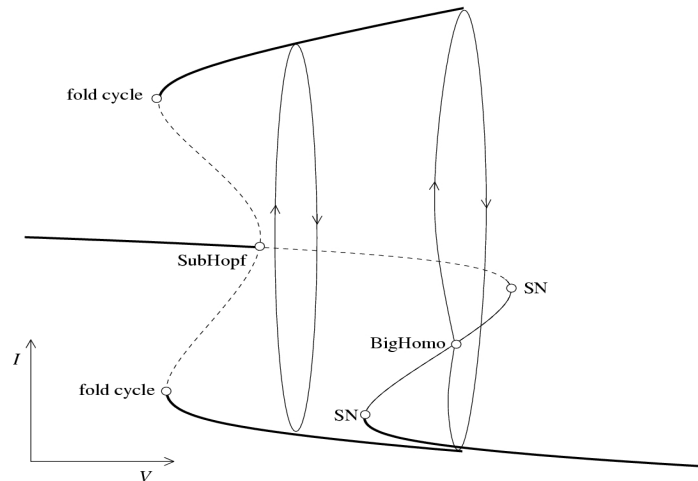
Σχήμα 23: Διάγραμμα διακλαδώσεων του συστήματος που προέκυψε από την επεξεργασία του κινητικού σεναρίου II.



Σχήμα 24: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου που προέκυψαν από την επεξεργασία του κινητικού σεναρίου I

3^ο Στάδιο: Επίδραση εξωτερικών διαταραχών (ερεθισμάτων) σε δίκτυα εκρηκτικών ταλαντωτών και απόκριση του συστήματος – 25ος έως 32ος μήνας

Προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητα εμφάνισης θυσανοειδών ταλαντώσεων του ρεύματος στο σύστημα $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ επιβλήθησαν διαδοχικοί τριγωνικοί παλμοί του δυναμικού στο σύστημα σε δύο διαφορετικές περιοχές δυναμικών. Η επιλογή των τιμών του δυναμικού βασίστηκε στο ποιοτικό διάγραμμα διακλαδώσεων του Σχ. 25 για το οποίο γίνεται η παραδοχή ότι απεικονίζει τις διακλαδώσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θειικό οξύ (Σχ. 3). Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό στο σύστημα $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ λαμβάνουν χώρα δύο διακλαδώσεις στατικής κατάστασης και δύο διακλαδώσεις οριακού κύκλου.



Σχήμα 25: Σχηματικό διάγραμμα διακλάδωσης για τον στοιχειώδη ταλαντωτή $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (γρήγορο υποσύστημα). Έντονες γραμμές: ευσταθείς καταστάσεις, απλές γραμμές: σαγματικά σημεία, διακεκομμένες γραμμές: ασταθείς καταστάσεις.

Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό σε χαμηλές τιμές δυναμικού λαμβάνει χώρα μια υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf (διακλάδωση στατικής κατάστασης) και μια διακλάδωση διπλού οριακού κύκλου (διακλάδωση οριακού κύκλου). Σε ανοδικότερες τιμές δυναμικών λαμβάνει χώρα μια διακλάδωση σάγματος – κόμβου (διακλάδωση στατικής κατάστασης) και μια ομοκλινής διακλάδωση (διακλάδωση οριακού κύκλου).

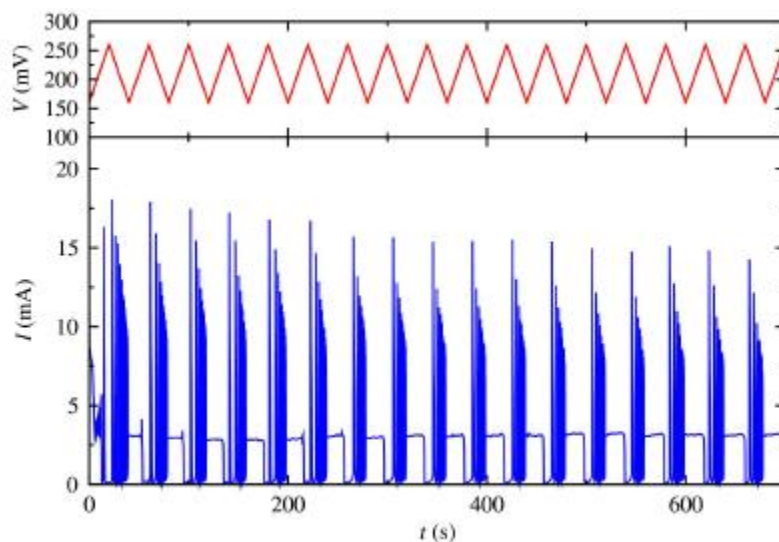
Έστω λοιπόν ότι προστίθεται στο σύστημα αυτό μια επιπλέον αργή μεταβλητή, η οποία μεταβάλλει το δυναμικό του συστήματος $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$, έτσι ώστε αυτό να διέρχεται περιοδικά από τα παραπάνω σημεία διακλάδωσης. Με βάση τη θεωρία των μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων, αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο διαφορετικών τύπων θυσανοειδών ταλαντώσεων, στις δύο παραπάνω περιοχές δυναμικών. Σύμφωνα με τις διακλαδώσεις που προαναφέρθηκαν, οι τύποι των θυσανοειδών ταλαντώσεων θα ήταν:

- Ελλειπτικού τύπου στην καθοδικότερη περιοχή δυναμικών
- Τύπου τετραγωνικού κύματος στην ανοδικότερη περιοχή δυναμικών

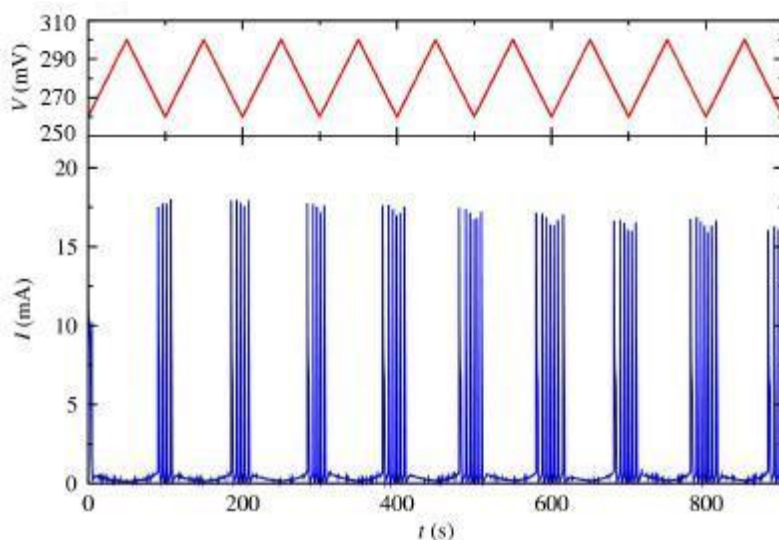
Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της επιπρόσθετης αργής μεταβλητής και να προκύψουν θυσανοειδείς ταλαντώσεις στο σύστημα, το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβλήθηκε περιοδικά με τη χρήση της μεθόδου της τριγωνικής βολταμμετρίας. Πιο συγκεκριμένα, στις δύο περιοχές δυναμικών που λαμβάνουν χώρα οι παραπάνω διακλαδώσεις, επιβλήθηκαν διαδοχικές τριγωνικές σαρώσεις του δυναμικού έτσι ώστε κάθε φορά το σύστημα να διέρχεται από τα σημεία διακλάδωσης.

Στο Σχ. 26 παρουσιάζεται χαρακτηριστικό παράδειγμα της απόκρισης του συστήματος υπό την επίδραση τριγωνικού παλμού του δυναμικού στην καθοδικότερη περιοχή των ταλαντώσεων. Το εύρος της σάρωσης ήταν από 160 έως 260 mV και ο ρυθμός σάρωσης 5 mV/s. 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. 27 παρουσιάζεται χαρακτηριστικό παράδειγμα της απόκρισης του συστήματος υπό την επίδραση τριγωνικού παλμού του δυναμικού στην ανοδικότερη περιοχή των ταλαντώσεων. Το εύρος σάρωσης ήταν από 260 έως 300 mV και ο ρυθμός σάρωσης 0.8 mV/s. Και στην περίπτωση αυτή, οι περιοδικές ταλαντώσεις, υπό την επίδραση εξωτερικής διαταραχής μεταβάλλονται σε θυσανοειδείς όταν η παράμετρος διακλάδωσης μεταβάλλεται περιοδικά. Εντός του θυσάνου η ένταση των ταλαντώσεων δε μεταβάλλεται ιδιαίτερα καθώς το σύστημα μεταβαίνει από την ταλαντούμενη στη στατική συμπεριφορά.



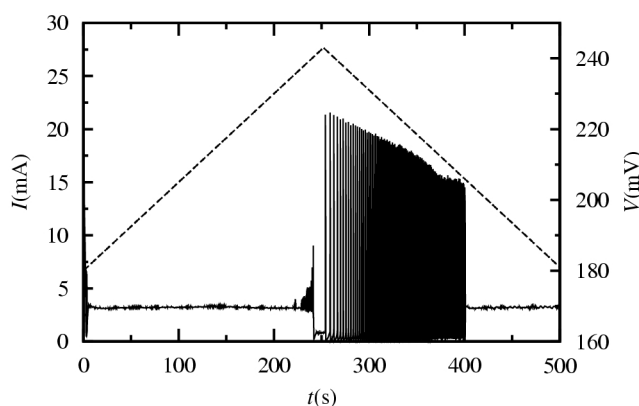
Σχήμα 26: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις ελλειπτικού τύπου στο σύστημα υπό την επίδραση εξωτερικών τριγωνικών παλμών του δυναμικού.



Σχήμα 27: Θυσανοειδείς ταλαντώσεις τετραγωνικού τύπου στο σύστημα υπό την επίδραση εξωτερικών τριγωνικών παλμών του δυναμικού.

Η δημιουργία θυσανοειδών ταλαντωτών ελλειπτικού τύπου λόγω της ύπαρξης υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf για καθοδικότερα δυναμικά μελετήθηκε με την επιβολή ενός τριγωνικού παλμού. Η απόκριση του στοιχειώδους ταλαντωτή Fe/H₂SO₄ υπό την επίδραση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού δυναμικού V , παρουσιάζεται στο Σχ. 28. Το κύριο χαρακτηριστικό του συστήματος αυτού είναι η ύπαρξη **υστέρησης**. Ο ταλαντωτής διεγείρεται με την εφαρμογή δυναμικού $V = 180$

mV το οποίο αυξάνεται γραμμικά ως μία μέγιστη τιμή εντός της περιοχής των ταλαντώσεων. Στη συνέχεια το δυναμικό μειώνεται γραμμικά έως την αρχική του τιμή. Η τριγωνική μεταβολή του V παρουσιάζεται ως διακεκομμένη γραμμή στο Σχ. 28. Για μικρές τιμές του V το σύστημα βρίσκεται σε μία στατική κατάσταση όπου το ρεύμα είναι περίπου 3.3 mA. Καθώς το V αυξάνει γραμμικά με ταχύτητα σάρωσης 0.25 mVs^{-1} παρατηρείται μετάβαση σε ταλαντώσεις για $V > 240 \text{ mV}$. Ενόσω το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ταλάντωσης και για $V = 250 \text{ mV}$ η φορά της σάρωσης αντιστρέφεται και το δυναμικό αρχίζει να μειώνεται. Κατά τη διάρκεια της αντίθετης σάρωσης παρατηρείται ταλαντούμενη απόκριση μέχρι την τιμή $V = 200 \text{ mV}$. Προφανώς παρατηρείται μία υστέρηση εφόσον η εμφάνιση και η εξαφάνιση των ταλαντώσεων λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές τιμές της παραμέτρου διακλάδωσης V . Η ύπαρξη υστέρησης στο σύστημα $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ αποτελεί μία ένδειξη της δυνατότητας του να αποκρίνεται με θυσανοειδείς ταλαντώσεις αν στο σύστημα εισαχθεί μία επιπλέον δυναμική μεταβλητή, η οποία έχει αργή χρονική μεταβολή.



Σχήμα 28: Υστέρηση του στοιχειώδους ταλαντωτή $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ θεωρώντας το δυναμικό V ως παράμετρο διακλάδωσης. Ταχύτητα σάρωσης 0.25 mVs^{-1} και συχνότητα δειγματοληψίας 200 Hz . Πλήρης γραμμή: ολικό ρεύμα, διακεκομμένη γραμμή: δυναμικό.

4^ο Στάδιο: Σύγκριση της δυναμικής συμπεριφοράς – 33ος έως 36ος μήνας

Κατά τη διάρκεια των μελετών του 1ου – 3ου σταδίου διαπιστώθηκε ότι ο απλός περιοδικός ηλεκτροχημικός ταλαντωτής $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ μετρέπει σε θυσανοειδή ταλαντωτή είτε κατά την περιοδική μεταβολή της παραμέτρου διακλάδωσης (δυναμικό V) κοντά στα σημεία διακλάδωσης, είτε με την προσθήκη μικρής ποσότητας ιόντων αλογόνων. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι το είδος των θυσανοειδών ηλεκτροχημικών ταλαντώσεων εξαρτάται από την τιμή του V και καθορίζεται από το είδος της διακλάδωσης.

Κατά τη σύγκριση της ηλεκτροχημικής θυσανοειδούς απόκρισης και της νευρωνικής θυσανοειδούς απόκρισης προέκυψαν μία σειρά από ομοιότητες μεταξύ των δύο συστημάτων. Η απλή περιοδική απόκριση των νευρικών κυττάρων είναι δυνατόν να μετατραπεί σε θυσανοειδή μεταβάλλοντας περιοδικά την παράμετρο διακλάδωσης (δυναμικό της κυτταρικής μεμβράνης ή εφαρμοζόμενο ρεύμα), αρκεί ο νευρώνας να βρίσκεται κοντά σε σημείο διακλάδωσης. Επίσης το νευρικό κύτταρο μπορεί να εμφανίζει θυσανοειδείς ταλαντώσεις λόγω της επίδρασης ενός επιπλέον χημικού είδους στη νευρική μεμβράνη (π.χ. ιόντα Ca^{2+}). Τέλος ο τύπος των νευρωνικών θυσανοειδών ταλαντώσεων καθορίζεται από το είδος της διακλάδωσης κοντά στην οποία παρατηρούνται οι διακλαδώσεις.

Κατά την μελέτη της συζευγμένης δυναμικής απόκρισης ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντώσεων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα: Τα είδη συγχρονισμού που παρατηρούνται είναι (α) συγχρονισμός μεταξύ των θυσάνων, (β) συγχρονισμός μεταξύ των ταλαντώσεων και (γ) πλήρης συγχρονισμός (συγχρονισμός τόσο των θυσάνων όσο και των ταλαντώσεων). Τα παραπάνω είδη συγχρονισμού παρατηρούνται για ένα σχετικά μεγάλο εύρος εντάσεων σύζευξης εφόσον οι ταλαντώσεις είναι ελλειπτικού τύπου ενώ είναι πολύ δύσκολο να παρατηρηθούν όταν οι ταλαντώσεις είναι τύπου τετραγωνικού κύματος. Επιπλέον, ο συγχρονισμός μεταξύ των θυσάνων δεν εξαρτάται από το είδος της σύζευξης (διεγερτική ή παρεμποδιστική) αλλά ανεξαρτήτως του είδους της σύζευξης ο συγχρονισμός είναι εντός φάσης. Αντίθετα, ο συγχρονισμός των ταλαντώσεων εξαρτάται από το είδος της σύζευξης και είναι εντός φάσης για διεγερτική σύζευξη και εκτός φάσης για παρεμποδιστική.

Τα πιο πάνω αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με αντίστοιχα αποτελέσματα από το πεδίο της νευροφυσιολογίας. Στην περίπτωση που το νευρικό κύτταρο ανήκει στη κατηγορία των ελλειπτικών θυσανοειδών ταλαντωτών τότε έχει παρατηρηθεί ότι ο συγχρονισμός ενός νευρωνικού δικτύου είναι σχετικά εύκολος και ότι τα είδη του συγχρονισμού είναι τα ίδια με αυτά των ηλεκτροχημικών δικτύων. Ο ρόλος του είδους της σύζευξης των νευρώνων (διεγερτικής ή παρεμποδιστικής) είναι επίσης ανάλογος με αυτόν που παρατηρείται σε ηλεκτροχημικά δίκτυα. Συμπερασματικά, λοιπόν, διαπιστώθηκε ότι το ηλεκτροχημικό σύστημα παρουσιάζει πάρα πολλές ομοιότητες με τα αντίστοιχα νευροφυσιολογικά και ότι αυτή η ομοιότητα καθορίζεται από τις κοινές μη-γραμμικές δυναμικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών.

Εμπλεκόμενοι φορείς και η συμβολή τους

Κατά τη διάρκεια του 1ου και 2ου σταδίου του έργου συνεργάστηκαν το Ε.Μ.Π. στο πειραματικό και θεωρητικό μέρος και το Α.Π.Θ. στην θεωρητική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Κατά τη διάρκεια του 3ου και 4ου συνεργάστηκαν το ΕΜΠ και το Πανεπιστήμιο Saitama. Έγινε μία επίσκεψη ενός μήνα του ερευνητή Δρ. Α. Καρατώνη στο Πανεπιστήμιο Saitama τον Φεβρουάριο του 2008 και μία επίσκεψη του Καθ. S. Nakabayashi στο ΕΜΠ τον Μάρτιο του 2009. Η εταιρία «ΜΙΚΡΟΤΕΧΝΙΚΗ» συνέβαλλε καθ' όλη τη διάρκεια του έργου στο σχεδιασμό και κατασκευή ηλεκτροχημικών κυψελών και απλών δικτύων ηλεκτροδίων καθώς και στην επίλυση τεχνικών προβλημάτων σε σχέση με τις πειραματικές διατάξεις και τις μετρήσεις.

2.3. Συνολικά αποτελέσματα και παραδοτέα του έργου

Αναφέρονται α)τα αποτελέσματα τα οποία επιτεύχθηκαν στο πλαίσιο του έργου, β)η πιθανή μελλοντική αξιοποίηση τους και γ)κατάλογος των δημοσιεύσεων που αφορούν ερευνητικές δραστηριότητες στα πλαίσια του έργου. **Είναι απαραίτητο η Ετήσια/Τελική Έκθεση Ολοκλήρωσης Έργου να συνοδεύεται από τα αντίστοιχα παραδοτέα του έργου που έχουν ολοκληρωθεί και είναι δυνατή η αποστολή τους στη ΓΓΕΤ . (1 αντίτυπο+ ηλ. μορφή)**

Αποτελέσματα:

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο πλαίσιο του παρόντος έργου μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Η επιβολή χημικών διαταραχών στη διεπιφάνεια του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe/H_2SO_4 προσομοιάζει τη νευροφυσιολογική χημική σύναψη. Η απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στις διαταραχές αυτές εξαρτάται από τις δυναμικές ιδιότητές του, που εξαρτώνται από το επιβαλλόμενο δυναμικό.
- Η επιβολή διαδοχικών ηλεκτρικών παλμών στον ηλεκτροχημικό ταλαντωτή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο τύπων θυσανοειδών ταλαντώσεων σε δύο περιοχές δυναμικών. Στην καθοδικότερη περιοχή οι ταλαντώσεις είναι **ελλειπτικού τύπου**, ενώ στην ανοδικότερη περιοχή οι ταλαντώσεις είναι τύπου **τετραγωνικού κύματος**.
- Η προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων Cl^- ή Br^- στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe/H_2SO_4 έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο τύπων θυσανοειδών ταλαντώσεων σε δύο περιοχές δυναμικών. Στην καθοδικότερη περιοχή οι ταλαντώσεις είναι **ελλειπτικού τύπου**, ενώ στην ανοδικότερη περιοχή οι ταλαντώσεις είναι τύπου **τετραγωνικού κύματος**.
- Η σύζευξη δύο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών Fe/H_2SO_4 , Cl^- μέσω του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προσομοιάζει την ηλεκτρική σύναψη μεταξύ δύο νευροφυσιολογικών θυσανοειδών ταλαντωτών. Οι καταστάσεις συγχρονισμού που προκύπτουν εξαρτώνται από το είδος των ταλαντωτών, την ένταση και το είδος της σύζευξης.
- Τα θεωρητικά μοντέλα που προτείνονται για την περιγραφή της ηλεκτροδιάλυσης – παθητικοποίησης του σιδήρου σε θεϊκό οξύ όσο και για την επίδραση των αλογόνων αναπαράγουν ποιοτικά τα πειραματικά αποτελέσματα.

Όσον αφορά τα πιθανά μελλοντικά αποτελέσματα του παρόντος έργου αυτά μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- Κατάλληλα δίκτυα που αποτελούνται από ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση της λειτουργίας αντίστοιχων νευρωνικών δικτύων και να συμβάλλουν, ως ένα βαθμό στην κατανόηση ανάλογων φαινομένων που εμφανίζονται στα νευρωνικά συστήματα.

- Η χρήση ηλεκτροχημικών ταλαντωτών μειώνει το κόστος και διευκολύνει την πειραματική μελέτη των νευρωνικών συστημάτων.
- Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά για την κατασκευή τεχνητών ηλεκτροφυσιολογικών νευρώνων, οι οποίοι θεωρητικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για ιατρικούς σκοπούς.

Παραδοτέα:

1. Διδακτορική Διατριβή

- Διδακτορική διατριβή του Δημ. Κουτσαύτη, Χημικού Μηχανικού με τίτλο "Μελέτη της χωροχρονικής συμπεριφοράς δικτύων συζευγμένων μη γραμμικών ηλεκτροχημικών ταλαντωτών", Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, **Νοέμβριος** 2008

2. Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά

- A. Karantonis, D. Koutsaftis, M. Pagitsas and N. Kouloumbi, "Transient and persistent electrochemical bursting induced by halide ions", *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 13579
- A. Karantonis, D. Koutsaftis, M. Bredaki and N. Kouloumbi, "Reception and detection of chemical signaling by electrochemical oscillators", *Chem. Phys. Lett.*, **460** (2008) 182.
- A. Karantonis, D. Koutsaftis, and N. Kouloumbi, "Single and coupled electrochemical bursters during the electrodisolution / passivation of iron", *Electrochim. Acta*, in press.
- A. Karantonis, D. Koutsaftis, and N. Kouloumbi, "Synchronization properties of coupled electrochemical bursters: Rhythmic electrodisolution / passivation of iron electrode assemblies in acidic electrolyte containing chloride ions", *J. Appl. Electrochem.*, accepted for publication.

3. Παρουσιάσεις σε επιστημονικά συνέδρια

- A. Καραντώνης, Δ. Κουτσαύτης και N. Κουλουμπή, "Προσομοίωση της νευροφυσιολογικής σύναψης μέσω ηλεκτροχημικών θυσανοειδών ταλαντώσεων," 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 2009.
- A. Καραντώνης, Δ. Κουτσαύτης και N. Κουλουμπή, "Επίδραση χημικών διαταραχών σε μη-γραμμικά ηλεκτροχημικά συστήματα", 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 2009.
- A. Karantonis, D. Koutsaftis and N. Kouloumbi, "Chemical perturbations on oscillatory electrochemical interfaces: From multistability and relaxation oscillations to synchronized bursters," *21st International Conference Nonlinear Science and Complexity*, Athens, Greece (2008).
- A. Karantonis, D. Koutsaftis and N. Kouloumbi, "Synchronization of electrochemical bursters: The role of bifurcation sequences," *4th Gerischer Symposium*, Berlin, Germany (2008).
- D. Koutsaftis, A. Karantonis, N. Kouloumbi and M. Pagitsas "Synchronization properties of coupled electrochemical bursters," *CHISA 2008*, Prague, Czech Republic (2008).

- D. Koutsaftis, A. Karantonis and N. Kouloumbi, "Classification of bursting activity during iron electrodisolution in sulfuric acid in the presence of halide ions," *Electrochem07*, London, U.K. (2007).
- Δ. Κουτσαύτης, Α. Καραντώνης και Ν. Κουλουμπή, "Μελέτη απλών και συζευγμένων ηλεκτροχημικών ταλαντωτών σε συστήματα ηλεκτροδιάλυσης σιδήρου σε όξινα διαλύματα παρουσία χλωριόντων," *6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Αθήνα (2007).
- D. Koutsaftis, A. Karantonis and N. Kouloumbi, "Experiments and bifurcation modeling of the oscillatory oxidation of HCHO on Pt," *Dynamic Days 2006*, Herakleon, Greece (2006).

3. ΣΧΟΛΙΑ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ - ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

3.1. Τεχνολογία / Τεχνογνωσία που αποκτήθηκε στα πλαίσια του έργου

Στα πλαίσια του συγκεκριμένου έργου, αποκτήθηκε τεχνογνωσία σχετικά με την έννοια των θυσανοειδών ταλαντώσεων. Πιο συγκεκριμένα εντοπίστηκαν τα διάφορα ηλεκτροχημικά συστήματα τα οποία εμφανίζουν αυτό το είδος της δυναμικής απόκρισης, ενώ έγινε σαφής και ο ρόλος αυτού του τύπου ταλαντώσεων στα νευρικά κυττάρα. Επιπλέον, διευκρινίστηκαν από δυναμικής πλευράς οι διάφοροι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση των ταλαντώσεων θυσανοειδούς τύπου. Όσον αφορά το πειραματικό μέρος, αποσαφηνίστηκαν τα διάφορα δυναμικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε διάλυμα θειικού οξέος παρουσία χλωριόντων και βρωμιόντων.

3.2. Συνεργασία φορέων (οικονομικό και φυσικό αντικείμενο)

Κατά τη διάρκεια του έργου του πρώτου και μέρος του δεύτερου σταδίου του έργου συνεργάστηκαν το Ε.Μ.Π. στο πειραματικό και θεωρητικό μέρος και το Α.Π.Θ. στην θεωρητική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η «ΜΙΚΡΟΤΕΧΝΙΚΗ» συνέβαλλε στο σχεδιασμό και κατασκευή ηλεκτροχημικών κυψελών και απλών δικτύων ηλεκτροδίων και παραχώρησε στη ερευνητική ομάδα μετρητικά όργανα και διατάξεις για την επιτέλεση των πειραματικών μετρήσεων. Η συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Saitama, πέραν της επιστημονικής συνεργασίας και επικοινωνίας, κάλυψε την οικονομική δαπάνη μίας επίσκεψης του Δρ. Α. Καραντώνη στο Πανεπιστήμιο Saitama και μίας επίσκεψης του Καθ. S. Nakabayashi στο ΕΜΠ.

3.3. Αιτιολόγηση αποκλίσεων δαπανών ανά φορέα και κατηγορία δαπάνης σε σχέση με την αρχική πρόβλεψη

3.4. Λοιπές παρατηρήσεις