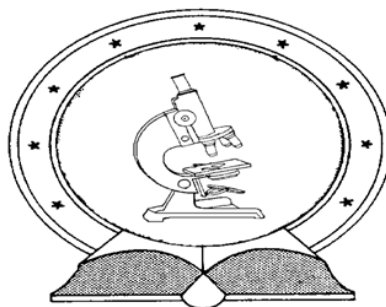


**DE TTK**



**1949**

## **Dinamikai instabilitások elektrokémiai rendszerekben**

Doktori (PhD) értekezés

**Nagy Timea**

Témavezető: Dr. Gáspár Vilmos, egyetemi tanár

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi Doktori Tanács

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2015



*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémiai Tudományok Doktori Iskola K1 Reakciókinetika és Katalízis programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.*

*Debrecen, 2015. ....*

*a jelölt aláírása*

*Tanúsítom, hogy Nagy Timea doktorjelölt 2013 - 2015 között a fent megnevezett Doktori Iskola K1 Reakciókinetika és Katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.*

*Debrecen, 2015. ....*

*a témavezető aláírása*

## **Dinamikai instabilitások elektrokémiai rendszerekben**

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében  
a Kémia tudományágban

Írta: **Nagy Timea** okleveles vegyész és angol-magyar szakfordító

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok Doktori Iskolája  
(K1 Reakciókinetika és Katalízis programja) keretében

Témavezető: **Dr. Gáspár Vilmos**, egyetemi tanár

### **A doktori szigorlati bizottság:**

elnök: Dr. Sóvágó Imre.....

tagok: Dr. Tóth Ágota.....

Dr. Rábai Gyula.....

**A doktori szigorlat időpontja:** 2014. március 24.

### **Az értekezés bírálói:**

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

### **A bírálóbizottság:**

elnök: Dr. ....

tagok: Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

**Az értekezés védésének időpontja:** 2015. ....

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani *Dr. Gáspár Vilmos* tanszékvezető egyetemi tanárnak, témavezetőmnek, hogy lehetővé tette számomra a doktori értekezés elkészítését az általa vezetett Fizikai Kémiai Tanszéken, valamint azért, hogy egyetemi hallgatóként bevezetett a nemlineáris dinamikai és az elektrokémiai kutatások világába, majd nagy türelemmel és odafigyeléssel irányította munkám minden lépését. Köszönöm, hogy lehetőséget adott arra, hogy a Saint Louis Egyetemről hazatérve a kutatócsoportjában fejezhettem be a korábban elkezdett munkámat. Nemcsak szakmai tudásával, tapasztalatával, hanem támogatásával és biztatásával is segítette a munkámat.

Köszönöm *Dr. Kiss István Zalánnak* (Arts and Sciences Professor of Chemistry) a lehetőséget, hogy a Nemlineáris Kémiai Kutatócsoportjában (Kémia Tanszék, Saint Louis Egyetem, Saint Louis, Missouri, USA) dolgozhattam, és nemcsak az elektrokémiai, hanem a nemlineáris dinamikai kutatások terén is újdonságnak számító kísérleti berendezésekkel ismerkedhettem meg, új számolási eljárásokat és meglátásokat tanulhattam tőle.

Köszönöm *Dr. Steven Buckner* tanszékvezető egyetemi tanárnak (Kémia Tanszék, Saint Louis Egyetem, Saint Louis, Missouri, USA) és *Dr. Shelley Minter* egyetemi tanárnak, aki jelenleg az USTAR Alternatív Energia Kutatócsoport tagja (Utah Egyetem, Salt Lake City, Utah, USA), hogy a hivatalos ügyek intézésében mindig segítőkészen álltak rendelkezésemre.

Köszönet illeti a *Dr. Gáspár Vilmos kutatócsoportjában* dolgozó volt diplomamunka hallgatókat, *Úrvölgyi Mónikát* és *Verner Erikát*, a közös kutatásokban való együttműködésért, és *Lengyelne Vass Éva* vegyészmérnököt a technikai segítségnyújtásért. Köszönöm továbbá *Dr. Kiss István Zalán* és *Dr. R. Scott Martin kutatócsoportjai* korábbi és jelenlegi PhD-hallgatóinak, *Dr. Mahesh Wickramasinghenek*, *Dr. Asmira (Selimovic) Alagicnak*, *Dr. Alicia (Johnson) Hoovernek* és *Laura Fillanak*, hogy hasznos szakmai tanácsaikkal segítették munkámat, valamint az emberi és baráti támogatásukat.

A munka az amerikai National Science Foundation (CHE-0955555), a Donors of the American Chemical Society Petroleum Research Fund, a President's Research Fund of SLU, és a magyarországi OTKA 81646, valamint a TÁMOP-4.2.1./B-09/1/KONV-2010-2007 pályázat támogatásával valósult meg (ez utóbbi az Új Magyar Fejlesztési Terv keretein belül az Európai Unió támogatásával és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával).

*Végül, de nem utolsósorban köszönöm családomnak, vőlegényemnek és barátaimnak szeretetüket, türelmüket és állandó biztatásukat.*



## TARTALOMJEGYZÉK

<b>1. Bevezetés és célkitűzések.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>5</b>
2.1. A nemlineáris dinamikai rendszerek rövid jellemzése .....	5
2.2. A bifurkációs elmélet .....	6
2.3. A kémiai oszcilláció és az instabilitás eredete .....	8
2.4. Az elektrokémiai oszcilláció és az instabilitás eredete, az elektrokémiai oszcillátorok csoportosítása .....	9
2.5. Az áram és a potenciál kapcsolata .....	11
2.6. A fémoldódás általános modellje és az “elektroaktív részecske” szerepe .....	13
2.7. Szabályozási eljárások .....	16
2.8. A késleltetett visszacsatolás hatása: a multiritmicitás és előzményei .....	18
<b>3. Kísérleti körülmények és vizsgálati módszerek.....</b>	<b>22</b>
3.1. A mérőrendszer .....	22
3.2. A réz elektrokémiai oldódása.....	23
3.3. A bifurkációs diagram felvétele .....	25
<b>4. Eredmények és értelmezésük .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1. Multiritmicitás.....</b>	<b>26</b>
4.1.1. A visszacsatolás hatására kialakuló biritmicitás: a numerikus szimuláció eredményei.....	26
4.1.2. A multiritmicitás kialakulásának értelmezése fázismodellel.....	28
4.1.3. A visszacsatolás hatására kialakuló biritmicitás: kísérleti eredmények .....	33

<b>4.2. Forgási sebesség hatása az elektrokémiai oszcilláció frekvenciájára és alakjára.....</b>	<b>40</b>
4.2.1. A forgási sebesség hatásának elméleti alapjai.....	40
4.2.2. Modellszámítások eredményei .....	43
4.2.2.1. A forgási sebesség hatása az elektrokémiai oszcilláció frekvenciájára ....	43
4.2.2.2. A forgási sebesség hatása a relaxációs oszcilláció hullámalakjára.....	47
4.2.3. Kísérleti eredmények.....	51
4.2.3.1. A forgási sebesség hatása az elektrokémiai oszcilláció frekvenciájára ....	52
4.2.3.2. A forgási sebesség hatása a relaxációs oszcilláció hullámalakjára.....	54
<b>4.3. Elektrokémiai modellek dinamikai viselkedésének azonosítása .....</b>	<b>57</b>
4.3.1. A nullklína és alkalmazásának lehetőségei.....	57
4.3.2. Szabályozási módszerek a nullklínák meghatározására .....	59
4.3.3. A nullklínatechnika alkalmazása a Koper–Gaspard-modellre.....	61
4.3.4. A nullklínák meghatározása az oszcilláció tartományában .....	65
4.3.5. A nullklínák meghatározása a bistabilitás tartományában .....	71
4.3.6. A nullklínák meghatározása a gerjeszthetőségi tartományban.....	75
<b>5. Összefoglalás .....</b>	<b>79</b>
<b>6. Summary.....</b>	<b>84</b>
<b>7. Tudományos közlemények.....</b>	<b>87</b>
<b>8. Irodalmi hivatkozások .....</b>	<b>89</b>

## 1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A *nemlineáris dinamika* egy olyan interdiszciplináris tudományterület, amelyhez kapcsolódó jelenségek a kémiában, fizikában, biológiában, matematikában, a társadalom-, és gazdaságtudományban és a geológiában is megfigyelhetők. A *nemlineáris* azt jelenti, hogy egy rendszer valamely tulajdonsága nem egyenes arányosság szerint változik egy alkalmas paraméter változtatásának hatására, hanem például exponenciálisan vagy éppenséggel szigmoidgörbe szerint (ugrásszerűen). A *dinamika* szó a nemlineáris rendszerek esetében arra utal, hogy *időben változó* rendszerekre vonatkozó mozgástörvényeket használunk. Ezek a rendszerek ugyanakkor *determinisztikusak* is, azaz egy későbbi állapotot egyértelműen meghatároz egy adott pillanatbeli korábbi állapot.

A nemlineáris dinamikai rendszerek különleges tulajdonságait csak az *egyensúlytól távoli* állapotban tudjuk megfigyelni, s leírásukra, jellemzésükre az ún. *bifurkációs elméletet* alkalmazzuk. A *bifurkáció* olyan elágazást jelent, amikor egy alkalmas paraméter kicsiny megváltoztatásának hatására egy új dinamikai jelenség, például bistabilitás vagy oszilláció jelenik meg (vagy tűnik el). A paraméterek terében készíthető ún. bifurkációs diagram pedig megadja a rendszer dinamikai “ujjlenyomatát”. A bifurkációs elmélet alkalmazása olyan matematikai módszereket és megoldásokat foglal magában, amelyek megadják az időben nemlineárisan változó rendszerek *periodikus és aperiodikus* jelenségeinek elméleti hátterét is. Periodikus az önmagát ismétlő, míg aperiodikus az önmagát sohasem ismétlő mozgás. Valamely mérhető mennyiség (fizikai, kémiai tulajdonság) időben periodikus változása az *oszilláció*. Kialakulása olyan dinamikai rendszerekben várható, amelyek távol vannak az egyensúlytól, és jelen vannak benne az ún. *stacionáris állapot* instabilitásáért felelős tulajdonságok. A stacionárius állapot egy egyensúlytól távoli rendszer időben állandósult (nyugalmi) állapota. Ezek stabilitását egy matematikai eljárással, az ún. lineáris stabilitásvizsgálattal lehet megállapítani és jellemezni. Eszerint egy stacionárius állapot lehet *stabil* vagy *instabil*. A stacionárius állapotokhoz kapcsolódó fogalom a

*bistabilitás* is, amely két stabil stacionárius állapot egyidejű létezését jelenti. A bifurkációk legfontosabb típusait az elektrokémiai rendszerek dinamikáján keresztül majd később mutatjuk be részletesebben.

A *nemlineáris kémiai dinamika* a kémiai rendszerekben megvalósuló nemlineáris dinamikai jelenségeket és az azokra jellemző fizikai-kémiai törvényeket foglalja magában. Az *oszcillációs kémiai reakciók* kutatása azt követően vált intenzívvé, hogy 1968-ban Prágában megrendezték a “Biológiai és biokémiai oszcillátorok” című konferenciát, ahol bemutatták a Belouszov-Zsabotyinszkij oszcillációs reakciót (*Belouszov, 1959*). Ma ez a reakció az egyik legismertebb és legtöbbet vizsgált, homogén közegben (oldatban) megvalósuló oszcillációs kémiai reakció.

A mi célunk az *elektrokémiai rendszerekben* megvalósuló nemlineáris dinamikai jelenségek, instabilitások tanulmányozása volt. Már a XIX. században ismert volt, hogy bizonyos fémek anódos oldódásakor, galvanosztikus vagy potenciosztatikus körülmények között, periodikus viselkedés alakulhat ki (*Fechner, 1828*). E jelenségek pontos magyarázata azonban csak a nemlineáris dinamika elméletének kidolgozása után, a XX. század vége felé született meg. Az elektrokémiai eredetű instabilitások tanulmányozása azért keltette fel újra a kutatók figyelmét, mert mindössze egy potenciosztát vagy galvanosztát segítségével elérhető, hogy az elektrokémiai rendszert a termodinamikai egyensúlytól távol tartsuk, ami az egyik feltétele az oszcilláció kialakulásának. Az elektrokémiai rendszerek olyan komplex, heterogén rendszerek, amelyekben benne van a lehetőség az egyszerű szinuszos oszcillációk tanulmányozásától kezdve az igen sok változóval leírható összetett dinamikai viselkedésformák (pl. multiritmicitás, káosz) megértéséig. Az elektrokémiai rendszerek komplexitása annak a következménye, hogy bennük összetett kémiai és a fizikai folyamatok együttesen játszódnak le.

A vizsgálatainkat a réz ortofoszforsavban történő elektrokémiai oldódása során tanulmányozható nemlineáris dinamikai jelenségekre összpontosítottuk. Ebben a folyamatban nemcsak a fém oldódása, hanem az elektrolitban jelenlevő vízmolekulák is

szerepet játszanak, valamint lényeges, hogy a fémfelület passzíválódása következtében oxidréteg alakul ki. Az irodalomból ismert, hogy az elektrokémiai rendszer potenciosztatikus körülmények között szinuszos vagy relaxációs típusú áramoszcillációt mutathat, és a paraméterek alkalmas megválasztásával a bistabilitás is megjelenhet.

Célunk a réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszerben megjelenő dinamikai instabilitások és az ezek következményeként kialakuló nemlineáris dinamikai jelenségek tanulmányozása volt. Ez több szempontból is fontos lehet. Egyrészt az ipari folyamatokban gyakran elkerülendők az instabilitások, másrészt fontos a megismerésük az olyan alapkutatásokkal kapcsolatban, mint az idegrendszerre vonatkozó dinamikai vizsgálatok. Ezért célszerű tanulmányozni azokat a paramétereket, körülményeket és törvényszerűségeket, amelyek befolyásolhatják egy elektrokémiai rendszer dinamikáját. Ilyen paraméterek lehetnek például az elektrolitoldat koncentrációja és hőmérséklete, a munkaelektrod felületének változása és a mérőcellával sorbakötött külső ellenállás nagysága. Kísérleteinkben, potenciosztatikus körülmények között, az egyik legfontosabb paraméter az elektródra kapcsolt feszültség, a rendszer állapotát jellemző legfontosabb változó pedig az elektródon átfolyó áram.

Célkitűzéseink három témakörhöz kapcsolódtak. Első célkitűzésünk a biritmicitással volt kapcsolatos, melynek kimutatásáról a diplomamunkámban (Nagy, 2009) számoltam be, azonban a jelenség további kísérletes megerősítést és pontosabb matematikai értelmezést igényelt. A biritmicitás kapcsán tulajdonképpen “dinamikai bistabilitásról” beszélünk, melyet a későbbi fejezetben részletesen is megmagyarázunk. A témakör fontosságát jól mutatja, hogy az élő szervezet is komplex ritmikus folyamatok jól összehangolt működésének az eredménye. Már a diplomadolgozat készítésekor megfogalmazódott az igényünk arra, hogy a biritmicitás témakörét kiterjesszük a triritmicitás és a multiritmicitás kimutatására és tanulmányozására. Ebben az első témakörben olyan új fogalmakkal fogunk megismerkedni, mint például a késleltetési idő, a kritikus késleltetési idő, a periódusidő, a szabályozási együttható, a körfrekvencia, a fázisegyenlet és az átváltási tényező.

A második témakörben a forgási sebesség hatásával kapcsolatos kérdésekre összpontosítottunk. A réz elektrokémiai oldódása során a szinuszos áramoszcilláció a forgó rézkorongelektród forgási sebességének hatására megváltozhat és ún. relaxációs típusú összetettebb oszcillációvá alakulhat át. A célunk az volt, hogy a korongelektród forgási sebességét változtatva megfigyeljük és értelmezzük az oszcilláció frekvenciájában és alakjában bekövetkező változásokat. A témakör tárgyalása során részleteiben ismertetjük a fémek elektrokémiai oldódásának általános modelljét, az ún. Koper–Gaspard-modellét. A jelenségek elemzése az ún. nullklínatechnikát is magában foglalja, amely egyben a harmadik kutatási területre vezet át az olvasót.

A multiritmicitás és a forgási sebesség hatásának vizsgálatával kapcsolatos kérdéseinkre a debreceni kutatócsoporttal kerestük a válaszokat, összefüggéseket. A harmadik kutatási témakört a Saint Louis Egyetem Kémia Tanszékének Nemlineáris Kémiai kutatócsoportjában tanulmányoztuk. A nullklínatechnikát arra szerettük volna felhasználni, hogy közvetlenül információt kapjunk a réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszer dinamikai viselkedésformájáról. A nullklínák, általánosságban, függvénykapcsolatokat jelentenek egy dinamikai rendszer dinamikai változóinak értékei között. A változók fázistérben található nullklínákat kísérletesen még soha nem sikerült meghatározni. Célunk az volt, hogy jól megválasztott szabályozási eljárással el tudjuk érni azt, hogy az állandóan változó dinamikai rendszert a nullklínák közvetlen környezetébe “tereljük”, és ott “tartva” meg tudjuk határozni annak pontjait.

A célkitűzések ismertetése után az irodalmi áttekintéssel és néhány alapfogalom tisztázásával folytatom a dolgozatot. Ezt követően az elért új tudományos eredményeket foglalom össze három külön részben, amely három tudományos publikáció alapját szolgáltatta. Az eredmények hasznosítási lehetőségeinek tárgyalását rövid magyar és angol nyelvű összefoglaló követi. Az értekezést az eredményeket tartalmazó közlemények és az értekezésben hivatkozott tudományos publikációk listáival fejezem be.

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. A nemlineáris dinamikai rendszerek rövid jellemzése

A nemlineáris dinamikai rendszerekre jellemző, hogy nemlineáris mozgástörvények vezérlik, írják le a folyamatokat. Nagyon gyakori például, hogy egy adott dinamikai változó segíti (autokatalízis) vagy éppenséggel gátolja (inhibíció) saját képződését. Az ilyen rendszerek komplex viselkedésének modellezésére és megértésére ún. közönséges *differenciálegyenlet rendszerek megoldása* szükséges. Attól függően, hogy zárt vagy nyílt, homogén vagy heterogén rendszerről beszélünk, a felírható egyenletek és megoldásai eltérőek. Például, az időben állandó megoldás zárt rendszerben az egyensúlyi állapotot, míg nyílt rendszerben a *stacionárius állapotot* adja meg. A stacionárius állapot (pont) akkor nevezhető *stabilnak*, ha kismértékű perturbáció ellenére a rendszer visszatér az eredeti állapotába. Ezzel ellentétes viselkedést eredményez az *instabil* stacionárius állapot (pont). Olyan is előfordulhat, hogy két stabil stacionárius állapot (pont) is létezik a paraméterek adott értékénél; ez a *bistabilitás*.

A differenciálegyenletek megoldásainak szemléltetésére a dinamikai változók *fázisterét* használjuk. Az egyenletek különböző paraméter értékekhez és eltérő kezdeti feltételekhez tartozó megoldásai a fázistérben *trajektóriákat*, pályavonalakat eredményeznek. Ezek különböző bonyolultságúak lehetnek például attól függően, hogy mennyi és milyen stabilitású stacionárius pont található a két- vagy többváltozós dinamikai rendszer fázissterében. A munkánk során *oszcillációkat* vizsgálunk, ami egy időben periodikus megoldás, és amelyhez legalább két változóval leírható dinamikai rendszer szükséges. Az oszcillációnak megfelelő trajektória a fázistérben egy zárt, önmagába visszatérő pályavonal, amelyet határciklusnak is nevezünk. Egy oszcillációt mutató dinamikai változó értékét gyakran ábrázoljuk az *idő függvényében*, és így követhetjük nyomon, hogy például milyen periódusidővel, frekvenciával és hullámalakkal jellemezhető a periodikus jelenség.

A közönséges differenciálegyenlet rendszerek megoldása (integrálása) gyakran igen bonyolult, s mivel az analitikus megoldás sokszor nem is lehetséges, különböző

numerikus módszereket alkalmazó programcsomagokat használunk (*Matlab*, *XPP*, *XPPAuto stb*) a közelítő megoldások (például oszcilláló idősorok) kiszámítására.

A stacionárius pontokat az ún. *lineáris stabilitásvizsgálat* alapján lehet jellemezni. Ennek röviden az a lényege, hogy a stacionárius pont stabilitását a *sajátérték/sajátvektor* vizsgálatának eredménye alapján határozzuk meg. A sajátérték lehet valós vagy komplex szám, s a valós résznek előjele lehet *pozitív vagy negatív*. A stacionárius pont többféle lehet, attól függően, hogy mindkét sajátértéke komplex vagy valós szám. Ha mindkét sajátérték komplex, akkor *fókuszpontról* beszélünk. A fókuszpont akkor stabil, ha a sajátérték valós része negatív. Ilyen esetben egy kismértékű perturbáció hatása időben egyre csökkenő amplitudójú, ún. *tranziens oszcillációt* eredményez. Ha a sajátértékek valósak és azonos előjelűek, akkor a stacionárius pontot *csomópontnak* nevezzük. Ha a sajátértékek valósak, de ellenkező előjelűek, akkor a stacionárius pontot *nyeregpontnak* nevezzük. Egy csomópont lehet stabil vagy instabil, de egy nyeregpontra csak instabil lehet (*Epstein, 1998*).

## **2.2. A bifurkációs elmélet**

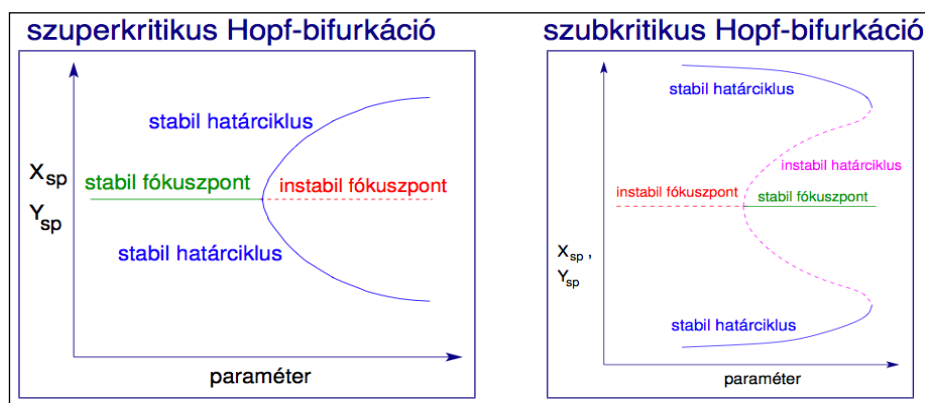
*Bifurkációnak* nevezzük azt, amikor egy alkalmas paraméter értékének kicsiny változtatása egy dinamikai rendszer viselkedésében minőségi változást hoz létre, például, egy új stacionárius állapot jelenik meg, vagy a rendszer oszcillálni kezd. Az ilyen minőségi változást előidéző paramétert *bifurkációs* vagy *kontrollparaméternek* nevezzük. A bifurkációkat (elágazás, kettéágazás) az ún. *bifurkációs diagramon* követhetjük nyomon, szemléltetve például egy dinamikai változó stacionárius értékének változását a bifurkációs paraméter függvényében (*Nagy, 2009*). Az elektrokémiai rendszerek bifurkációs diagramjának elkészítése során általában az elektrokémiai cellán átfolyó áramot ábrázoljuk egy kontrollparaméter, például a mérőcellára kapcsolt feszültség függvényében.

Többféle nevezetes bifurkációtípus létezik. Például, ha egy nyeregpontra és egy csomóponttal találkozunk a fázistérben, akkor azok “megsemmisítik” egymást, s ezt a

minőségi változást *nyeregsomó bifurkációnak* nevezzük. Ennek ellentéte az, amikor egy paraméter értékének szisztematikus változtatásával egy ún. nyeregsomó pont keletkezik, amelyből a paraméter értékének további változtatásával egy új nyeregpont és egy új csomópont “születik”. Ez a bifurkációtípus az eredője a dinamikai rendszerekben megfigyelhető bistabilitásnak. *Nyereghurok-bifurkáció* akkor jön létre, amikor egy nyeregpont egy határciklussal “ütközik”. Ekkor a határciklus megszűnik, és az oszcilláció végtelen nagy periódusidejűvé válik.

A stacionárius pontok bifurkációi közül az egyik legnevezetesebb az ún. *Hopf-féle bifurkáció*. Elektrokémiai kísérleteinket mi is a Hopf-féle bifurkációs pont közelében megjelenő oszcilláció tanulmányozásra összpontosítottuk. Ha egy mérőcellára kapcsolt feszültség változtatásával a stacionárius pont elveszíti stabilitását, akkor az áram oszcillálni kezd. A tapasztalat az, hogy a feszültséget a potenciosztát segítségével tovább növelve az oszcilláció amplitudója nő, majd ismét csökken, végül az oszcilláció megszűnik (*Koper, 1996; Tél, 2002*). Az oszcilláció megjelenésének az a magyarázata, hogy a bifurkációs pontnak megfelelő feszültség értékénél a stabil fókuszpont instabil fókuszponttá alakul át, majd a feszültség további változtatásával az instabil pont körül először növekvő majd csökkenő méretű határciklus alakul ki.

A határciklus megjelenése szerint a Hopf-féle bifurkáció lehet *szubkritikus* vagy *szuperkritikus*. Az 1. ábra egy kétváltozós rendszer (X, Y) eltérő bifurkációs diagramját mutatja ebben a két esetben. A *szuperkritikus Hopf-féle bifurkáció* esetében a paraméter értékének növelésével a stabil fókuszpont instabillá válik, s ezt követően megjelenik egy stabil határciklus, amely kis amplitudójú oszcillációt eredményez. A *szubkritikus Hopf-féle bifurkáció* esetében az oszcilláció ismét csak akkor jelenik meg (most a paraméter értékének csökkentésével), amikor a stabil fókusz instabillá válik, de az így megjelenő oszcilláció amplitudója általában nagy, véges érték. Megfigyelhető, hogy a bifurkáció előtt a stabil fókusz egy instabil határciklus veszi körül és ez választja el a már korábban kialakuló stabil határciklustól (*Horváth, 2013*).



**1. ábra** Az oszcillációt (stabil határciklust) eredményező szuperkritikus és szubkritikus Hopf-féle bifurkáció sematikus ábrázolása, ill. a stacionárius pontok ( $X_{sp}$  és  $Y_{sp}$ ) jellegének változása a paraméter változtatásának függvényében. (Horváth, 2013).

### 2.3. A kémiai oszcilláció és az instabilitás eredete

Ma már igen nagyszámú kémiai oszcillációs reakciót ismerünk (Bazsa, 1992). A *kémiai oszcillációs* reakciók kialakulásához kinetikai, termodinamikai és parametrikus feltételeknek kell teljesülnie. Nyilvánvaló, hogy a kémiai reakciók lejátszódása során a kiindulási anyagok koncentrációja csökken, míg a végtermékek koncentrációja növekszik. Ha egy reakció oszcillációra képes, akkor a köztitermék(ek) koncentrációja periodikusan változik. Nemcsak a koncentrációja, hanem az azzal kapcsolatos bármely tulajdonsága (pl. szín) is oszcillál az idő függvényében (Bazsa, 1992).

A kémiai oszcillációs reakció esetében az *oszcilláció kialakulásának feltétele* a nemlineáritás megléte a kinetikában és a pozitív vagy negatív visszacsatolás a mechanizmusban. Az oszcilláció kialakulásához nélkülözhetetlen a parametrikus feltételek teljesülése is. Hiába ad lehetőséget a kinetika és a mechanizmus az oszcilláció kialakulására, ha az elemi lépésekben nem teljesülnek a parametrikus feltételek. A jól megválasztott kísérleti paraméter értékek (pl. elektródpotenciál, hőmérséklet, koncentráció) és a megfelelő sebességi együtthatók is szükségesek az oszcillációhoz. Az egyensúlytól távoli, oszcillációra képes kémiai rendszerekben kialakulhat egyéb nemlineáris dinamikai jelenség, például a bistabilitás is.

## 2.4. Az elektrokémiai oszcilláció és az instabilitás eredete, az elektrokémiai oszcillátorok csoportosítása

Fechner és Schweigg már 1828-ban a vas salétromsavas oldódása során spontán feszültség- és áramoszcillációt észlelt (Koper, 1992). A XX. század utolsó évtizedeiben egyre több elektrokémiai oszcillációs reakciót fedeztek fel a számítógépvezérelt mérés-technika fejlődésének is köszönhetően. Ismert, hogy elektrokémiai oszcilláció galvanosztaticus vagy potenciosztatikus körülmények között alakulhat ki. *Potenciosztatikus* esetben a mérőcellára kapcsolt feszültség állandó, a mérhető áram pedig periodikus viselkedést mutathat. *Galvanosztaticus* körülmények között a cellán átfolyó áram állandó, miközben a mérhető cellapotenciál oszcillálhat. Mi a vizsgálatainkat mindig potenciosztatikus körülmények között végeztük.

Az elektrokémiai és a biológiai rendszerek is a nemlineáris jelenségek széles spektrumát mutatják. A két tudományterület kapcsolódását jelentheti például a neuronok és a *memristorok* kutatása. A műszó a *memory* és a *resistor* szavakból származik. Ez egy olyan áramköri elem, amely a feszültségforrás kikapcsolása után is “megőrzi” azt az áramerősséget és ellenállást, amely szükséges a működéséhez, tehát “emlékezésre” képes, mint a neuronok hálózata (Strukov, 2008).

Az elektrokémiai rendszerekben az oszcilláció kialakulásáért felelős tényezők sokkal bonyolultabbak, mint amit a kémiai reakciók esetében bemutatunk. Az elektrokémiai reakciók sokkal összetettebbek, mint a homogén kémiai reakciók, mert itt az elektroaktív részecskék felületi koncentrációjának változása is fontos szerepet játszik. Fontos az a felismerés is, hogy *áramoszcilláció kialakulása* olyan elektrokémiai rendszerben várható, ahol például negatív differenciális ellenállást mérhetünk.

Az *elektrokémiai oszcillátorok csoportosítását* Koper (Koper, 1996) végezte el. Eszerint az elektrokémiai oszcillátorok két fő csoportba sorolhatók: szigorúan potenciosztatikus és negatív differenciális ellenállású rendszerek (rövidítése: *NDR*). A *szigorúan potenciosztatikus* rendszerekben a cella instabilitásáért az elektrokémiai reakcióban jelenlevő visszacsatolás a felelős. Ezekben a rendszerekben az

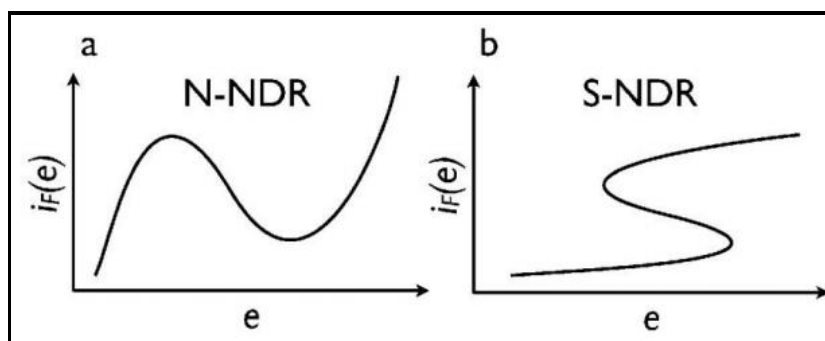
elektródpotenciál a kémiai reakció sebességét és a töltésátmenetet befolyásolja. Kimutatták, hogy az elektródpotenciál helyes megválasztásával és a parametrikus feltételek teljesítésével dinamikai instabilitás érhető el (Kiss, 2000).

Az *NDR-típusú rendszerekben* (Kiss, 2005a) az elektródpotenciál az ún. esszenciális, azaz az egész rendszer viselkedését alapvetően meghatározó dinamikai változó. Ezekben a rendszerekben szükségszerűen jelen kell legyen valamilyen pozitív és negatív visszacsatolás. Ha egy *NDR-típusú* oszcillációs rendszerben az elektródpotenciált állandó értéken tartjuk, akkor az oszcilláció megszűnik. Ezekben a rendszerekben a feszültségnek van egy olyan jellemző tartománya, amelyben a Faraday-féle áram a potenciál növelésével csökken, azaz negatív differenciális ellenállás lép fel (rövidítése: *N-NDR*). A polarizációs görbe (az áram változása az elektródpotenciál függvényében) gyakran egy jellegzetes *N*-alakot vesz fel (Koper, 1996), lásd a 2. a) ábrát. Ez többféleképpen valósulhat meg: a) ha a fémfelület passziválódik, például oxidréteg alakul ki nagy anódos feszültségen, b) ha katalizátor vagy inhibitor adszorbeálódik a felületre, c) ha a feszültségváltozás hatására a kettősréteg szerkezetében átrendeződések következnek be.

Amikor több elektrokémiai reakció játszódik le, előfordulhat, hogy az egyik reakciónak a karaktere *N-NDR*, de ez rejtve marad, mert egy párhuzamosan lejátszódó reakció elnyomja. Az ilyen rendszert *HN-NDR-típusúnak* nevezzük, ahol a *H* a *hidden* szóból származik (Krischer, 1999). Ilyen például a nikkell elektrokémiai oldódása kénsavban, ahol a biszulfátionok adszorpciójának köszönhetően a polarizációs görbe meredeksége a transzpasszív szakaszban negatív lenne, de ezt a nikkell oxidrétegének az egyidejű leoldódása háttérbe szorítja (Lev, 1988).

Az *NDR*-rendszereknek létezik egy harmadik típusa is, az ún. *S-NDR-típus*, amikor a negatív differenciális ellenállás egy *S*-alakú polarizációs görbén jelenik meg, lásd a 2. b) ábrát. Ebben az esetben a pozitív visszacsatolás bistabilitást eredményez; a két stabil állapotot az *S*-alakú görbe alsó és felső ága adja. Ilyen dinamikát mutat például a cink elektrokémiai leválasztása (Suter, 1989).

Az *NDR*-típusú rendszerekben tehát az *N-NDR*, *HN-NDR* és az *S-NDR* alapmodelleket ismerjük, amelyek minőségi képet adnak a nagyszámú elektrokémiai rendszer bifurkációs szerkezetéről (*Krischer, 1999; Strasser, 1999*). Ilyen modellekben bemutatatható, hogy a Hopf-féle bifurkáció miként függ az elektród felületén levő elektroaktív részecske koncentrációjától és az elektród forgási sebességétől.



**2. ábra** a) Az *N-NDR* rendszer, b) az *S-NDR* rendszer polarizációs görbéje az  $i_F(e)$  (Faraday-féle áram) az  $e$  (elektródpotenciál) függvényében sematikusan (*Horváth, 2013*).

## 2.5. Az áram és a potenciál kapcsolata

Egy elektródfolyamat számos részlepből állhat, de ezek között az egyik legfontosabb az, amelynek során az elektródfelület és az elektrolitoldat között *töltésátlépés* történik. A töltést a határfelületen keresztül szállíthatják az elektronok vagy az ionok. Az ún. *elektródreakciók* magukban foglalják a határfelületen lejátszódó kémiai reakciókat és a töltésátlépést is. Ez utóbbiak sebességét döntő mértékben a határfelületi tartományban fellépő *potenciálkülönbség* szabja meg. Az elektródfolyamat sebességére a *transzportfolyamatokban* résztvevő töltött részecskéknek köszönhetően hat az elektrolitoldatban kialakuló potenciálgradiens is. Az elektródfolyamatok sebességét a külső áramkörben mérhető *áram* jellemzi, mely a két különböző fázis; az elektród és az elektrolitoldat között megvalósuló töltésátmenet eredménye.

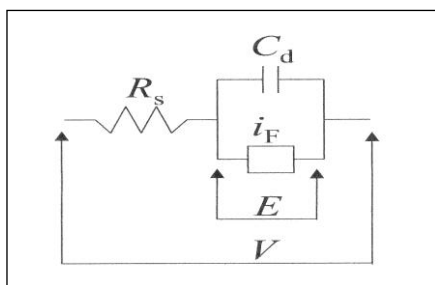
Egy heterogén elektrokémiai reakció sebességét a *Faraday-féle törvény* segítségével jellemezhetjük:

$$j_F(E) = -zFk(E)c_s, \quad (1)$$

ahol  $j_F(E)$  a töltésátviteli folyamat Faraday-féle áramsűrűségét jelöli,  $z$  az elektroaktív részecske töltése,  $F$  a Faraday állandó,  $k(E)$  a kettősrétegpotenciáltól ( $E$ ) függő sebességi állandó,  $c_s$  az elektroaktív részecske koncentrációja a fémfelülettel közvetlenül érintkező oldatrétegben (Inzelt, 1999). Ebből eredően egy fém oldódásának sebességét befolyásolni lehet az elektródra kapcsolt feszültséggel ( $V$ ).

Régóta ismert, hogy a réz anódos oldódása orto-foszforsavban potenciosztatikus körülmények között áramoscillációt eredményez (Albahadily, 1988). A méréseink során mi is minden esetben potenciosztatikus üzemmódot alkalmaztunk. Így érhető el, hogy a rendszert a termodinamikai egyensúlyi állapottól távol tartsuk.

Az elektrokémiai rendszerek dinamikájának leírásakor nem csak a rendszerben lejátszódó kémiai reakciókat, hanem az elektród felületén kialakuló kettősréteg töltőáramát is figyelembe kell venni.



3. ábra Egyszerű elektrokémiai cella ekvivalens áramköre.

A 3. ábra egy egyszerű elektrokémiai cella ekvivalens áramkörét mutatja, melyben három áramköri elem figyelhető meg. Az első áramköri

elem egy kondenzátor, melynek  $C_d$ -vel jelölt specifikus kapacitása tulajdonképpen az elektród felületegységre vonatkoztatott kettősréteg-kapacitását jelöli ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). A legegyszerűbb esetben ennek értéke nem függ az elektródpotenciáltól ( $E$ ). A második és a harmadik áramköri elem az elektród ill. a cella (elektrolit) ellenállását szimbolizálja. Az  $i_F$  a töltésátmenetből származó áramot jelöli,  $R_s$  pedig a cella soros ellenállása. (Az áramkörben folyó áram  $i$  és  $I$  jelölése ekvivalens lesz az értekezésben). A potenciosztát  $V$  cellafeszültséget állít be. Az áramkörben átfolyó áram  $I$  két részből tevődik össze, a kettősréteg feltöltéséhez szükséges áramból ( $I_c$ ) és a Faraday-féle áramból ( $I_F$ ):

$$I = \frac{V - E}{R_s} = I_c + I_F = AC_d \frac{dE}{dt} + Aj_F(E), \quad (2)$$

A (2) egyenletben  $A$  az elektród felülete. Ezt az egyenletet átrendezve megkapjuk, hogy egy adott potenciosztatikus rendszerben a *kettősréteg potenciál miként változik az idő függvényében* adott cellapotenciál és soros ellenállás esetén:

$$C_d \frac{dE}{dt} = \frac{V - E}{AR_s} - j_F(E). \quad (3)$$

Azokban az elektrokémiai cellákban, amelyeket a (3) egyenlettel írhatunk le, a cella instabilitását potenciosztatikus körülmények között *a soros ellenállás és a Faraday-féle ellenállás egymáshoz viszonyított értéke* fogja meghatározni. Az instabilitás létrejöttéhez negatív Faraday-impedancia, azaz negatív differenciális ellenállás és egy minimális külső ellenállás szükséges (Koper, 1996). Mivel  $j_F(E)$  *negatív meredeksége* kétféleképpen is elérhető, emiatt két alcsoportot különböztetünk meg: *N-NDR* és *S-NDR*, amit a korábban leírtunk.

## 2.6. A fémoldódás általános modellje és az “elektroaktív részecske” szerepe

A fémek elektrokémiai, anódos oldódására vonatkozó általános modellt Koper és Gaspard dolgozták ki (Koper, 1992). A modell dimenziómentes formája a következőképpen fejezhető ki, a réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszerre:

$$C_d \frac{de}{dt} = \frac{V - e}{R} - 120k(e)u, \quad (4)$$

$$\frac{du}{dt} = -1,25d^{1/2}k(e)u + 2d(w - u), \quad (5)$$

$$\frac{dw}{dt} = 1,6d(2 - 3w + u), \quad (6)$$

ahol  $C_d$  a kettősréteg-kapacitása (a  $C_d$ -vel jelölt specifikus kapacitás tulajdonképpen az elektród felületegységre vonatkoztatott kettősréteg-kapacitását jelenti),  $e$  a dimenziómentes elektródpotenciál, ami a kettősrétegen keresztül hat,  $R$  a cella teljes soros ellenállása,  $V$  a cellapotenciál, amit a potenciosztáttal tartunk állandó értéken,  $d$  a korongelektród forgási sebessége,  $u$  és  $w$  ugyanannak az elektroaktív részecskének a

dimenziómentes koncentrációja az elektródhoz közelebb ill. távolabb eső oldatrétegében (lásd 4. ábra).

Az elektrolitoldat belsejéből az elektród felülete felé haladva két diffúziós réteget különböztetünk meg. Az elektródhoz közelebb eső oldatréteget Nernst-féle diffúziós rétegnek nevezzük, míg az ettől távolabb esőt ún. második diffúziós rétegnek. A (4) egyenlet az anódos folyamat töltésmérlegét fejezi ki, míg az (5) összefüggés a Nernst-féle diffúziós rétegre vonatkozó reakció-diffúzió egyenlet. Az  $R$  és a  $d$  értéke komplex módon függ a rendszert jellemző többi paraméterétől. A (6) egyenlet a két diffúziós réteg közötti diffúziós folyamatban résztvevő  $w$  koncentrációjának változását fejezi ki. A  $t$  a dimenziómentes idő, a  $k(e)$  a heterogén elektronátlépési reakcióban a kettősréteg potenciáltól komplex módon függő dimenziómentes sebességi állandó, amely:

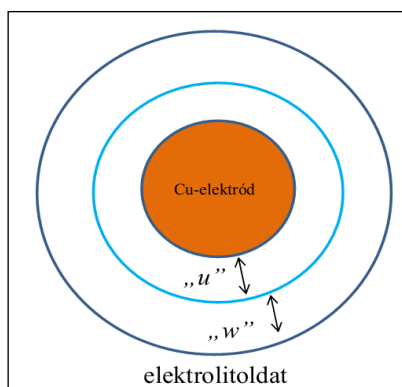
$$k(e) = 2,5\Theta^2 + 0,01\exp[0,5(e - 30)], \quad (7)$$

ahol  $\Theta$  az elektród elektroaktív részecskék általi felületi borítottsága, melynek változása az elektródpotenciál függvényében a következőképpen adható meg:

$$\Theta = \begin{cases} 1 & \text{ha } e \leq 35 \\ \exp[-0.5(e - 35)^2] & \text{ha } e > 35 \end{cases}. \quad (8)$$

A pozitív visszacsatolás eredete, amely lehetővé teszi az instabilitás, s így az oszcilláció kialakulását, a következőképpen értelmezhető. Az elektródfelület borítottságának változása tulajdonképpen egy szigmoidfüggvény, amely szerint az elektroaktív részecskék általi felületi borítottság meredeken csökken az elektródpotenciál ( $e$ ) növelésével. Ennek oka az, hogy a kialakuló réz-oxid filmréteg következtében az elektródfelület folyamatosan passziválódik. Minél nagyobb mértékben passziválódik a felület, annál kevesebb az elektroaktív részecskék által elfoglalható felület, míg végül a felületi borítottság a nullához közelít. Ugyanakkor, a (7) egyenlet szerint a heterogén elektronátlépési reakció  $k(e)$  sebességi együtthatója, amely megszabja a Faraday-féle áramsűrűség értékét, a felületi borítottság csökkenésével kezdetben szintén csökken, de egy minimum elérése után ismét növekedni kezd, amint a felületi borítottság a nullához

tart. Amikor  $k(e)$  értéke csökken, akkor a (4) egyenletnek megfelelően az elektródpotenciál növekedésének sebessége is nő, ami pozitív visszacsatolásként értelmezhető, hisz ezáltal a felületi borítottság tovább csökken. Végül is ezen nemlineáris keresztteffektusok együttes hatása teszi lehetővé az oszcilláció kialakulását az egyéb parametrikus feltételek teljesülése esetén.



4. ábra A diffúziós rétegek szemléltetése a korongelektrod körül.

A (4)-(8) egyenletek általános kinetikai modellnek tekinthetők. A pozitív visszacsatolást az elektród felületén lejátszódó kémiai folyamatoknak köszönhetően kialakuló negatív differenciális ellenállás okozza. Amikor a pozitív visszacsatolás kombinálódik a diffúzió okozta ún. lassú negatív visszacsatolással, akkor lehetőség van az oszcillációt eredményező instabilitás kialakulására. A fenti egyenletek eredeti levezetésénél az  $\text{In}^{3+}$  volt az elektroaktív részecske és a negatív differenciális ellenállást a katalizátor  $\text{SCN}^-$  felülethez történő kötődése okozta (Koper, 1992; Koper, 1996). A réz elektrokémiai oldódása esetén a modellben szereplő  $u$  és  $w$  a diffúziós rétegbeli vízmolekulák koncentrációját jelentheti. Tehát, a negatív visszacsatolást a vízmolekulák lassú diffúziója okozza.

A nemlineáris viselkedés jellemzésében jelentős lépés az esszenciális dinamikai változók azonosítása. Fontos azonban, hogy jelen esetben ez csak a Nernst-féle diffúziós rétegbeli vízmolekulák koncentrációja ( $u$ ) lehet. A második diffúziós rétegbeli vízmolekulák koncentrációjának ( $w$ ) változása lassabb az elektródfelülethez közelebb eső Nernst-féle diffúziós rétegbeli vízmolekulák koncentrációjának változásánál ( $u$ ). Éppen ezért  $w$ -t nemesszenciális dinamikai változónak tekinthetjük. Az esszenciális és a nemesszenciális dinamikai változók közötti különbségtétel azért fontos, mert a későbbi

fejezetben szereplő nullklína meghatározásánál pontosan az esszenciális változók (jelen esetben  $e$  és  $u$ ) közötti kapcsolatot határozzuk meg.

## 2.7. Szabályozási eljárások

A szabályozás olyan eljárást jelent, melynek eredményeként egy rendszer eredeti, autonóm dinamikai viselkedése módosul (megszűnik), és a rendszer az alkalmazott szabályozásnak megfelelően működik tovább.

A szabályozási módszereket két nagy csoportba soroljuk. A szakaszos eljárásokban a kontroll paraméter értékét a rendszer állapotának ismeretében csak meghatározott időközönként, a folytonos módszerek során viszont folyamatosan változtatjuk. A folytonos módszerek közül a Pyragas-eljárását mutatom be, amelyet elsőként ő használt sikeresen káosz szabályozására (*Pyragas, 1992*).

A folytonosan késleltetett visszacsatolás (Delayed Feedback, röviden DF) képezi az általunk kidolgozott eljárás alapját is. Ennek lényege, hogy a rendszer állapotát jellemző változó  $t$  időpontbeli értékéből és ugyanezen változónak egy  $\tau$  idővel korábbi értékéből különbséget képzünk, és a szabályozást a különbséggel arányos perturbációval hajtjuk végre (*Parmananda, 1999*). A paraméterperturbáció nagyságát ( $\delta P_t$ ) a következő képlettel számítjuk ki:

$$\delta P_t = C[x(t) - x(t - \tau)], \quad (9)$$

ahol  $x(t)$  a rendszer egy mért dinamikai változójának  $t$  időpontbeli értéke,  $\tau$  a késleltetési idő,  $C$  a szabályozási együttható,  $P$  a perturbált paraméter. Amellett, hogy alkalmazása egyszerű, a folytonos perturbáció előnye az is, hogy a kísérleti zaj okozta hiba kisebb. A módszer hátránya, hogy a szabályozási együtthatót és a késleltetési idő értékét próbálgatással kell megállapítani.

A számolásokban és a kísérletekben a közvetlen késleltetett visszacsatolást alkalmazzuk (*Schneider, 1993; Hövel, 2005*). Ehhez a Pyragas-féle késleltetett visszacsatolás korábban sikerrel alkalmazott szabályozási formulájából indulunk ki (*Parmananda, 1999*):

$$\delta V(t) = C[I(t) - I(t - \tau)], \quad (10)$$

ahol  $\delta V(t)$  a feszültségperturbáció,  $C$  a szabályozási állandó,  $I(t)$  az áram  $t$  időpontbeli értéke,  $I(t - \tau)$  az áram  $(t - \tau)$  időpontbeli értéke. A modellszámításokkal való összehasonlítás érdekében azonban egyszerűbb lenne a helyzet, ha a perturbáció kiszámítására most nem az  $I$  áramot, hanem közvetlenül az  $E$  kettősréteg potenciált használnánk.

Az elektródra eső  $E$  és a cellára kapcsolt  $V$  feszültség között a következő összefüggés érvényes:

$$E = V - IR, \quad (11)$$

ahol  $R$  az oldat soros ellenállásának és a cellára kapcsolt külső soros ellenállásnak az összegével egyenlő.

Oszcilláló rendszerben az elektródpotenciál időbeli változását tehát a következőkben adjuk meg:

$$E(t) = V(t) - I(t)R, \quad (12)$$

A (12) egyenlet alapján kifejezve  $I(t)$  és  $I(t - \tau)$  értékét, majd azokat behelyettesítve a (10) egyenletbe megkapjuk azt a szabályozási formulát, amelyet a kísérletekben és a számításokban alkalmazunk a feszültségperturbáció kiszámítására:

$$\delta V(t) = K[E(t) - E(t - \tau)], \quad (13)$$

ahol  $\delta V(t)$  a feszültségperturbáció,  $K$  a szabályozási állandó,  $E(t)$  és  $E(t - \tau)$  a kettősréteg potenciál  $t$  illetve  $(t - \tau)$  időpontbeli értéke, ahol  $\tau$  a késleltetési idő. A cellára kapcsolt feszültség időbeli változása a perturbáció során pedig a következő egyenlettel adható meg:

$$V(t) = V_0 + \delta V(t), \quad (14)$$

ahol a  $V_0$  a kezdeti potenciál,  $\delta V(t)$  pedig az alkalmazott feszültségperturbáció.

## 2.8. A késleltetett visszacsatolás hatása: a multiritmicitás és előzményei

Az élő szervezetben számos, különböző időskálán lejátszódó ritmikus folyamat létezik. A ritmikus folyamatok sokszor gyenge kölcsönhatásban vannak; ilyen például a ritmikusan működő légzőrendszer és a szív kölcsönhatása (Mackey, 1977; Roenneberg, 1999). Az eltérő időskálák miatt lehetséges, hogy a kölcsönhatás eredményeként olyan belső eredetű késleltetett visszacsatolás alakul ki, amely komplex dinamikai viselkedést eredményez.

Erneaux és Grasman megjósolták, hogy a késleltetett visszacsatolás hatására az egyszerű periodikus jelenségekből ún. biritmicitás alakulhat ki, ha a visszacsatolás elegendően erős és a késleltetési idő elég nagy (Erneaux, 2008). Ez a biritmicitás más, mint a korábban ismertett bistabilitás (Goldbeter, 1996). Ugyanis, a bistabilitás esetében két stabil stacionárius állapot egyidejű jelenlétéről beszéltünk, míg a biritmicitás során kétféle oszcillációs viselkedés létezését tételezzük fel ugyanolyan paramétereknél. Például, egy adott késleltetési időnél kétféle, különböző periódusidejű határciklus lehet egyidejűleg jelen a fázistérben. A bistabilitást kémiai rendszerekben már 1976-ban kimutattak (Pacault, 1976), de a biokémiában is régóta jól ismert jelenség (Degn, 1968). A biritmicitás kialakulását elsőként Goldbeter és munkatársai vizsgálták biológiai rendszerekben (Goldbeter, 1986; Morán, 1984).

A késleltetett visszacsatolás hatására kialakuló biritmicitás témakörét azért választottuk vizsgálatunk tárgyául, mert a jelenséget elektrokémiai rendszerben kísérletesen korábban még senkinek nem sikerült bemutatnia, és fontosnak gondoltuk a kísérleti rendszerünk felhasználásával ezt a hiányt pótolni. Ehhez kapcsolódóan, a harmonikus oszcillációkat leíró ún. fázismodell érvényességét is szerettük volna megvizsgálni (Erneaux, 2008). A biritmicitás jelensége előremutat a multiritmicitás lehetőségére is, amely fontos lehet a csatolt neuronok dinamikájának tanulmányozásában is.

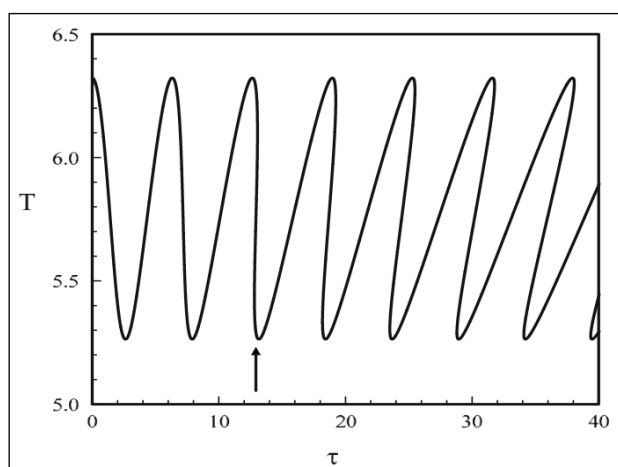
A *biritmicitás eredetére* vonatkozóan a jelenséggel foglalkozó irodalom kétféle lehetőséget mutatott ki: a belső csatolást (ún. coupling) illetve a külső eredetű,

késleltetett visszacsatolást. Érdekes példa a belső eredetű biritmitásra Decroly és Goldbeter sejtmodellje (*Decroly, 1982*), amellyel a glikolízis során megjelenő oszcillációkat értelmezték. Ezt a modellt használta fel és fejlesztette tovább Kar és Ray (*Kar, 2003*) a belső csatolás hatására kialakuló biritmitás numerikus elemzésére. Alamgir és Epstein (*Alamgir, 1983; Alamgir, 1984*) a belső eredetű visszacsatolás tanulmányozása során biritmitást mutattak ki a klorit-bromit-jodid reakcióban folytonosan táplált jól kevert tankreaktorban (CSTR). Ezt a rendszert használta fel Gaudioso és kutatócsoportja is (*Gaudioso, 1995*), akik kísérletekkel és modellszámításokkal is megerősítették a belső eredetű biritmitás megjelenését. Belső csatolás hatására kialakuló biritmitást mutattak ki Johnson és munkatársai (*Johnson, 1991*) a  $H_2$  és  $O_2$  közötti reakció ún. jet-flow-ban történő vizsgálata során is.

A késleltetett visszacsatolás hatására kialakuló biritmitást kémiai rendszerben Bar-Eli és munkatársai (*Bar-Eli, 1990*) vizsgálták a 1980-as évek végén. A minimális bromát-oszcillátor dinamikáját CSTR-ben tanulmányozták, és kísérleti bizonyítékot találtak a Noyes-Field-Thompson mechanizmus (*Field, 1972*) alapján numerikusan megjósolt biritmitásra. A szabályozástechnika és a nagyteljesítményű számítógépek fejlődésének köszönhetően egyre több kutatócsoport foglalkozott a késleltetett visszacsatolással. A XXI. század elején a biológiai rendszerek mellett (*Haberichter, 2001*) az oszcillációs elektrokémiai rendszerekre vonatkozóan is megjósolták a késleltetett visszacsatolás hatására kialakuló biritmitást (*Rivera, 2002*).

Beta és munkatársai (*Beta, 2003*) a CO oxidációját vizsgálták Pt felületen, és szisztematikusan tanulmányozták a reaktánsok egyikének parciális nyomása által szabályozott késleltetett visszacsatolás dinamikai hatását. A  $\tau$  késleltetési idő nagyságrendje ugyanaz volt, mint a homogén oszcillációk  $T$  periódusideje. Fokozatosan növelve a késleltetést megfigyelték, hogy egy kritikus  $\tau > T$  értékénél az addig kis periódusidővel oszcilláló rendszer “hirtelen” nagyobb periódusidővel kezdett oszcillálni. A technikai nehézségek miatt azonban nem tudták igazolni a biritmitást, azaz a kétféle oszcilláció “egyidejű” lehetőségét ugyanannál a  $\tau$  értéknél.

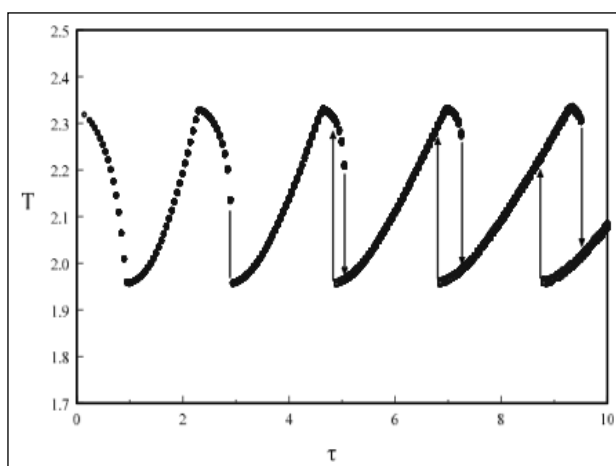
A biritmicitással foglalkozó tanulmányok közül Erneux és Grasman modellszámításai keltették fel leginkább az érdeklődésünket (Erneux, 2008). Számításaikhoz a Van der Pol oszcillátort alkalmazták, és vizsgálták az erős és gyenge késleltetett visszacsatolás hatását a határciklusos oszcillációra. Azt találták, hogy a biritmicitás kialakulásához elegendően erős visszacsatolás és elegendően nagy késleltetési idő szükséges. Cikkükből származik az 5. és a 6. ábra, amelyeken a periódusidő ( $T$ ) a késleltetési idő ( $\tau$ ) függvényében van feltüntetve. Az ábrák alapján nyomonkövethető a  $T$  periódusidő változása a  $\tau$  késleltetési idő függvényében.



**5. ábra** Z-alakú diagram. A  $T$  periódusidő változása a  $\tau$  késleltetési idő függvényében. Analitikus megoldás (Erneux, 2008).

Az 5. ábrán megfigyelhető, hogy a vizsgált rendszerben egy kritikus  $\tau$  értéktől kezdve (nyíllal jelölve az ábrán) az analitikus megoldást ábrázoló görbe egyre inkább egy jellegzetes Z-alakot vesz fel. Ennek következtében a kritikus  $\tau$  értéknél nagyobb késleltetési idők tartományában lesznek olyan  $\tau$  értékek, amelyek esetében a görbének és a  $\tau$  értékénél képzeletben meghúzott függőleges egyenesnek három metszéspontja van. Az alsó és felső metszéspontok megadják az egyidejűleg létező stabil határciklusokhoz rendelhető kisebb és nagyobb periódusidejű oszcillációk periódusidejét, míg a középső metszéspont egy instabil határciklus periódusidejének felel meg.

Egy másik modellel végzett számításokban a 6. ábrát úgy készítették el, hogy a  $\tau$  késleltetési idő értékét először kis lépésekben fokozatosan növelték nullától tízig, majd pedig visszafelé ugyancsak kis lépésekben nulláig csökkentették. Eközben rögzítették és ábrázolták az állandósult periodikus megoldásokhoz tartozó periódusidő értékeket. A biritmicitás, azaz két különböző periódusidejű oszcilláció létezése egy adott  $\tau$  érték esetén egyértelműen kiolvasható az ábrából.



**6. ábra** A biritmikuság megjelenése. Numerikus integrálással számított  $T$  periódusidő változása a  $\tau$  késleltetési idő függvényében (Erneux, 2008).

Az is látható, hogy a  $\tau$  késleltetési idő értékét növelve egy nagy periódusidővel oszcilláló rendszerből egyszer csak egy kisebb periódusidővel oszcilláló rendszer lesz, s fordítva, a késleltetési idő csökkentésével a kis periódusidővel oszcilláló rendszerből hirtelen egy nagyobb periódusidővel oszcilláló rendszer lesz. A 6. ábra azt is jól mutatja, hogy a késleltetési idő növelésével az ún. hiszterézishurok egyre szélesedik. Azt a késleltetési idő értéket, ahol a periódusidők multiplicitása először megjelenik, kritikus késleltetési időnek nevezzük.

Erneux és Grasman munkája (Erneux, 2008) a Beta és munkatársai által (Beta, 2003) korábban vizsgált gyenge visszacsatolás hatására megjelenő biritmicitás gondolta újra és fejlesztette tovább az erős visszacsatolások hatását is figyelembe véve. Modellszámításaikban a határciklusos oszcillátorokat tanulmányozták, melyhez a van der Pol (van der Pol, 1920) egyenletet a késleltetett

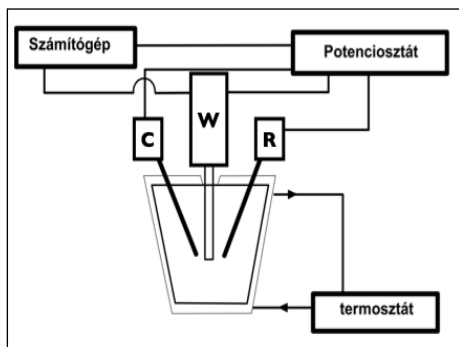
visszacsatolással együtt alkalmazták. Meghatározták a késleltetett visszacsatolás kritikus értékét, ahol az oszcilláció fázisa módosulhat. Ebből kiindulva célul tűztük ki a késleltetett visszacsatolás hatásának vizsgálatát a réz elektrokémiai oldódása során gyenge illetve erős visszacsatolást alkalmazva.

### 3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

#### 3.1. A mérőrendszer

A réz anódos oldódását potenciosztatikus körülmények között tanulmányozzuk, és mérjük az elektrokémiai cellán átfolyó áramerősséget. A kísérletekhez felhasznált mérőrendszert négy főbb egységből állítjuk össze: az elektrokémiai cella, az ellenálláshíd, a potenciosztát és a számítógép.

A kísérleteket egy háromelektrodos, termosztálható elektrokémiai cellában végezzük el (7. - 8. ábra). Ebben ellenelektrodként (C) egy nagy felületű, henger alakú Pt-elektrodot ( $5 \text{ cm}^2$ , Radelkis OH-9437), és referenciaelektrodként (R) egy Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tel. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Radiometer Analytical, Ref.-621) vagy telített kalomel elektrodot használunk. Munkaelektrodként (W) egy 5 mm átmérőjű Cu (99,99%+) forgó korongelektrodot (Radiometer EDI 101) alkalmazunk. Az elektrokémiai cellát  $-5 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -on termosztáljuk Lauda RM6B termosztát segítségével. A cellába elektrolitoldatként pontosan  $70 \text{ cm}^3$  ortofoszforsavat (85 % Spektrum-3D) mérünk be. A rézelektrodot minden alkalommal egy kétlépéses eljárással készítjük elő a kísérletekre. A fém felületét először csiszolópapír sorozat alkalmazásával tisztítjuk és polírozzuk, majd pedig elektropolírozzuk.



7. ábra A háromelektrodos elektrokémiai cella vázlatos rajza.



**8. ábra** A háromelektrodos kísérleti rendszer fényképe.

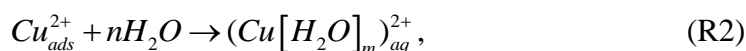
Az elektrokémiai cellára kapcsolt feszültséget az Elektroflex-EF451 számítógépvezérelt potenciosztáttal szabályozzuk és mérjük a munkaelektrodon átfolyó áram erősségét. Az adatgyűjtés frekvenciája 200 Hz. A korongelektrod forgási sebességét 12-bit felbontású D/A konverterrel vezéreljük (Labcard PCL-818L).

A kísérletek reprodukálhatósága érdekében minden esetben a következőképpen járunk el. A rézelektrodot anódosan polírozzuk 500 mV feszültségen 2 percen keresztül. Ekkor elkezdődik a réz anódos oldódása és a réz felületén levő oxidréteg leoldódik. Ezt követően felvesszük a rézelektrod polarizációs görbét. Az oldat soros ellenállása általában  $70 \pm 5 \Omega$ , melyet impedanciaméréssel kísérletről kísérletre mindig meghatározzuk. A tervezett kísérletek előtt a rendszert 1-2 órán keresztül a  $V_H + 10$  mV feszültségértéken tartjuk ( $V_H$  a Hopf-féle bifurkációs pontban mért potenciál értéke). Ezen időtartam alatt az oszcillációk stabilizálódnak, s így a kísérletek reprodukálhatók lesznek. Az irodalmi adatok alapján tudjuk, hogy a réz–ortofoszforsav elektrokémiai rendszer dinamikáját az oxigén levegőből történő beoldódása nem befolyásolja. Mi is úgy találtuk, hogy nitrogén átbuborékolatása a rendszer viselkedését nem befolyásolja, ezért külön oxigénmentesítést nem végzünk.

### 3.2. A réz elektrokémiai oldódása

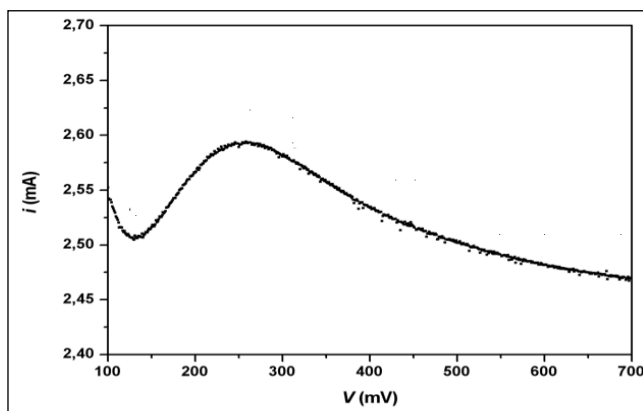
A rézoldódást kísérő kémiai reakciókat Vidal és munkatársai (Vidal, 1995a; Vidal, 1995b) vizsgálták impedanciaspektroszkópia segítségével. A következő kétlépéses mechanizmust javasolták:



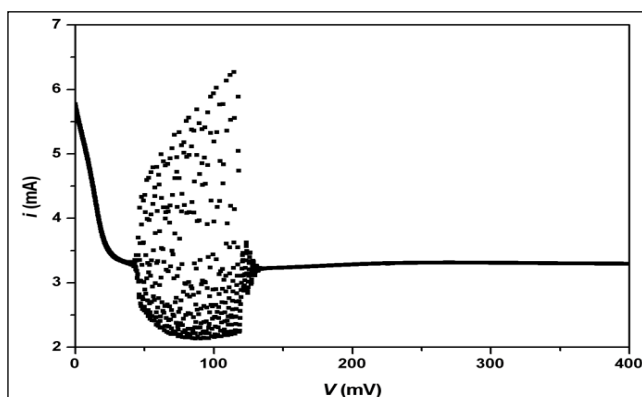


ahol az „ads” az elektród felületén adszorbeált, az „aq” pedig a kevés vizet is tartalmazó elektrolit belsejében lévő hidratált részecskét jelöl. Valószínű, hogy egyik reakció sem elemi folyamat, s az elektrokémiai oldódás sebességmeghatározó elemi lépése (diffúzió szabályozott kinetika esetén) a vízmolekulák lassú diffúziója az oldat belsejéből az elektród felületéhez (Inzelt, 1999). Anódos feszültségen réz-oxid filmek képződésével is kell számolni, amely a fémfelület passziválódását eredményezi. Emiatt a fenti, impedanciaspektroszkópiával nyert egyszerű mechanizmus valószínűleg hiányos (Aksu, 2009).

A réz anódos oldódása során megfigyelhető áramoszilláció oka, hogy az impedancia valós része bizonyos frekvenciatartományban negatív (Koper, 1996). A rendszer dinamikáját Schell és munkatársai vizsgálták (Albahadily és Schell, 1988), és perióduskettőződéssel létrejövő kaotikus fémoldódást figyeltek meg. Az általam előkészített rézelektrod polarizációs görbéjét külső ellenállás alkalmazása nélkül a 9. ábra mutatja. Oszcilláció nem alakul ki, mert az oldat saját belső ellenállása kicsi. Megfelelő külső, soros ellenállást alkalmazva, a stacionárius áram helyett periodikus, komplex periodikus és kaotikus oszcillációt figyelhetünk meg (10. ábra).



**9. ábra** A rézelektrod polarizációs görbéje külső ellenállás alkalmazása nélkül.  $H_3PO_4 = 85\%$ ,  $d_{Cu} = 5\text{ mm}$ ,  $R_s = 77,2\ \Omega$ ,  $R_k = 0\ \Omega$ ,  $F_{forg.seb.} = 1800\text{ rpm}$ ,  $T_{hőmérséklet} = 268\text{ K}$ , feszültségváltoztatási sebesség:  $v = 5\text{ mV/s}$ , adatgyűjtés frekvenciája:  $1\text{ Hz}$ .

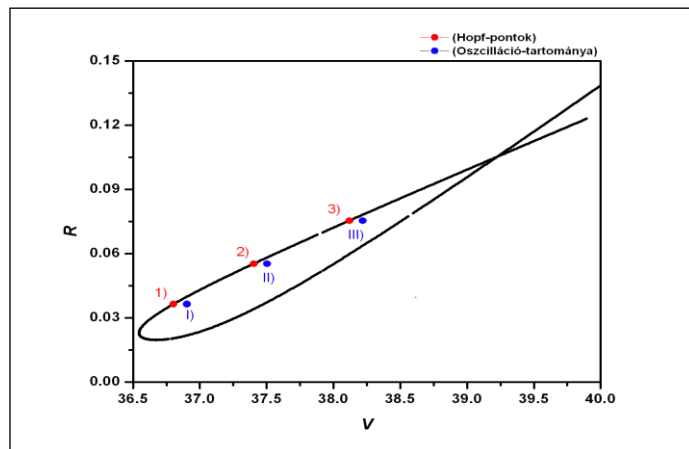


**10. ábra** A rézelektrod anódos polarizációs görbéje külső ellenállás alkalmazásával.  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 85\%$ ,  $d_{\text{Cu}} = 5$  mm,  $R_s = 60,3 \Omega$ ,  $R_k = 25 \Omega$ ,  $F_{\text{forg.seb.}} = 1800$  rpm,  $T_{\text{hőmérséklet}} = 268$  K, feszültségváltoztatási sebesség:  $v = 2$  mV/s, adatgyűjtés frekvenciája: 10 Hz.

### 3.3. A bifurkációs diagram felvétele

Nemcsak a kísérletekben, hanem a modellszámításokban is arra keressük a választ, hogy a közvetlen késleltetett visszacsatolás alkalmazásával hogyan jelenik meg a biritmikusság a Hopf-féle bifurkáció környezetében. A numerikus integrálásokat az XPP program segítségével végezzük el.

Az XPP program segítségével bifurkációs diagramot készítünk abból a célból, hogy megtudjuk, milyen paraméter értékeknél várható az oszcilláció (11. ábra). Az  $R$  soros ellenállás és  $V$  cellapotenciál paraméterterében meghatározzuk az oszcilláció és a bistabilitás tartományát. Például, a görbék által zárt tartományon belüli kék pontoknak megfelelő paraméter értékeknél a modell oszcillációs viselkedést mutat.



**11. ábra** A réz-ortofoszforsav rendszer bifurkációs diagramja a háromváltozós Koper–Gaspard-modell alapján számolva (4)-(6). Rögzített paraméter értékek:  $C_d = 1$ ;  $d = 0,11913$ . Az ábrán bejelölt pontokkal kapcsolatos részletek a szövegben.

Az oszcillációs tartomány határán jelölt piros pontoknak megfelelő paraméter értékeknél pedig ún. Hopf-féle bifurkáció történik ( $V_H$  a Hopf-féle bifurkációra jellemző feszültség érték). Az azonos  $R$  ellenálláshoz tartozó piros és kék pontok esetében a  $V$  értékek pontosan 0,1 egységgel térnek el, azaz 1)  $V_{H1} = 36,8035$  és  $R_1 = 0,03637$ ; 2)  $V_{H2} = 37,4043$  és  $R_2 = 0,05524$ ; 3)  $V_{H3} = 38,1197$  és  $R_3 = 0,07536$ , míg I)  $V_{H1+0,1} = 36,9035$  és  $R_1 = 0,03637$ ; II)  $V_{H2+0,1} = 37,5043$  és  $R_2 = 0,05524$ ; III)  $V_{H3+0,1} = 38,2197$  és  $R_3 = 0,07536$ .

Ezeket a paraméter-párosokat azért választjuk ki, és használjuk fel, hogy megtudjuk milyen jellegű oszcilláció jellemző a Hopf-féle bifurkáció esetén, valamint azért növeljük a feszültség értékét 0,1 egységgel, hogy a jellemző oszcillációs viselkedés stabilan vizsgálható legyen és nehogy kicsússzunk az oszcilláció tartományából.

## 4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

### 4.1. Multiritmicitás

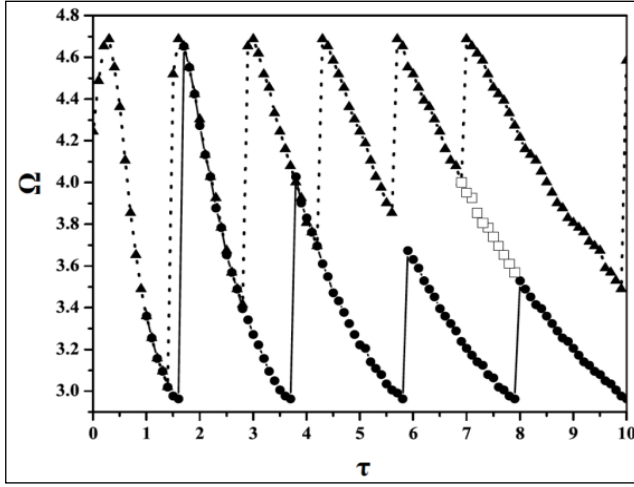
#### 4.1.1. A visszacsatolás hatására kialakuló biritmicitás: a numerikus szimuláció eredményei

A biritmicitás azt jelenti, hogy adott paraméter értékekhez kétféle periódusidővel oszcilláló határciklus tartozik. A késleltetett visszacsatolás hatására kialakuló biritmicitást modellszámításokkal (Koper–Gaspard-modell és fázismodell) és a réz-ortofoszforsav rendszerben kísérletileg is tanulmányoztuk (Nagy, 2015).

A vizsgálatok célja, hogy a visszacsatolás alkalmazása során meghatározzuk az áramoszcilláció  $T$  periódusidejét a  $\tau$  késleltetési idő függvényében, miközben kisebb és nagyobb értékű szabályozási állandót alkalmazunk. Az oszcilláció dinamikai jellemzésére a periódusidő helyett használhatjuk a körfrekvenciát is,  $\Omega = 2\pi/T$ , ami tulajdonképpen azt adja meg, hogy időegység alatt az oszcillációs ciklusnak (körnek) hanyad részét teszi meg a rendszer. A körfrekvencia mértékegysége rad/s. Ha a periódusidő értéke nagy, akkor a körfrekvencia értéke kicsi, így lassú áramoszcilláció jellemző. Ezzel ellentétben, ha a periódusidő értéke kicsi, akkor a körfrekvencia értéke

nagy, azaz az áramoscilláció gyors. A periódusidő helyett minden további esetben a körfrekvenciát fogjuk ábrázolni a késleltetési idő függvényében, mert ilyen módon a kísérleti eredmények egyszerűbben összehasonlíthatók lesznek majd a fázismodellel számolt eredményekkel.

A numerikus szimulációkat a Koper–Gaspard-moddal végeztük el ((4) – (6)), és azt a késleltetett visszacsatolást alkalmaztuk, amelyet a (14) egyenlettel definiáltunk. A késleltetett visszacsatolás szabályozási állandóját  $K = 0,05$ -nek választottuk, és a perturbáció eredményeként biritmicitást és triritmicitást tapasztaltunk, amit a 12. ábra mutat. Megfigyelhető, hogy az elméleti cikkhez hasonlóan, Z-alakú görbéket kapunk. Azonban, mivel most a körfrekvenciát ábrázoljuk a késleltetési idő függvényében, emiatt a görbék fordított Z-alakúak. Az eljárás lényegét a 12. ábrán követhetjük nyomon, miszerint kezdetben folyamatosan növeljük a késleltetési idő ( $\tau$ ) értékét egy kis értéktől a nagyobbak felé haladva (jelölés: ●), majd visszafelé csökkentjük a nagyobb értékektől a kisebbek felé haladva (jelölés: ▲). Az előre-, és a visszafelé irányuló “szkenneléssel” meghatározott görbék jól láthatóan nem esnek egybe, és a kisebbtől a nagyobb késleltetési idő felé haladva pedig egy egyre inkább szélesedő hiszterézis jellemző. A biritmicitás annál a késleltetési idő értéknél alakul ki, ahol a hiszterézishurok először jelenik meg. A jelenség függ a szabályozási állandó ( $K$ ) értékétől is; kis érték esetén biritmicitás figyelhető meg, míg nagy érték esetén triritmicitás is kialakulhat. A triritmicitás esetében három, eltérő körfrekvenciával oszcilláló határciklus tartozik ugyanazon késleltetési idő értékhez. A triritmicitást a 12. ábra  $\tau = 6,8$ – $8$  értékek közötti szakaszában figyelhetjük meg; a köztes periódusidővel oszcilláló állapotokat üres négyzet jelöli. Ezeket az állapotokat a kis vagy nagy periódusidővel oszcilláló rendszer alkalmas perturbációjával ( $V$  változtatásával) érhetjük el. A numerikus szimulációk eredményei jó egyezésben vannak a fázismodellből analitikus megoldás útján kapott eredményekkel, melyet a következő szakaszban részletezünk.



**12. ábra** A biritmitás és a triritmitás (numerikus szimuláció a Koper–Gaspard-modellel): az oszcilláció körfrekvenciájának változása ( $\Omega$ ) a késleltetési idő ( $\tau$ ) függvényében 0-tól 10-ig (●) és 10-től 0-ig (▲). A triritmitás tartománya a  $\tau = 6,8-8$  értékek közötti szakasz, melyben a rendszert perturbálva megkapjuk a négyzettel (□) jelölt pontokat.  $C_d = 1$ ,  $K = 0,05$ ,  $V_0 = 36,6909$ ,  $R = 0,02856$ ,  $d = 0,11913$ .  $\Omega = 2\pi/T = 4,25$ .

#### 4.1.2. A multiritmiticitás kialakulásának értelmezése fázismodellel

A numerikus szimulációk eredményeit a *fázisegyenlet* vizsgálatával egészíthetjük ki, ugyanis a biritmiticitás értelmezéséhez felhasználhatjuk az *analitikus megoldás* kínálta egyszerűsítéseket. Erre az ad lehetőséget, hogy a bi-, tri-, és multiritmiticitás dinamikai törvényszerűségeinek értelmezéséhez felhasználhatjuk az oszcilláló rendszerek általánosított *fázismodelljét*. Eszerint a fázisváltozás dinamikája *gyenge visszacsatolás* alkalmazásakor a következő egyenlettel adható meg (Kori, 2008):

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega + \kappa f(\Phi(t) - \Phi(t - \tau)), \quad (15)$$

ahol  $\Phi$  (rad) a fázis ( $0 < \Phi < 2\pi$ ),  $t$  az idő (s),  $\kappa \geq 0$  a szabályozási állandó (rad/s),  $\omega$  az oszcilláció körfrekvenciája (rad/s),  $\tau \geq 0$  a késleltetési idő (s), és  $f$  pedig a visszacsatolást leíró függvényt jelöli.

A Hopf-féle bifurkáció közelében szinuszosan oszcilláló rendszerre a következő egyszerű arányos visszacsatolás alkalmazható, Kuramoto elmélete szerint (Kuramoto, 1998):

$$f(\Phi) = \sin(\Phi + \alpha) - \sin \alpha, \quad (16)$$

ahol  $\alpha$  olyan paraméter, amely az oszcilláció típusától függ. Az  $\alpha$  esetünkben nagyon kicsi, ezért értékét nullának vesszük (Kori, 2008). A (16) egyenletet a (15) egyenletbe helyettesítve a következőt kapjuk:

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega + \kappa \sin(\Phi(t) - \Phi(t - \tau)), \quad (17)$$

A (17) fázisegyenletnek létezik egy konstans,  $\Omega = 2\pi/T$  körfrekvenciával jellemezhető periodikus megoldása,  $\Phi(t) = \Omega t$ , amely kielégíti a következő összefüggést:

$$\Omega = \omega + \kappa \sin(\Omega\tau) \equiv g(\Omega), \quad (18)$$

Azt találtuk, hogy a (18) implicit egyenletnek az  $\omega$ ,  $\kappa$  és  $\tau$  értékétől függően nemcsak egy, hanem több megoldása ( $\Omega$ ) is lehetséges. A legegyszerűbb eset az, amikor a  $\tau$  késleltetési idő elegendően kicsi, mert ekkor csak egy megoldás létezik, s ez egyszerű szinuszos oszcilláció. Ahogy a késleltetési idő értékét növeljük, egy kritikus értéknél ( $\tau_{crit}$ ) egy új megoldaspár (eltérő periódusidőkkel) jelenik meg ún. nyereg-csomó bifurkáción keresztül, azaz létrejön a biritmicitás. További nyeregcsomó-bifurkációk pedig magasabb rendű multiritmicitást okozhatnak.

A megoldás körfrekvenciáját a *kritikus késleltetési időnél* ( $\tau_{crit}$ ) úgy kaphatjuk meg, ha figyelembe vesszük, hogy a nyereg-csomó bifurkációnál  $dg(\Omega)/d(\Omega) = 1$ . Emiatt a következőt kapjuk a (18) egyenletből:

$$\kappa\tau_{crit} \cos(\Omega\tau_{crit}) = 1 \quad (19)$$

Mivel  $\cos(\Omega\tau_{crit}) \leq 1$ , így a bifurkáció megjelenésére vonatkozóan megadhatunk egy alsó korlátot (határfeltételt):

$$1 \leq \kappa\tau_{crit} \quad (20)$$

A *késleltetési idő értékét növelve* eljutunk egy olyan  $\tau^*$  késleltetési időhöz ( $\tau^* > \tau_{crit}$ ), amelynél ismét teljesül, hogy  $\Omega = \omega$ . Ebben a pontban (a ciklikusság feltétele miatt) érvényes, hogy:

$$\omega\tau^* = 2n^*\pi, \quad (21)$$

ahol  $n^*$  az a legkisebb olyan egész szám, amelyre igaz, hogy  $\kappa 2n^*\pi/\omega \geq 1$ . Így írható a következő:

$$\kappa\tau^* = \kappa \frac{2n^*\pi}{\omega}, \quad (22)$$

A  $\tau^*$  késleltetési idő megadja a bifurkációra vonatkozó felső korlát értékét. A (20) és a (22) egyenletet kombinálva definiálhatjuk a késleltetési idő alsó és a felső korlátját a biritmicitás megjelenésre vonatkozóan:

$$1 \leq \kappa \tau_{crit} \leq \kappa \frac{2n^* \pi}{\omega}, \quad (23)$$

Nagyon gyenge visszacsatolásnál, azaz nagyon kis  $\kappa$  szabályozási állandó értéknél az  $n^*$  értéke nagyon nagy kell legyen, s emiatt a következő egyszerű összefüggésre jutunk:

$$\kappa \tau_{crit} \approx 1, \quad (24)$$

A (24) egyenlet érvényessége egyben azt is jelzi, hogy a kritikus pontban, ahol a biritmicitás megjelenik, a kritikus késleltetési idő és a szabályozási állandó szorzata közel állandó. Amikor azonban a szabályozási állandó értékét megnöveljük, akkor a  $\kappa \tau_{crit}$  szorzat felső korlátjának értéke is növekszik úgy, hogy:

$$\kappa \frac{2(n^*-1)\pi}{\omega} < 1, \quad (25)$$

azaz, 
$$n^* < \frac{\omega}{2\pi\kappa} + 1, \quad (26)$$

Ha a (26) egyenletet a (22) egyenletbe helyettesítjük, akkor a következő közelítő egyenletet kapjuk a felső korláthoz rendelhető  $\tau_{max} = \tau^*$  értékének a  $\kappa$  szabályozási állandó értékétől való függésére:

$$1 + \kappa \frac{2\pi}{\omega} \equiv \kappa \tau_{max}. \quad (27)$$

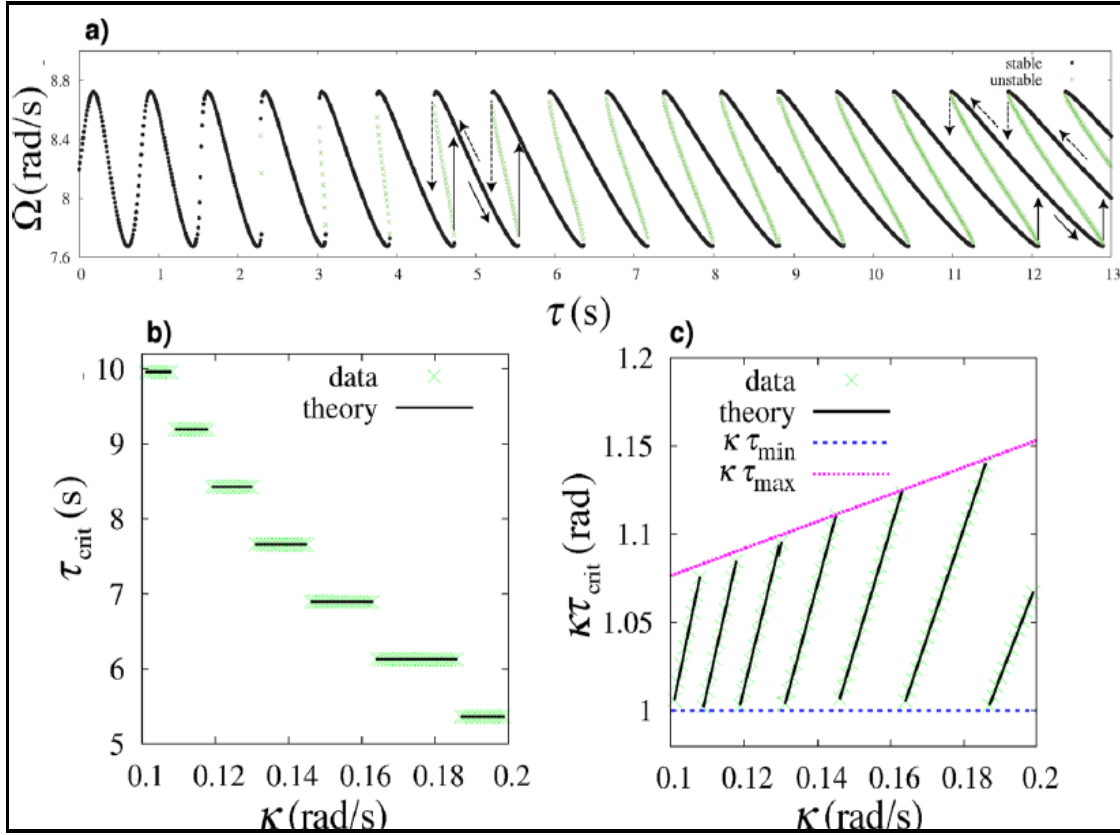
A fázismodell fenti, analitikus elemzésével levezetett, a bistabilitás kialakulására vonatkozó összefüggéseket a (17) egyenlet numerikus integrálásának eredményei (13. ábra) és a réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszerrel végzett kísérleteink (14-17. ábrák) is megerősítették.

Könnyen belátható, hogy a (18) egyenlet bal és jobb oldalán definiált függvények,  $\Omega$  és  $g(\Omega)$  közös pontjai az  $\Omega_{min} = \omega - \kappa \leq \Omega \leq \omega + \kappa = \Omega_{max}$  tartományba esnek. Tapasztaltuk, hogy a multiritmicitás foka (ami tulajdonképpen a közös pontok számától

függ) nő a késleltetési idő növelésével. A stabil megoldások *multiplicitása* durván megbecsülhető a fenti tartomány szélsőértékeiben számítható fázisok ( $\Omega\tau$ ) különbsége ( $\Delta$ ) alapján. Jelen esetben  $\Delta = (\omega + \kappa) \tau - (\omega - \kappa) \tau = 2\kappa\tau$ . A multiplicitás foka (a metszéspontok száma) akkor fog megnőni, amikor a  $\Delta$  értéke közelítőleg  $2\pi$ -vel (egy teljes hullámnak megfelelő értékkel) növekedik. Ez megfelel annak, hogy  $\tau$  értéke  $\pi/\kappa$ -val változik. Mivel a modellszámításunkban  $\kappa = \pi/6$  rad/s, a multiplicitás fokának megváltozása a késleltetési idő 6 s-al történő növekedésekor következik be.

A 13. a) ábra szerint a biritmicitás  $\tau_{\text{crit}} = 2,3$  s-nál, a triritmicitás pedig  $\tau_{\text{crit}} = 9,5$  s-nál jelenik meg. Ez igen közel van a fázisegyenlet alapján várható elméleti értékhez ( $2,3 + 6 = 8,3$  s).

A 13. b) ábra azt mutatja, hogy a numerikusan meghatározott késleltetési idő a (23) egyenlet szerint várható módon valóban csökken a szabályozási együttható növelésével. A folytonos szakaszok az *elmélet alapján számolt*, a  $\times$ -al jelzett pontok pedig a *numerikus integrálással kapott* értékeket mutatják.



**13. ábra a)** A körfrekvencia változása a késleltetési idő függvényében. A (17) fázisegyenletben  $\omega = 8,2$  rad/s és  $\kappa = \pi/6$  rad/s. A biritmicitás  $\tau_{crit} = 2,3$  s-nál, a triritmicitás  $\tau_{crit} = 9,5$  s-nál jelenik meg. **b)** A késleltetési idő numerikusan meghatározott kritikus értékei a szabályozási állandó függvényében. A folytonos szakaszok az elmélet alapján számolt, a  $\times$ -al jelzett pontok pedig a numerikus integrálással kapott értékeket mutatják. **c)** A szabályozási állandó és a késleltetési idő kritikus értékének szorzata a szabályozási állandó függvényében. A folytonos szakaszok az elmélet alapján számolt, a  $\times$ -el jelzett pontok pedig a numerikus integrálással kapott értékeket mutatják. A pontozott vonalak a (24) és (27) egyenletek alapján számított minimális és maximális  $\tau_{crit}$  értékekkel számított határértékeket jelölik.

A 13. c) ábra a  $\kappa\tau_{crit}$  szorzat értékének változását mutatja a  $\kappa$  szabályozási együttható függvényében. Ebben az ábrában ugyanazokat a numerikus integrálással kapott adatokat használtuk, amelyeket korábban a b) ábra elkészítéséhez alkalmaztunk. Mivel a szabályozási együttható értéke viszonylag kicsi, a  $\kappa\tau_{crit}$  szorzatok értéke az elméleti várakozásnak megfelelően, a (24) egyenlet szerint, mindig 1-hez közeli lesz. Ugyanakkor az  $n^*$  értékének lépcsőzetes növelésével (lépésköz 1) számított, egyre nagyobb  $\kappa\tau_{crit}$  értékek jól illeszkednek a (23) egyenlettel számítható értékekhez, melyek

mindig a (24) és (27) egyenletekkel megadható minimális és maximális értékek közé esnek.

A fázismodellben használt  $\kappa$  és a kísérletekben alkalmazott (lásd (13) egyenlet)  $K$  visszacsatolási állandók között közvetlen kapcsolat teremthető egy egyszerű szorzószám (jele legyen  $\beta$ ) alkalmazásával:

$$\kappa = \beta K \quad (28)$$

Ennek alapján a biritmicitás megjelenésének alsó korlátja a kísérletekben a következőképpen definiálható:

$$\kappa \tau_{crit} = K \beta \tau_{crit} = 1 \rightarrow K \tau_{crit} = \frac{1}{\beta}, \quad (29)$$

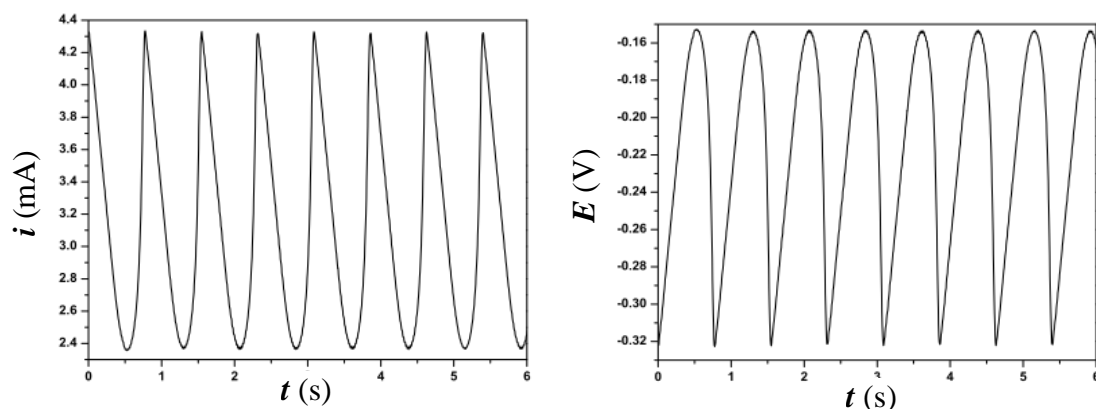
A  $\beta$  átváltási tényező értékét olyan kis  $\tau$  értékeknél végzett kísérletekkel tudjuk meghatározni, amelyeknél a bistabilitás még nem jelenik meg. Ugyanis ekkor a (18) egyenlet szerint az  $\Omega$  körfrekvencia értékének  $\tau$  késleltetési idő szerinti változása egyszerű szinuszfüggvénnyel adható meg. Mivel a körfrekvencia maximális és minimális értéke közötti különbség a következőképpen adható meg:

$$\Delta\Omega = \Omega_{max} - \Omega_{min} = 2\kappa = 2\beta K, \quad (30)$$

a  $\beta$  értéke a (30) egyenletnek megfelelően a  $\Delta\Omega$  vs.  $K$  egyenes meredekségként számítható.

#### 4.1.3. A visszacsatolás hatására kialakuló biritmicitás: kísérleti eredmények

Visszacsatolás alkalmazása nélkül ( $K = 0$ ) a réz-ortofoszforsav rendszerben a Hopf-féle bifurkáció közelében szinuszos áramoszcilláció jellemző, amit a 14. a) ábra mutat. A kísérletek során ezt a stabil szinuszos áramoszcillációt perturbáljuk (késleltetett visszacsatolással) abból a célból, hogy a biritmicitást előidézve a jelenséget tanulmányozhassuk. A vizsgált kísérleti rendszerben a Hopf-féle bifurkáció  $V_H = 54$  mV cellapotenciálértéknél következik be.



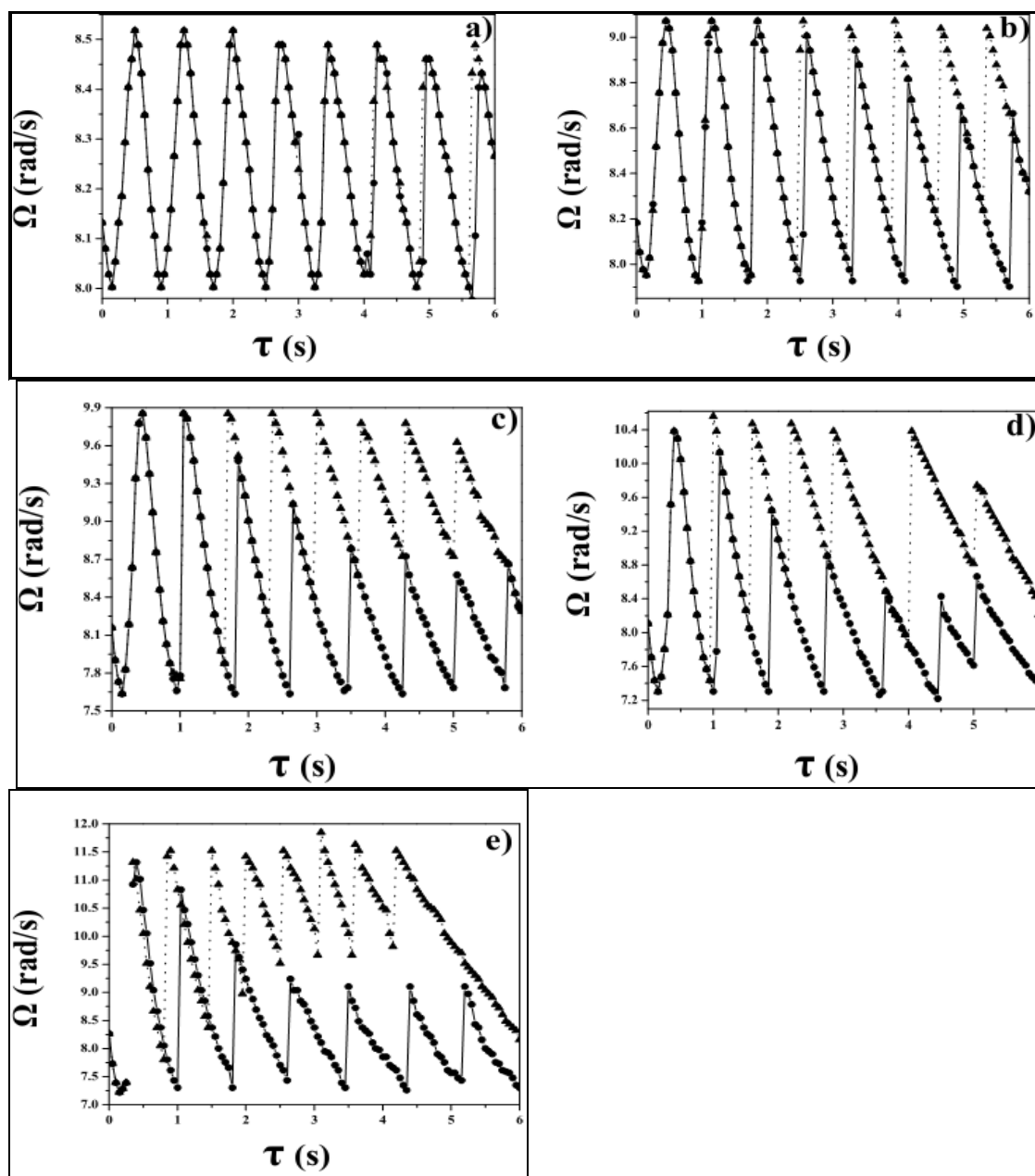
**14. ábra** Az áram ( $i$ ) (bal) és az elektródpotenciál ( $E$ ) (jobb) szinuszos oszcillációja a réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszerben potenciosztatikus körülmények között visszacsatolás alkalmazása nélkül ( $K = 0$ ).  $R = 85 \Omega$ ,  $d = 1500$  rpm,  $V_H = 54$  mV,  $V_0 = V_H + 10 = 64$  mV,  $T_0 = 0,79$  s.

A biritmicitás kialakulását ennél kicsit nagyobb,  $V_0 = V_H + 10 = 64$  mV cellapotenciál értéknél vizsgáltuk. Ennek oka egyrészt az, hogy jól mérhető, viszonylag nagy amplitudójú áramoszcillációt érdemes vizsgálni az effektusok kimérhetősége érdekében. Másrészt, ha nagyon közel van a rendszer a Hopf-féle bifurkációs ponthoz, akkor a feszültségperturbáció hatására akár ki is “csúszhat” az oszcillációs tartományból, amit mindenféleképpen el akartunk kerülni.

A késleltetett visszacsatolás hatását az oszcilláció körfrekvenciájára (periódusidejére) a 15. a)-e) ábrák mutatják különböző  $K$  szabályozási együttható értékek esetén. A  $K$  értéke 0,01 és 0,08 között változik. Ezeket az ábrákat úgy készítettük, hogy egy adott késleltetési időt alkalmazva mindig megvártuk a stabil áramoszcilláció kialakulását, meghatároztuk annak periódusidejét, majd ezt követően a  $\tau$  értékét egy kicsit megnöveltük vagy csökkentettük. A tömör körrel ( $\bullet$ ) jelölt pontok a körfrekvencia változását mutatják akkor, amikor a késleltetési időt 0 s-tól 6 s-ig kis lépésekben növeltük. A tömör háromszöggel ( $\blacktriangle$ ) jelölt pontokat pedig úgy kaptuk, hogy a  $\tau$  késleltetési idő értékét 6 s-tól 0 s-ig kis lépésekben csökkentettük.

A 15. a) ábrához tartozó  $K$  szabályozási együttható értéke kicsi, és a késleltetési idő növelésével a körfrekvencia értékének ciklikus változását (csökkenés-növekedés-csökkenés) tapasztaljuk. Amikor a  $\tau$  értéke azonos az oszcilláció periódusidejével ( $T_0 = 0,77$  s), akkor a visszacsatolásnak semmilyen hatása nincs a dinamikára, és az áramoszcilláció frekvenciája megegyezik az autonóm (nemperturbált) rendszer körfrekvenciájával. A késleltetési időt tovább növelve a körfrekvencia majdnem teljesen szabályos, periodikus változását tapasztaljuk körülbelül öt ciklusig. Ebben a tartományban ( $\tau < 4$  s) nem alakul ki hiszterézis, azaz a késleltetési idő növelésével vagy csökkentésével gyakorlatilag ugyanazokat a körfrekvencia értékeket kapjuk. A késleltetési idő értékét tovább növelve ( $\tau > 4$  s) azonban a körfrekvencia ismételt ciklikus változása helyett biritmicitás alakul ki ( $\tau_{\text{crit}} = 4,85$  s) a késleltetési idő kicsiny tartományában. A modellszámításokkal összhangban az is megfigyelhető, hogy a biritmicitás (hiszterézis) tartománya kicsit szélesedik a késleltetési idő értékének növelésével.

A nagyobb szabályozási együtthatók alkalmazásával már az is megfigyelhető (15. b) és c) ábrák), hogy a biritmicitás első megjelenéséhez tartozó kritikus késleltetési idő ( $\tau_{\text{crit}}$ ) annál kisebb ( $\tau_{\text{crit}} = 2,5$  s és  $1,5$  s), minél nagyobb a szabályozási együttható értéke ( $K = 0,02$  és  $0,04$ ), s ezzel egyidejűleg a biritmicitás tartománya is szélesebb lesz. A szabályozási együttható még nagyobb értékeinél ( $K = 0,06$  és  $0,08$ ) a biritmicitás tartományának további szélesedése mellett bekövetkezik a hiszterézishurok alsó és felső ágának szétválása is (15. d) – e) ábrák), amelyet korábban a modellszámításokban is megfigyeltünk (12. ábra). Ennek következtében a  $\tau$  értékének növelésével a lassúbb oszcillációknak megfelelő alsó ágról a rendszer nem a gyorsabb oszcillációkhoz tartozó felső ágra ugrik, hanem inkább a következő ciklushoz tartozó alsó ágra. Hasonlóképpen, ebben a tartományban a  $\tau$  értékének csökkentése során a rendszer a felső ágról nem az alsó ágra ugrik, hanem az előző ciklus felső ágára.



**15. ábra** Az oszcilláció körfrekvenciájának változása ( $\Omega$  / rad/s) a késleltetési idő ( $\tau$  / s) függvényében 0 s-tól 6 s-ig ( $\bullet$ ) és 6 s-tól 0 s-ig ( $\blacktriangle$ ), növekvő  $K$  szabályozási állandó hatására (a)-tól e)-ig) megjelenő biritmiticitás (kísérlet).

- a)  $K = 0,01$ ,  $\tau_c = 4,85$  s,  $V_H = 40$  mV,  $V_0 = 50$  mV,  $R = 86 \Omega$ ,  $T_0 = 0,77$  s.
- b)  $K = 0,02$ ,  $\tau_c = 2,5$  s,  $V_H = 54$  mV,  $V_0 = 64$  mV,  $R = 85 \Omega$ ,  $T_0 = 0,77$  s.
- c)  $K = 0,04$ ,  $\tau_c = 1,5$  s,  $V_H = 54$  mV,  $V_0 = 64$  mV,  $R = 85 \Omega$ ,  $T_0 = 0,77$  s.
- d)  $K = 0,06$ ,  $\tau_c = 1$  s,  $V_H = 54$  mV,  $V_0 = 64$  mV,  $R = 85 \Omega$ ,  $T_0 = 0,78$  s.
- e)  $K = 0,08$ ,  $\tau_c = 0,9$  s,  $V_H = 40$  mV,  $V_0 = 50$  mV,  $R = 86 \Omega$ ,  $T_0 = 0,76$  s.

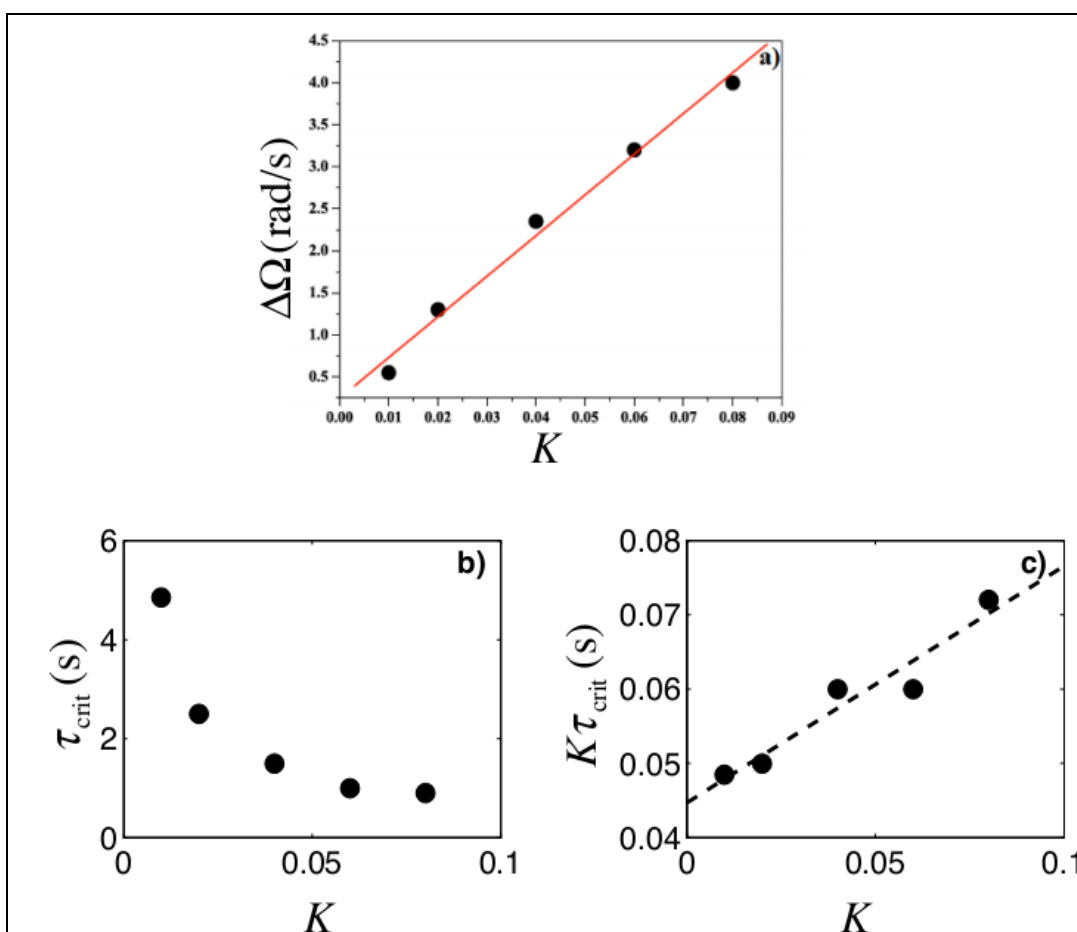
A biritmicitás két eltérő periódusidejű, stabilis határciklus egyidejű létezésének az eredménye. A kísérleti eredmények alapján megállapítható volt, hogy míg az áramoscillációk periódusideje jelentős, 10-20 %-os eltérést is mutathat, addig a késleltetett visszacsatolásnak csak *csekély hatása van az áramoscillációk amplitudójára*, különösen a szabályozási állandó kis értékénél. Ez megerősíti és *igazolja* korábbi feltételezünk helyességét, nevezetesen azt, hogy a multiritmicitás eredetének értelmezésére és jellemzésére alkalmazható a periodikus jelenségek általános és egyszerű fázismodellje.

A (30) egyenlet szerint gyenge visszacsatolás esetén a körfrekvenciák maximális és minimális értékeinek különbsége ( $\Delta\Omega = \Omega_{\max} - \Omega_{\min}$ ) egyenes arányosság szerint változik a  $K$  visszacsatolási állandó értékével. Ezt erősíti meg a kísérleti eredmények alapján készített 16. a) ábra is. Mivel a kísérleti pontokra illesztett egyenes meredeksége  $2\beta = 48,38$  rad/s, az ún. átváltási tényező keresett értéke  $\beta = 24,19$  rad/s lesz.

A 16. b) ábrán, a 15. ábra adatait felhasználva, a késleltetési idő első kritikus értékének ( $\tau_{\text{crit}}$ ) a változását mutatjuk be a  $K$  szabályozási együttható függvényében. Megfigyelhető, hogy minél nagyobb a szabályozási együttható értéke, annál kisebb a késleltetési idő kritikus értéke, ahogyan azt korábban már a fázismodell alkalmazása során is tapasztaltuk. A  $\tau_{\text{crit}}$  és a  $K$  értékek közötti inverz (hiperbolikus) kapcsolat arra utal, hogy a  $K\tau_{\text{crit}}$  szorzat értéke közelítőleg állandó, ahogyan azt a fázismodell vizsgálatával megjósoltuk.

A 16. c) ábra azt sugallja, hogy a  $K\tau_{\text{crit}}$  szorzat értéke egyenes arányosság szerint változik a  $K$  szabályozási együttható értékének függvényében. A növekedés azonban nem számottevő; míg a  $K$  szabályozási együttható értéke majdnem a tízszeresére nő, addig a  $K\tau_{\text{crit}}$  szorzat értéke csak kb. 50 %-al növekszik. Ilyen módon tehát lehetőségünk van a kritikus késleltetési idő értékének a becslésére, ha egy adott  $K$  értéknél korábban már meghatároztuk a  $K\tau_{\text{crit}}$  szorzat értékét. A mérési pontokra illesztett egyenes

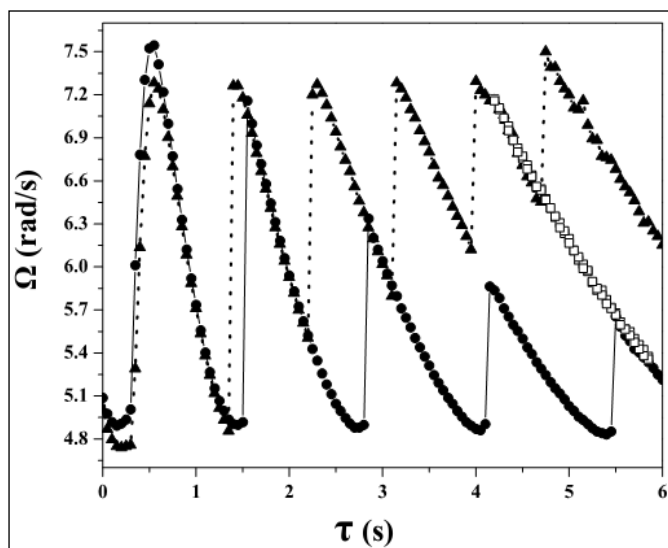
tengelymetszete megadja a  $K\tau_{\text{crit}}$  szorzat alsó korlátját (0,045 s), ami azonosnak tekinthető a 16. a) ábra alapján számítható  $1\text{rad}/\beta = 0,043$  s értékkel, teljes összhangban a fázismodell vizsgálatával levezetett (29) egyenlettel. A fázismodell szerint a  $K\tau_{\text{crit}}$  vs.  $K$  egyenes meredekségének alsó korlátja a (24) egyenlet szerint 0, míg a felső korlátja a (27) egyenlet szerint  $T_0 = 2\pi/\omega$ , ami a kísérletekben vizsgált áramoscillációk esetében 0,75–0,8 s között változik. A 16. c) ábrán az illesztett egyenes meredeksége 0,32 s, ami valóban az alsó és felső korlátok közé esik.



**16. ábra** A  $\Delta\Omega$ ,  $K$  és a biritmicitás megjelenéséhez szükséges  $\tau_{\text{crit}}$  kapcsolatának kísérleti tesztelése gyenge visszacsatolás esetében. **a)** A  $\Delta\Omega = \Omega_{\text{max}} - \Omega_{\text{min}}$  értékek változása a  $K$  szabályozási együttható függvényében. Az illesztett egyenes meredeksége  $2\beta = 48,38$  rad/s. **b)** A késleltetési idő kritikus értékének ( $\tau_{\text{crit}}$ ) változása a  $K$  függvényében, **c)** A  $K\tau_{\text{crit}}$  szorzat értékek változása a  $K$  függvényében. Az illesztett egyenes meredeksége 0,32 s, a tengelymetszet 0,045 s.

A Koper–Gaspard-modellel és a fázismodellel végzett számítások egyaránt azt jósolták, hogy erős visszacsatolás és nagy késleltetési idő alkalmazásakor lehetőség van a triritmicitás kialakulására is. A szimulációk során alkalmazott stratégiát követve nagy visszacsatolási együttható értéket alkalmazva ( $K = 0,12$ ) sikerült kísérletesen is kimutatni a triritmicitást a réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszerben (17. ábra). A korábbi stratégiához hasonlóan a késleltetési idő értékét először 0-tól 6 s-ig növeltük, s ekkor megkaptuk az ábrán teli körökkel (●) jelölt pontokat (alsó ág), majd a késleltetési idő értékét 6 s-tól visszafelé haladva 0-ra csökkentettük, s ekkor a teli háromszöggel (▲) jelölt pontokat kaptuk (felső ág). Az alsó és felső ágak között a  $\tau = 4-6$  s késleltetési idő tartományban megjelenik egy harmadik, középső ág is. Ezt úgy lehet elérni, hogy az alsó és felső ágak szétválását követő tartományban az alsó vagy felső ágon lévő rendszert perturbáljuk a cellafeszültség rövid ideig tartó kicsiny megváltoztatásával. Miután sikerült az új állapotot elérni, a középső ág üres négyzettel (□) jelölt további pontjait a késleltetési idő növelésével ill. csökkentésével határoztuk meg. A triritmicitás azt jelenti, hogy ebben az esetben három különböző periódusidővel (körfrekvenciával) oszcilláló stabil határciklus létezik a fázistérben. Tudomásunk

szerint ez az első kísérleti igazolása ennek a különleges dinamikai jelenségnek.



**17. ábra** A triritmicitás kísérleti igazolása: az oszcilláció körfrekvenciájának változása ( $\Omega$  / rad/s) a késleltetési idő ( $\tau$ /s) függvényében. A késleltetési időt 0 s-tól 6 s-ig növeltük (●), majd 6 s-tól 0 s-ig csökkentettük (▲). Triritmicitás a  $\tau = 4 - 6$  s tartományban jelenik meg. A négyzettel (□) jelölt állapotok az alsó ill. felső ágon lévő rendszert perturbálva lehet elérni.  $K = 0,12$ ,  $V_H = 120$  mV,  $V_0 = 130$  mV,  $R = 87 \Omega$ ,  $T_0 = 1,24$  s.

## 4.2. Forgási sebesség hatása az elektrokémiai oszcilláció frekvenciájára és alakjára

### 4.2.1. A forgási sebesség hatásának elméleti alapjai

Az N–NDR-típusú elektrokémiai oszcillátorok dinamikáját jellemző kvantitatív összefüggések korábbi vizsgálata során kutatócsoportunk (Kiss, 2009, 2005b) a Koper és Sluyters által bevezetett kétváltozós modellt (Koper, 1991) alkalmazta, melyet a (31) és (32) egyenletekkel adhatunk meg:

$$C_d \frac{de}{dt} = \frac{V - e}{AR} - nFk(e)c \quad (31)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{2}{a}k(e)c + \frac{2D}{a^2}(c_0 - c) \quad (32)$$

A prototípus modell dinamikai változói az elektródpotenciál ( $e$ ) és az elektroaktív részecske koncentrációja ( $c$ ) az elektród felületéhez közeli ún. Nernst-féle diffúziós rétegben, melynek vastagsága  $a$ .  $C_d$  a felületegységre vonatkozó kettősréteg-kapacitás,  $V$  a cellapotenciál,  $A$  az elektród felülete,  $R$  a cella soros ellenállása,  $n$  az elektródreakcióban résztvevő elektronok száma,  $F$  a Faraday-féle állandó,  $D$  a diffúziós együttható,  $c_0$  pedig az elektroaktív részecske koncentrációja az oldat belsejében. A  $k(e)$  sebességi együttható értéke a negatív differenciális ellenállás tartományában speciális, N-alakú görbe szerint változik az  $e$  elektródpotenciál (kettősréteg-potenciál) függvényében (lásd például a korábban tárgyalt (7) és (8) egyenleteket). A (31) egyenlet tulajdonképpen az elektromos kettősrétegre vonatkozó töltésmegmaradást, a (32) egyenlet pedig a diffúziós rétegre vonatkozó anyagmegmaradást írja le. A modellben ugyan nem szerepel a korongelektród forgási sebessége, de közvetve megjelenik, mert a diffúziós réteg vastagsága jól ismert módon függ a forgási sebességtől (lásd később). A kísérletekben (Úrvölgyi, 2012) mért dinamikai változó az áram ( $i$ ), amely a következő összefüggéssel adható meg:

$$i(t) = \frac{V - e(t)}{R} \quad (33)$$

A Hopf-féle bifurkációs pontban az oszcilláció  $\omega^1$  frekvenciáját ( $\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$ ) az alábbi egyenlettel adhatjuk meg (Kiss, 2009):

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k(e_H)}{aC_dRA}}, \quad (34)$$

ahol  $e_H$  az elektródpotenciál értéke a bifurkációs pontban. Kiss és munkatársai megmutatták, hogy az áramoszcillációt mutató elektrokémiai rendszerekben a kettősréteg feltöltésének sebességét jellemző ún. elektromos időskálát ( $\tau_{el}$ ), valamint a töltésátviteli kémiai reakció sebességét jellemző ún. kémiai időskálát ( $\tau_{chem}$ ) a következőképpen definiálhatjuk:

$$\tau_{el} = C_d AR, \quad (35)$$

$$\tau_{chem} = \frac{a}{2k(e_H)}, \quad (36)$$

melyek segítségével a frekvenciát a két időskála (s) mértani közepének reciprokával az alábbi módon fejezhetjük ki:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\tau_{chem} \tau_{el}}}. \quad (37)$$

Fontos megemlíteni, hogy az elektrokémiai rendszerekben az elektromos időskála jellemzően sokkal rövidebb, mint a kémiai időskála, mert a kettősréteg feltöltése a kémiai reakciókhoz képest sokkal gyorsabb folyamat (Bard, 1980).

Amikor az oszcilláció frekvenciájának forgási sebességtől ( $d$ ) való függését vizsgáljuk, akkor feltételezzük, hogy a forgási sebesség csak a kettősréteg vastagságát befolyásolja a jól ismert Levich-egyenlet szerint (Bard, 1980):

$$a = 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} d^{-1/2}, \quad (38)$$

---

<sup>1</sup>Az oszcilláció frekvenciájára ( $\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$ ) itt ugyanazt a betűt ( $\omega$ ) alkalmazzuk, amelyet a multiritmicitásról szóló előző fejezetben a körfrekvencia ( $\text{rad/s}$ ) jelölésére használtunk. Ennek az az oka, hogy célszerűnek véltük megtartani a forgási sebesség hatásáról szóló közleményünkben (Urvölgyi, 2012) alkalmazott jelöléseket.

ahol  $\nu$  az ún. kinematikai viszkozitás. A (38) egyenletet behelyettesítve a (34) egyenletbe végül a következő összefüggést kapjuk:

$$\omega = \frac{d^{1/4}}{2\pi} \sqrt{\frac{2k(e_H)}{1,61D^{1/3}\nu^{1/6}C_dRA}}. \quad (39)$$

Ismert, hogy a forgási sebesség változtatásának hatására megváltozik a Hopf-féle bifurkációs pont helyzete, és így a Hopf-féle bifurkációs ponthoz tartozó elektródpotenciál is (Kiss, 2005a). A kísérleteket célszerű úgy elvégezni, hogy amikor a forgási sebességet megváltoztatjuk, akkor a cella teljes ellenállását ( $R$ ) úgy módosítjuk, hogy a bifurkációs pont mindig ugyanannál az  $e_H$  értéknél legyen. Ezt figyelembe véve, a (39) egyenletet a következőképpen rendezhetjük át:

$$\omega^2 R = d^{1/2} \frac{2k(e_H)}{1,61D^{1/3}\nu^{1/6}C_dA4\pi^2}, \quad (40)$$

amelyből egy könnyen ellenőrizhető, általánosan érvényes összefüggést kapunk:

$$\omega^2 R \propto d^{1/2} \quad (41)$$

A (41) egyenlet szerint, ha az  $\omega^2 R$  szorzatot a  $d^{1/2}$  függvényében ábrázoljuk, akkor egy origóból induló egyenest kell kapnunk. Korábbi vizsgálatok alapján az is ismert, hogy a Hopf-féle bifurkációs pontban érvényes a következő összefüggés:

$$RA - C^* = \frac{D^*}{\sqrt{d}}, \quad (42)$$

ahol a  $C^*$  és a  $D^*$  olyan állandók, melyek értéke bonyolult összefüggés szerint függ az  $e_H$ ,  $k(e_H)$ ,  $D$ ,  $c_0$  és  $n$  értékétől (Kiss, 2005a). A (42) egyenletből kifejezve  $R$  értékét, s alkalmazva azt a (41) képletben, a következő kifejezést kapjuk:

$$\omega^2 \propto \frac{\sqrt{d}}{C^* + (D^* / \sqrt{d})}, \quad (43)$$

Az oszcillációs viselkedésre vonatkozóan korábban azt is megmutatták (Kiss, 2009), hogy  $C^*$  értéke sokkal kisebb, mint az  $RA$  szorzaté, s így viszonylag nagy külső ellenállás esetére a (42) egyenlet alapján a következő írható:

$$RA \approx \frac{D^*}{\sqrt{d}} \rightarrow R \approx \frac{D^*}{\sqrt{d}}, \quad (44)$$

Ezt alkalmazva a (41) kifejezésben végül is azt kapjuk, hogy *az oszcilláció frekvenciája négyzetgyökösen függ a korongelektrod forgási sebességétől:*

$$\omega^2 \frac{D^*}{\sqrt{d}} \propto d^{1/2} \rightarrow \omega^2 D^* \propto d \rightarrow \omega^2 \propto d \rightarrow \omega \propto d^{1/2}. \quad (45)$$

A forgó rézkorongelektrod–ortofoszforsav elektrokémiai rendszerrel végzett kísérleteinkben a (45) egyenlet érvényességét fogjuk vizsgálni úgy, hogy a cellapotenciál ( $V$ ) és a külső ellenállás ( $R$ ) alkalmas megválasztásával a Hopf-féle potenciált ( $e_H$ ) állandó értéken tartjuk. Ha a (45) egyenletet érvényesnek találjuk, akkor az egyben azt is jelezni fogja, hogy a  $C^* \ll RA$  feltevés érvényes a vizsgált rendszerre. Mivel a prototípus modellből levezett egyszerű négyzetgyökös összefüggés nem triviális, a kísérletek előtt szükségesnek véltük következtetéseink ellenőrzését modellszámításokkal is.

## 4.2.2. Modellszámítások eredményei

### 4.2.2.1. A forgási sebesség hatása az elektrokémiai oszcilláció frekvenciájára

A modellszámításokhoz az elektrokémiai fémoldódás Koper–Gaspard-modelljét alkalmazzuk (Koper, 1992). Ez az előzőekben vizsgált kétváltozós, prototípus modell olyan módosítása, amely már közvetlenül figyelembe veszi a forgókorongos körülményeket. A felülvonással jelzett, dimenziómentes változókat és paramétereket tartalmazó egyenletek a következők:

$$\varepsilon \frac{d\bar{e}}{dt} = \frac{\bar{v} - \bar{e}}{\bar{r}} - 120\bar{k}(\bar{e})\bar{c} \quad (46)$$

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = -1,25\sqrt{\bar{d}}\bar{k}(\bar{e})\bar{c} + \frac{4}{3}\bar{d}(1 - \bar{c}) \quad (47)$$

A jelölések értelemszerűen ugyanazokat a fizikai mennyiségeket jelentik, mint a korábbiakban. A (46) egyenletben megjelenő  $\varepsilon$  a felületegységre vonatkozó kettősréteg-

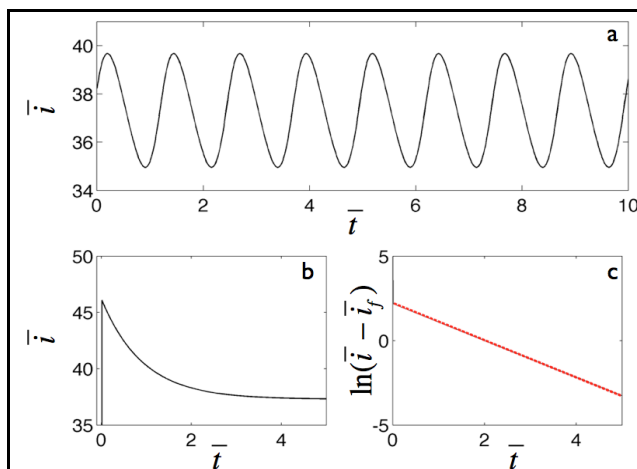
kapacitásnak ( $C_d$ ) megfelelő dimenziómentes időskála paraméter. A kettősréteg-potenciáltól komplex módon függő dimenziómentes sebességi együtthatót a (48) egyenlettel definiáljuk:

$$\bar{k}(\bar{e}) = 2,5\bar{\theta}^2 + 0,01\exp[0,5(\bar{e} - 30)], \quad (48)$$

ahol  $\theta$  az elektród felületének az elektroaktív részecske általi borítottságával arányos dimenziómentes mennyiség. Értéke a (48) egyenlet szerint a következőképpen függ a dimenziómentes elektródpotenciáltól:

$$\bar{\theta} = \begin{cases} 1 & \text{ha } \bar{e} \leq 35 \\ \exp[-0,5(\bar{e} - 35)^2] & \text{ha } \bar{e} > 35 \end{cases} \quad (49)$$

Ahogy azt korábban elemeztük, a (48) és (49) egyenletekkel leírt nemlineáris kapcsolat az eredője az NDR-típusú tulajdonságoknak, amelyek alkamas körülmények között lehetővé teszik az oszcilláció kialakulását.



**18. ábra** Modellszámítás: **a)** A (46)-(49) egyenletek alapján számított periodikus, szinuszos jellegű áramoszcilláció ( $\omega = 0,80$  Hz) a Hopf-féle bifurkációs pont közelében ( $\varepsilon = 1, \bar{r} = 0,035, \bar{d} = 0,115$  és  $\bar{v} = 36,752$ ). **b)** A kémiai időskála meghatározása "végtelen" kicsiny ellenállás ( $\bar{r} = 10^{-4}$ ) alkalmazásával. A cellapotenciál értékét a  $\bar{t} = 0$  időpontban a  $v = 35,7$ -ről ugrásszerűen 35,448-ra változtattuk. Az áram állandósult értéke  $\bar{i}_f = 37,288$ . **c)** Az exponenciális jellegű áramerősség-csökkenés féllogaritmikus ábrázolásával egyenest kapunk, melynek meredeksége -1,10.

A 18. a) ábra egy tipikus áramoszillációt mutat, melynek frekvenciája  $\omega = 0,80$  Hz. Az állandó értéken tartott *cellapotenciált* ( $\bar{v} = 36,752$ ) úgy választottuk meg, hogy az csak éppen nagyobb legyen (0,001 eltéréssel), mint a Hopf-féle bifurkációs pontban jellemző érték. Az oszcilláló elektródpotenciál időbeli átlaga megadja az *elektródpotenciál* közelítő értékét a bifurkációs pontban ( $e_H = 35,448$ ). Az áramoszilláció frekvenciája a (34)–(37), valamint a (46)–(49) egyenletek alapján könnyen megbecsülhető. Mivel az elektromos időskála:

$$\bar{\tau}_{el} = \varepsilon \bar{r} = 0,035, \quad (50)$$

a kémiai időskála pedig:

$$\bar{\tau}_{chem} = 1 / \left[ 1,25 \sqrt{d \bar{k}} (35,448) \right] = 1,0734, \quad (51)$$

a (37) egyenlet alapján a frekvencia értéke 0,82. A numerikus integrállással kapott és a formulák alapján becsült frekvenciaértékek (0,80 ill. 0,82) közötti eltérés kicsi, kb. 3 %-os, amely abból adódik, hogy a nagyon lassú diffúziós folyamat időskáláját a levezetés során elhanyagoltuk. Azt is megállapíthatjuk, hogy – összhangban a korábban említettekkel – az elektromos és a kémiai időskálák viszonya valóban nagyon kis érték ( $\bar{\tau}_{el} / \bar{\tau}_{chem} = 0,0326$ ).

A kémiai időskála becsült értékét is könnyen összehasonlíthatjuk a modellszámítással (numerikus integrálással) meghatározható értékkel. Nagyon kis ellenállást ( $\bar{r} = 10^{-4}$ ) alkalmazva a modellben, a cellapotenciált  $v = 35,7$ -ről ugrásszerűen pontosan 35,448-ra változtatjuk, és számítjuk az áram időbeli változását. Mivel az elektromos időskála rövid, ezért az ugrásszerű növekedést követően az áram gyors, exponenciális jellegű csökkenését tapasztaljuk (18. b ábra). Ez a csökkenés az elektroaktív részecske Nernst-féle diffúziós rétegbeli koncentrációjának változását leíró (47) egyenlettel értelmezhető. Azonban, mivel a diffúzió lassú folyamat, az áram csökkenésének időskálája elsősorban a kémiai reakció időskálájával lesz közvetlen kapcsolatban. Az áramerősség-csökkenést féllogaritmikusan ábrázolva egyenest kapunk (18. c ábra), melynek meredekségéből számolva a kémiai időskála

értéke:  $\tau_{chem} = -1 / \text{meredekség} = -1 / (-1,1) = 0,91$ . Ezt az értéket alkalmazva a (37) egyenletben az oszcilláció frekvenciájára 0,89-et kapunk, amely szintén jó egyezésben van a numerikus integrálással kapott értékkel (0,80).

Modellszámításokat végeztünk annak megállapítására, hogy a forgási sebesség milyen hatással van az áramoszcilláció frekvenciájára. A forgási sebesség értékét  $\bar{d} = 0,0575$  és  $0,92$  között változtattuk. Minden esetben úgy választottuk meg az ellenállás és a cellapotenciál értékét, hogy a Hopf-féle bifurkációs pontban az elektródpotenciál értéke  $\bar{e}_H = 35,448 \pm 0,003$  legyen, és számoltuk az oszcilláló áram átlagértékét  $\langle i \rangle$ , valamint az oszcilláció frekvenciáját. A 19. a) ábra szerint az átlagáram közel négyzetgyökösen függ a forgási sebességtől:

$$\langle \bar{i} \rangle \propto \bar{d}^{0,40}, \quad (52)$$

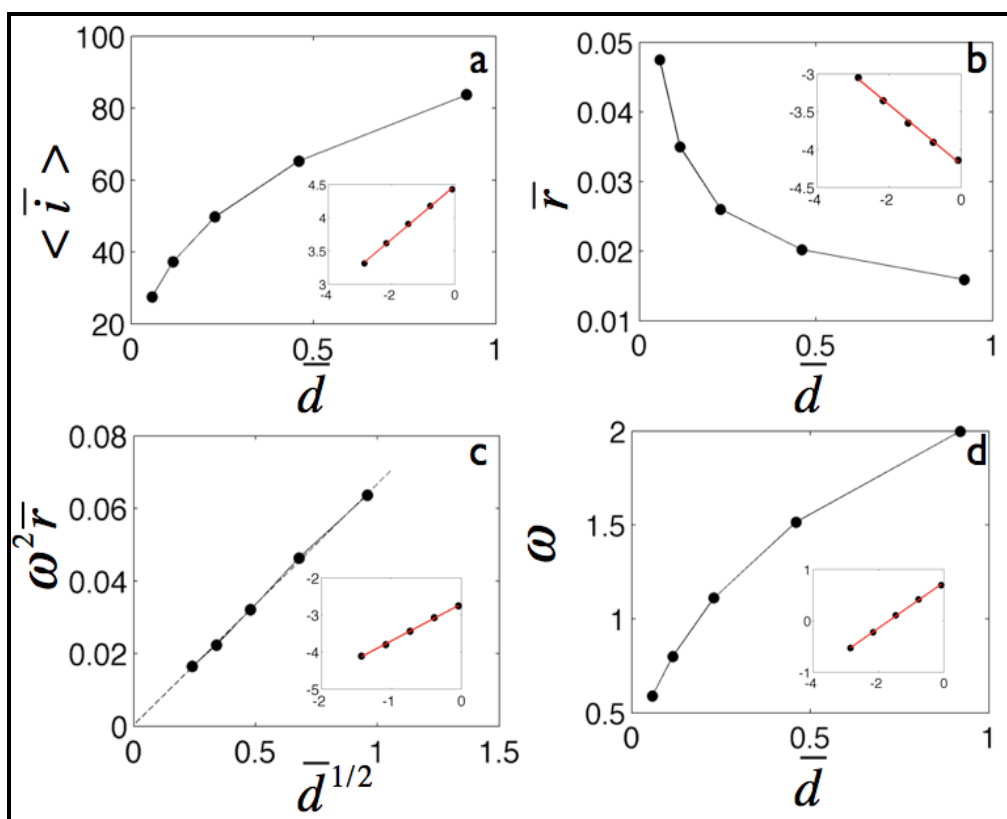
A 19. b) ábra szerint pedig az oszcilláció kialakulásához szükséges ellenállás kritikus értéke megközelítőleg a várt négyzetgyökös összefüggés szerint (lásd (42) egyenlet) csökken a forgási sebesség növelésével:

$$\bar{r} \propto \bar{d}^{-0,39}, \quad (53)$$

A 19. c) ábra azt mutatja, hogy az  $\omega^2 \bar{r}$  szorzat értéke a vártan megfelelően egyenes arányosság szerint változik  $\bar{d}^{1/2}$  értékével, végül pedig a 19. d) ábra szerint a frekvencia forgási sebesség szerinti függése közelítőleg megfelel az elmélet alapján várt négyzetgyökös összefüggésnek:

$$\omega \propto \bar{d}^{0,45}. \quad (54)$$

Megállapítottuk, hogy az áramoszcilláció frekvenciájának forgási sebességtől való négyzetgyökös függésére levezetett összefüggéseket a Hopf-féle bifurkációs pont közelében a modellszámítások eredményei alátámasztották, ami ösztönző volt arra, hogy mindezt később megpróbáljuk kísérletekkel is igazolni.



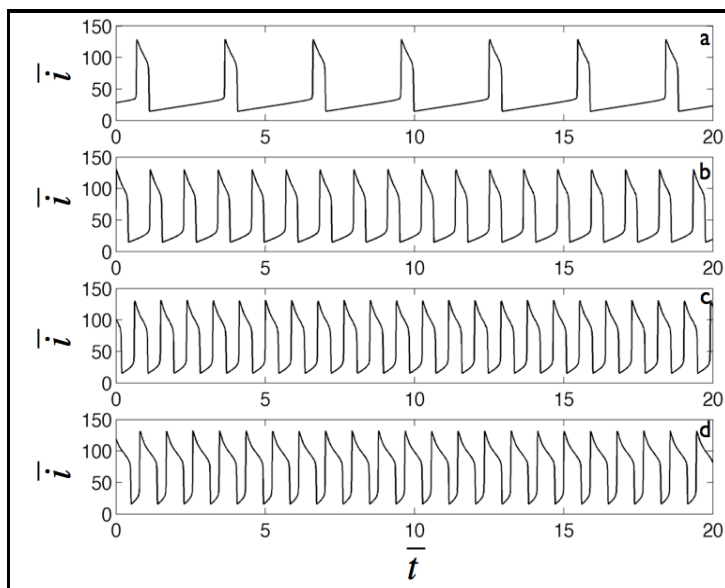
**19. ábra** Modellszámítás: A forgási sebesség hatása **a)** az átlagáramra, **b)** a kritikus ellenállásra és **c)** ill. **d)** az áramoscilláció frekvenciájára a Hopf-féle bifurkációs pont közelében ( $e_H = 35,448$ ,  $\varepsilon = 1$ ). A belső kis ábrák a főábrákban szereplő adatok alapján készített In-In típusú ábrák. Az illesztett egyenesek (piros szakaszok) meredekségei: a) 0,40; b) -0,39; c) 0,99; és d) 0,45.

#### 4.2.2.2. A forgási sebesség hatása a relaxációs oszcilláció hullámalakjára

A (46)–(49) egyenletekkel definiált Koper–Gaspard-modell (*Koper, 1992*) nemcsak szabályos, szinuszos jellegű, hanem klasszikus, ún. relaxációs típusú áramoscillációt is eredményezhet; például akkor, ha a (46) egyenlet  $\varepsilon$  időskála paraméterének értékét 0,1-re csökkentjük, s ezzel még tovább csökkentjük az elektromos és kémiai időskálák arányát. A cellapotenciál növelésével ebben az esetben is superkritikus Hopf-bifurkációval jön létre egy gyors, szinuszos jellegű oszcilláció; azonban, a cellapotenciál további növelésével a bifurkációs ponttól egyre jobban távolodva az oszcilláció lelassul (a periódusidő megnő), és erősen nemlineáris jellegű, jellegzetes hullámformájú, ún. relaxációs típusú áramoscilláció alakul ki. A hullámforma és az

amplitudó jellemzésére alkalmazható egyenleteket analitikusan nehéz levezetni, de a modellszámítások lehetővé teszik, hogy megfigyelhessük és leírassuk pl. a forgási sebesség hatását az oszcillációs hullámformára.

A 20. ábra olyan modellszámítások eredményeit mutatja, amelyekben a forgási sebesség kivételével minden paramétert állandó értéken tartottunk. Fontos megjegyezni, hogy ezekben a számításokban a Hopf-féle potenciálok helyett azoktól jelentősen eltérő, és állandó cellapotenciált használtunk. Megállapítható, hogy míg a forgási sebesség változtatása csekély hatással van az áramoszcilláció amplitudójára, addig a forgási sebesség növelésével az oszcilláció periodusideje jelentősen csökken, majd pedig kicsit nő. Ugyanakkor a relaxációs oszcilláció hullámalakja a forgási sebességtől függetlenül mindig ugyanazokat a jellegzetes szakaszokat tartalmazza: az áram kezdetben egy minimum értékről lassan növekszik, amit egy hirtelen ugrás követ egy nagyobb értékre, majd az áram lassan csökken, amit ismét egy hirtelen ugrás követ, ezúttal vissza a minimum értékre.



**20. ábra** Modellszámítás: Relaxációs típusú áramoszcillációk  $\bar{r} = 0,02$ ,  $\varepsilon = 0,1$  és  $\bar{v} = 37,000$  paraméter értékeknél különböző forgási sebességet feltételezve **a)**  $\bar{d} = 0,2$ ; **b)**  $\bar{d} = 0,4$ ; **c)**  $\bar{d} = 0,6$ ; és **d)**  $\bar{d} = 0,8$ .

Az oszcillációs görbék vizsgálatával (21. ábra) további érdekes megfigyeléseket tehetünk. Például, a minimumban, a maximumban és a hirtelen ugrásokhoz rendelhető „átmeneti” pontokban minden esetben ugyanannyi az áram értéke függetlenül a forgási sebességtől és a hullámalakban megfigyelhető egyéb szignifikáns eltéréstől (21. a) ábra).

Mivel az előbbieket ellenére az oszcillációk hullámalakja és periódusideje jellegzetesen változik a forgási sebességgel (20. ábra), megvizsgáltuk az átlagáram értékének változását a forgási sebesség függvényében (21. b) ábra).

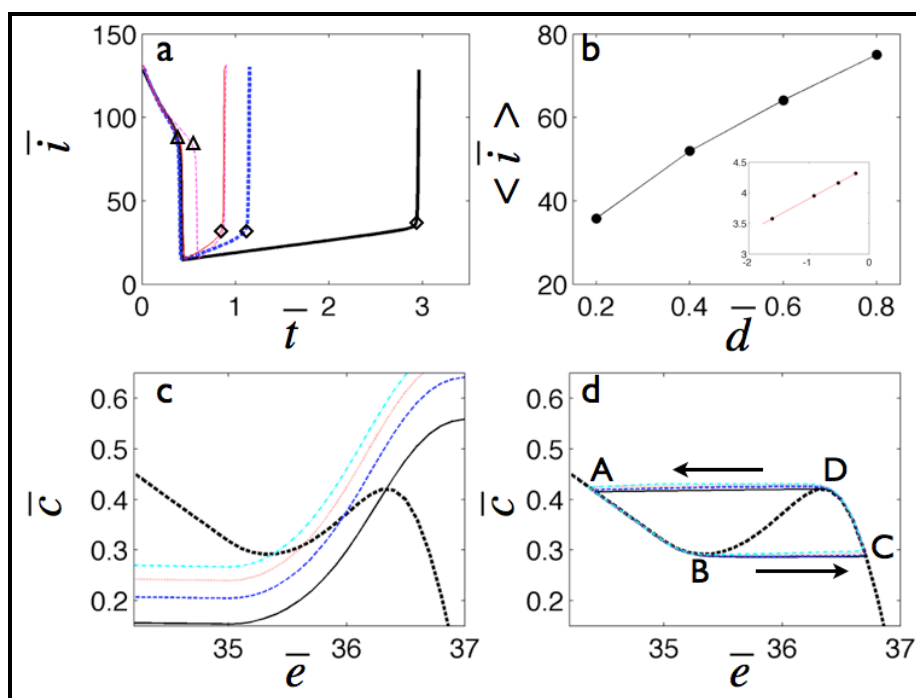
Azt tapasztaltuk, hogy az oszcillációk átlagárama és a forgási sebesség közötti kapcsolat követi a korábban hivatkozott Levich-egyenletet (*Bard és Faulkner, 1980*), s így az átlagáram közel négyzetgyökösen nő a forgási sebesség növelésével:

$$\langle \bar{i} \rangle \propto \bar{d}^{0,53}. \quad (55)$$

Ez azzal lehet kapcsolatban, hogy kis forgási sebességnél az áram az oszcillációs ciklus nagy részében alacsony értéken marad, míg nagy forgási sebességeknél inkább a nagyobb áramérték a jellemző a rövid időtartamú, ugrásszerű változások között (20. ábra).

A relaxációs oszcilláció jellegzetes hullámalakját a maximum, a minimum és a hirtelen ugrásokhoz tartozó átmeneti pontok határozzák meg. Ezek állandósága (21. a) ábra) az ún. nullklína technika alkalmazásával értelmezhető. Az  $\bar{e}$  elektródpotenciál gyors dinamikai változónak tekinthető (az elektromos időskála rövid), emiatt egy tetszőleges perturbáció hatása gyorsan megszűnik, és a rendszer dinamikáját az  $\bar{e}$  nullklína fogja meghatározni. Az  $\bar{e}$  nullklína azon pontok halmaza az  $\bar{e}$  és  $\bar{c}$  dinamikai változók fázisrében, melyre érvényes, hogy  $d\bar{e}/dt = 0$ . A (46) egyenletet alapján az  $\bar{e}$ -nullklínát a következő képlettel definiáljuk a  $\bar{c}$  vs.  $\bar{e}$  koordináta-rendszerben (21. c) ábra):

$$\bar{c} = \frac{\bar{v} - \bar{e}}{120rk(\bar{e})} \quad (56)$$



**21. ábra** *Modellszámítás:* A relaxációs oszcilláció jellegzetes tulajdonságainak változása a forgási sebesség növelésével. Az alkalmazott paraméter értékek ugyanazok, mint a 20. ábrában. **a)** Oszcillációs hullámformák különböző forgási sebességeknél. Fekete folytonos vonal:  $\bar{d} = 0,2$ ; kék pontozott vonal:  $\bar{d} = 0,4$ ; piros folytonos vonal:  $\bar{d} = 0,6$ ; lila pontozott vonal  $\bar{d} = 0,8$ . A háromszög és a rombusz a a felső és alsó átmeneti pontokat jelöli. **b)** Az átlagáram négyzetgyökös függése a forgási sebességtől. A belső ábrán látható, ln-ln típusú ábrázolással kapott egyenes meredeksége 0,53. **c)** Az  $\bar{e}$  és  $\bar{c}$  dinamikai változók nullklínái. Fekete pontozott vonal: a forgási sebességtől független  $\bar{e}$ -nullklína. A  $\bar{c}$ -nullklína a forgási sebesség függvényében: fekete folytonos vonal:  $\bar{d} = 0,2$ ; kék pontozott vonal:  $\bar{d} = 0,4$ ; sárga folytonos vonal:  $\bar{d} = 0,6$ ; zöld pontozott vonal:  $\bar{d} = 0,8$ . **d)** Az A, B, C és D a nullklínák átmeneti pontjait jelölik a dinamikai változók fázissterében.

Megjegyezzük, hogy az (56) egyenlet szerint az  $\bar{e}$ -nullklína nem függ a forgási sebesség értékétől.

A  $\bar{c}$ -nullklínát (ahol  $d\bar{c}/dt = 0$ ) a (47) egyenletet alapján a következő képlettel definiálhatjuk a  $\bar{c}$  vs.  $\bar{e}$  koordinátarendszerben:

$$\bar{c} = \frac{1}{1 + (15\bar{k}(\bar{e})/16\sqrt{\bar{d}})} \quad (57)$$

A  $\bar{c}$ -nullklína az (57) egyenlet szerint erősen függ a forgási sebességtől, amit jól mutat a 21. c) ábra is. Ez összhangban van azzal, hogy a  $\bar{c}$  lassú dinamikai változó (a

kémia időskála sokkal hosszabb, mint az elektromos időskála), s így a forgási sebesség jelentősen befolyásolja  $\bar{c}$  értékének időbeli változását.

A relaxációs oszcilláció jellegzetes hullámalakját, valamint a karakterisztikus pontok a állandóságát a következőképpen értelmezhetjük a nullklínák segítségével. Ahogyan az a 21. d) ábrán látható, a határciklusos oszcilláció a dinamikai változók fázisterében az  $\bar{e}$ -nullklína negatív meredekségű stabil ágai mentén ill. az ezek között történő “mozgások” eredményeként alakul ki. Például, az A pontból kiindulva a rendszer fázispontja szorosan az  $\bar{e}$ -nullklína mentén halad egészen a B pontig, ahol az  $\bar{e}$ -nullklína stabil ága véget ér. Ekkor a fázispont hirtelen átugrik a C pontba, majd lassan követi az  $\bar{e}$ -nullklínát egészen a D pontig, ahol az előzőhöz hasonló okok miatt gyorsan átugrik az A pontba, és a ciklus kezdődik előlről.

Mivel az  $\bar{e}$ -nullklína nem függ a forgási sebességtől, az oszcillációs hullámforma jellegzetes pontjai (maximum, minimum és átmeneti pontok), amelyek egyszerűen megfeleltethetők a 21. d) ábra A-D pontjainak, nem változnak, s így állandó cellapotenciált alkalmazva állandó amplitudójú relaxációs oszcillációt lehet megfigyelni.

Ezzel szemben, a  $\bar{c}$ -nullklína erősen függ a forgási sebességtől (21. c) ábra), és aktuális helyzete fogja meghatározni azt, hogy a rendszer fázispontja milyen gyorsan és aktuálisan milyen geometriájú határciklus mentén fog mozogni. Azaz, az oszcilláció periódusideje és hullámformája erősen függ a korongelektrod forgási sebességétől.

#### 4.2.3. Kísérleti eredmények

Kísérleteinkben a réz anódos oldódását vizsgáltuk abból a célból, hogy igazoljuk azokat összefüggéseket, amelyeket a forgó korongelektrod forgási sebességének az áramoszcilláció frekvenciájára és a relaxációs oszcilláció hullámformájára gyakorolt hatására vonatkozóan az előbbiekben elméletileg levezettünk, majd modellszámításokkal ellenőriztünk.

#### 4.2.3.1. A forgási sebesség hatása az elektrokémiai oszcilláció frekvenciájára

A frekvencia változásának tanulmányozása céljából ezeket a kísérleteket mindig a Hopf-féle bifurkációs pont közelében végeztük el. Az így megfigyelhető oszcillációk időben stabilak, egyszerű, szinuszos jellegűek, és ilyen körülmények között a forgási sebesség hatása egyértelműen meghatározható.

A 22. a) ábra szinuszos jellegű áramoszcillációt ( $\omega = 2,545$  Hz) mutat a Hopf-féle bifurkációs pont közelében ( $d = 1000$  rpm,  $T_{\text{hőmérséklet}} = 10$  ° C és  $R = 77$   $\Omega$ ). A cellapotenciál a Hopf-féle bifurkációs pontban jellemző feszültségértékétől kb. +5 mV-tal van eltolva ( $V = 201$  mV). Az oszcilláló áram átlagértékéből ( $\langle i \rangle = 4,293$  mA) megbecsülhetjük a Hopf-féle elektródpotenciált:

$$e_H = V - \langle i \rangle R = -130 \text{ mV} . \quad (58)$$

A 22. b) és c) ábrák mutatják a kémiai időskála meghatározását kis ellenállás ( $R = 17$   $\Omega$ ) alkalmazásával végzett kronoamperometriás kísérletben. A cellapotenciál értékét a  $t = 0$  időpontban  $V = -28,5$  mV-ról ugrásszerűen  $-54$  mV-ra változtattuk. Ekkor, az áram végső, állandósult értékét ( $i_f = 4,29$  mA) figyelembe véve, az elektródpotenciál értéke ( $e = -127$  mV) jó közelítéssel megfelel a Hopf-féle bifurkációs pontbeli értéknek ( $e_H = -130$  mV). Az exponenciális jellegű áramerősség-csökkenés féllogaritmikus ábrázolásával kapott egyenes (21. c) ábra) meredekségét ( $-0,85$  s<sup>-1</sup>) figyelembe véve kiszámítható a kémiai időskála értéke:

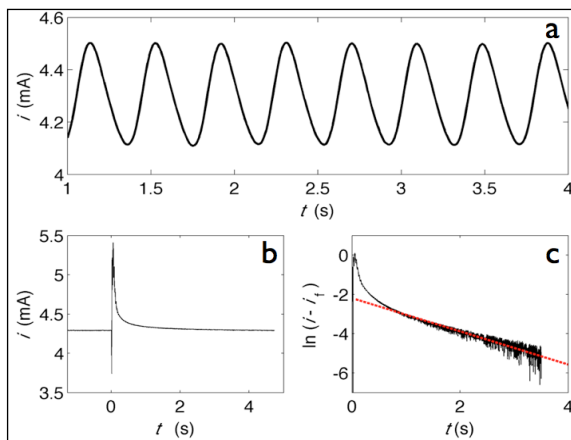
$$\tau_{chem} = -1 / \text{meredekség} = -1 / (-0,85 \text{ s}^{-1}) = 1,18 \text{ s} . \quad (59)$$

Impedancia spektroszkópiával meghatároztuk az elektród kettősréteg-kapacitását ( $C_d A = 30$   $\mu$ F), s ennek alapján  $R = 77$   $\Omega$  alkalmazásakor az elektromos időskála értéke  $\tau_{el} = C_d A R = 2,31$  ms. A (37) egyenlet alapján számítható frekvencia  $\omega_{elm} = 3,05$  Hz jó közelítéssel megfelel a kísérletesen meghatározott értéknek ( $\omega_{kísérlet} = 2,545$  Hz).

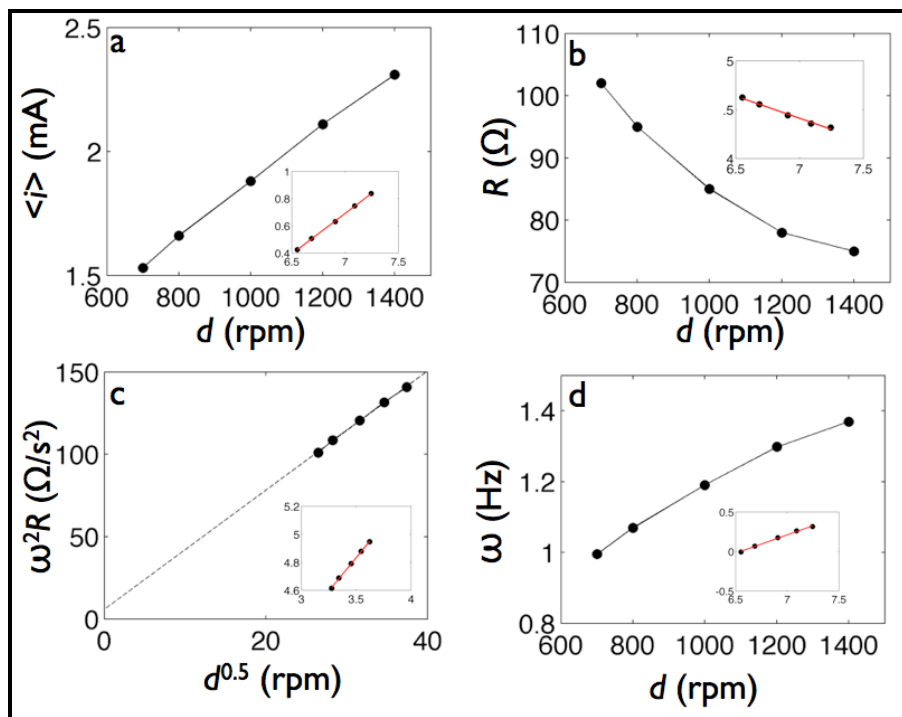
A modellszámításokhoz hasonlóan, a kísérletekre vonatkozóan is kiszámíthatjuk a kémiai és az elektromos időskálák arányát:

$$\tau_{el} / \tau_{chem} = 2,31 \times 10^{-3} \text{ s} / 1,18 \text{ s} = 1,96 \times 10^{-3} \quad (60)$$

Ez az eredmény egy nagyságrenddel kisebb, mint amit a szimulációkban kaptunk (0,0326).



**22. ábra Kísérletek:** **a)** Periodikus, szinuszos jellegű áramoscilláció ( $\omega = 2,545$  Hz) a Hopf-féle bifurkációs pont közelében ( $d = 1000$  rpm,  $T_{\text{hőmérséklet}} = 10^\circ \text{C}$ ,  $R = 77 \Omega$ , és  $V = 201$  mV). **b)** A kémiai időskála meghatározása kronoamperometriás kísérlettel, kis ellenállás ( $R = 17 \Omega$ ) alkalmazásával. A cellapotenciál értékét a  $t = 0$  időpontban  $V = -28,5$  mV-ról  $-54$  mV-ra változtattuk (így az elektródpotenciál értéke megfelel a Hopf-féle pontra jellemző értéknek,  $e_H = -130$  mV). Az áram állandósult értéke  $i_t = 4,29$  mA. **c)** Az exponenciális jellegű áramerősségcsökkenés féllogaritmikus ábrázolásával egyenest kapunk, melynek meredeksége  $-0,85 \text{ s}^{-1}$



**23. ábra Kísérletek:** A forgási sebesség hatása **a)** az átlagáramra, **b)** a kritikus ellenállásra és **c)** ill. **d)** az oszcilláció frekvenciájára a Hopf-féle bifurkációs pont közelében ( $e_H = -48 \text{ mV} \pm 0,5 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{hőmérséklet}} = 5^\circ \text{C}$ ). A belső kis ábrák a főábrákban szereplő adatok alapján készített ln-ln típusú ábrák. Az illesztett egyenesek (piros szakaszok) meredekségei: a) 0,59; b)  $-0,45$ ; c) 0,95; és d) 0,47.

A kísérletekben a forgó rézkorong-elektrod forgási sebességét 700–1400 rpm között változtattuk. A modellszámításokhoz hasonlóan az ellenállást ( $R$ ) és a cellapotenciált ( $V$ ) úgy választottuk meg minden egyes forgási sebességnél, hogy a Hopf-féle bifurkációs pontban jellemző elektródpotenciál értéke  $e_H = -48 \pm 0,5$  mV legyen. Meghatároztuk az oszcilláló áram átlagértékét  $\langle i \rangle$ , valamint az oszcilláció frekvenciáját. A 23. a) ábra szerint az átlagáram közel négyzetgyökösen függ a forgási sebességtől:

$$\langle i \rangle \propto d^{0,59} \quad (61)$$

A 23. b) ábra szerint pedig az oszcilláció kialakulásához szükséges ellenállás kritikus értéke megközelítőleg a várt négyzetgyökös összefüggés szerint (lásd (42) egyenlet) csökken a forgási sebesség növelésével:

$$R \propto d^{-0,45}, \quad (62)$$

A 23. c) ábra azt mutatja, hogy az  $\omega^2 r$  szorzat értéke a vártak megfelelően egyenes arányosság szerint változik  $d^{1/2}$  értékével, végül pedig a 23. d) ábra szerint a frekvencia forgási sebesség szerinti függése közelítőleg megfelel az elmélet alapján várt négyzetgyökös összefüggésnek:

$$\omega \propto d^{0,47}. \quad (63)$$

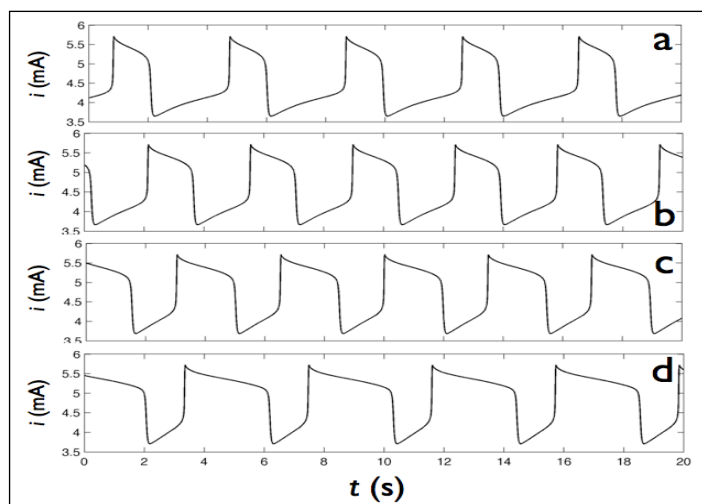
Kísérleti eredményeink tehát igazolták az elméleti megfontolások helyességét, mert azokkal összhangban azt tapasztaltuk, hogy a réz forgó-korongelektrod anódos oldódása során az áramoszcilláció frekvenciája a Hopf-féle bifurkációs pont közelében valóban négyzetgyökösen függ a forgási sebességtől.

#### 4.2.3.2. A forgási sebesség hatása a relaxációs oszcilláció hullámalakjára

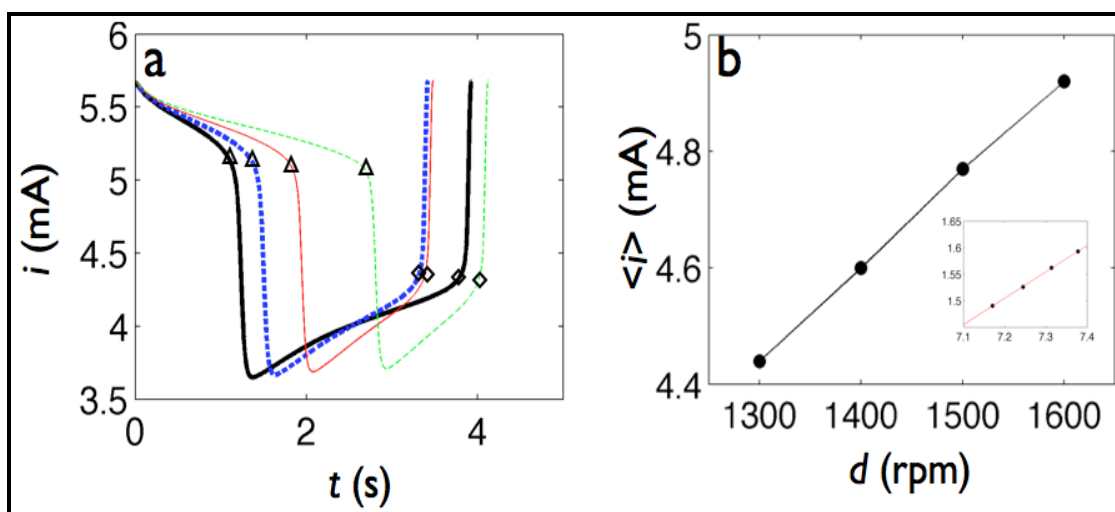
Ismert, hogy a réz anódos oldódása során nagy ellenállás és a *Hopf-féle bifurkációs ponttól nagyobb cellapotenciál* alkalmazásával ún. relaxációs típusú oszcillációk is kialakulnak. Ilyen áramoszcillációkat mutatnak a 24. a)–d) ábrák.

Ezekben a kísérletekben a forgási sebességet 1300 és 1600 rpm között változtattuk, mert az alkalmazott körülmények között oszcilláció csak ebben a tartományban alakul ki. Ismételten megemlítjük, hogy ezekben a kísérletekben állandó cellapotenciált alkalmaztunk.

Az oszcillációk hullámalakja, hasonlóan a modellszámítások során megfigyeltekhez, jól leírható az alacsony és magas áramú tartományokkal (amelyekben a változás lassú), és a tartományok közötti gyors ugrásokkal. A 25. a) ábra vizsgálatával pedig az is megállapíthatjuk, hogy a modellszámítások során tapasztaltakhoz hasonlóan a hullámforma jellegzetes pontjai a kísérletekben sem függenek a forgási sebességtől. Az átlagáram forgási sebesség szerinti növekedése (25. b) ábra) jól követi a Levich-egyenletet, mivel  $\langle i \rangle \propto d^{0.50}$ . Mindez azzal van kapcsolatban, hogy kis forgási sebességnél az áram az oszcillációs ciklus nagy részében alacsony értéken tartózkodik, míg nagy forgási sebességeknél inkább a nagyobb áramérték a jellemző a rövid időtartamú, ugrásszerű változások között (24. ábra).



**24. ábra** Kísérletek: Relaxációs típusú áramoszcillációk ( $R = 150 \Omega$ ,  $V = 0,200 \text{ V}$ ,  $T_{\text{hőmérséklet}} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) különböző forgási sebességeknél **a)**  $d = 1300 \text{ rpm}$ , **b)**  $d = 1400 \text{ rpm}$ , **c)**  $d = 1500 \text{ rpm}$ , **d)**  $d = 1600 \text{ rpm}$ .



**25. ábra** Kísérletek: A relaxációs oszcilláció jellegzetes tulajdonságainak változása a forgási sebesség növelésével. Az alkalmazott paraméter értékek ugyanazok, mint a 24. ábrában. **a)** Oszcillációs hullámformák különböző forgási sebességeknél. Fekete folytonos vonal:  $d = 1300$  rpm; kék pontozott vonal:  $d = 1400$  rpm; piros folytonos vonal:  $d = 1500$  rpm; zöld pontozott vonal  $d = 1600$  rpm. A háromszög és a rombusz a a felső és alsó átmeneti pontokat jelöli. **b)** Az átlagáram négyzetgyökös függése a forgási sebességtől. A belső ábrán látható, ln-ln típusú ábrázolással kapott egyenes meredeksége 0,50.

Ezen rész rövid összefoglalásában fontos ismételtén rámutatni, hogy munkánk során a forgó réz-korongelektrod és ortofoszforsav elektrolit elektrokémiai rendszer vizsgálatát két jól megkülönböztethető, jellegzetes dinamikát eredményező paramétertartományban végeztük: az egyszerű szinuszos jellegű oszcillációk és az ún. relaxációs típusú oszcillációk tartományában.

Modellszámításokkal és kísérletekkel is igazoltuk, hogy a szinuszos oszcillációt eredményező Hopf-féle bifurkáció tartományában a frekvencia és a forgási sebesség között négyzetgyökös összefüggés áll fenn, ahogyan azt az N–NDR-típusú oszcillációs rendszerek prototípus modelljének analitikus elemzésével megjósoltuk.

Modellszámításokkal és kísérletekkel kerestük az okát és találtuk meg a magyarázatát annak, hogy miként módosul a relaxációs oszcillációk hullámalakja a forgási sebesség változtatásával. Ebben a vizsgálatban nagyon eredményesnek bizonyult az ún. nullklína technika, melynek egy új, általunk kidolgozott alkalmazási lehetőségét fogjuk bemutatni és alkalmazni a következő alfejezetben.

### 4.3. Elektrokémiai modellek dinamikai viselkedésének azonosítása

#### 4.3.1. A nullklína és alkalmazásának lehetőségei

Az előző fejezetben láthattuk, hogy egy oszcilláló elektrokémiai rendszer dinamikája mennyire eredményesen jellemezhető az ún. nullklínák segítségével. Ezt sokszor megkönnyíti az, amit mi is tapasztaltunk, nevezetesen az, hogy egy kiválasztott szabályozó paraméter változtatásának hatására az egyik nullklína változatlan marad, miközben a másik nullklína megváltozik. Mivel a nullklína egy olyan speciális függvénykapcsolatot jelent egy dinamikai rendszer esszenciális változói között, amelyben az egyik változó értéke időben állandó, annak egyenletét gyakran levezethetjük a rendszert leíró differenciálegyenletekből. Ha azonban a nullklína egyenlete explicit formában nem adható meg (ami igen gyakori), akkor annak pontjait a dinamikai változók fázisterében az ún. *nullklínatechnika* segítségével lehet meghatározni.

Ebben a fejezetben a forgó rézkorongelektrod elektrokémiai oldódásának leírására korábban is sikerrel alkalmazott *kétváltozós modellt* használva azt mutatjuk majd be, hogy *milyen módszerekkel lehet a nullklínákat meghatározni*, és azok ismeretét miként tudjuk felhasználni *az elektrokémiai rendszer dinamikai viselkedésének* további jellemzésére. A nullklínák segíthetnek például a bifurkációs diagram oszcillációs, bistabil és gerjeszthetőségi tartományainak dinamikai jellemzésében. Az *oszcillációs viselkedés* esetében tanulmányozható a hullámforma (szinuszos vagy relaxációs) és annak változása, valamint a periódusidő paraméterfüggése. A *bistabilitás esetében* vizsgálható a két steady-state állapot egymáshoz viszonyított stabilitása, a *gerjeszthetőségi tartományban* pedig a gerjesztési küszöbértékről nyerhetünk információt. Mindezeket a megállapításokat a helyes szabályozási technika megválasztásával tudjuk elérni (Rico-Martinez, 2003; Sieber, 2008).

Távlati célunk, hogy a modellszámítással nyert tapasztalatokat a későbbiekben majd felhasználjuk a nullklínák meghatározására kísérleti rendszerekben is. A nullklínák

jelentősége abban is megmutatkozik, hogy segítségével egyszerű, de igen pontos modell készíthető a vizsgálandó dinamikai rendszerről. Például a nullklínatechnika alkalmazása olyan kinetikai adatokat is szolgáltat, mint a sebességi állandó, amely egy komplex mechanizmus elemi lépéséről adhat információt (Gorban, 2007).

Mivel az általunk vizsgált elektrokémiai rendszerek dinamikájának jellemzésére általában elegendő két ún. *esszenciális dinamikai változó*: az elektródpotenciál és az elektroaktív részecske koncentrációja az elektródhoz közeli Nernst-féle diffúziós rétegben, ezért a nullklínatechnika alapjait a dinamikai rendszerek általános kétváltozós modellje segítségével mutatjuk be, melyet a következő egyenletekkel definiálunk (Strogatz, 2000):

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = f(x, y, p), \quad (64)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y, q), \quad (65)$$

ahol  $x$  és  $y$  a dinamikai változók,  $t$  az idő,  $\varepsilon \ll 1$  pedig egy ún. időskála paraméter. A  $p$  és  $q$  olyan paraméterek, amelyek megszabják a nemlineáris  $f$  és  $g$  függvények alakját. Az  $x$ -nullklína azon  $(x, y)$  pontok halmaza, amelyekre igaz, hogy:

$$f(x, y, p) = 0, \quad (66)$$

míg az  $y$ -nullklína azon  $(x, y)$  pontok halmaza, amelyekre az igaz, hogy:

$$g(x, y, q) = 0, \quad (67)$$

Mivel  $\varepsilon \ll 1$ , a dinamikai változók egymáshoz viszonyított időskálája olyan, hogy  $x$  sokkal gyorsabban változik, mint  $y$  (azaz  $dx/dt \gg dy/dt$ ). Mindez azt jelenti, hogy ha a dinamikai változók fázisterében kiválasztunk egy tetszőleges  $(x_0, y_0)$  pontot jelentős távolságra mind a két nullklínától, akkor a rendszerben olyan folyamatok indulnak el, hogy a fázispont nagy sebességgel ( $dx/dt \gg 0$  vagy  $dx/dt \ll 0$ ) az  $x$ -nullklína felé fog haladni mindaddig, amíg azt el nem éri, majd pedig az  $x$ -nullklína mentén halad tovább abba az irányba, amelyet a másik dinamikai változóra vonatkozó sebesség előjele kijelöl ( $dy/dt > 0$  vagy  $dy/dt < 0$ ).

A nullklínák segítségével a dinamikai rendszer globális viselkedését is jellemezhetjük. Például, az  $x$ - és  $y$ -nullklínák metszéspontja egy steady-state pontot (ss) definiál, melyben érvényes a következő:

$$f(x_{ss}, y_{ss}, p) = 0, \quad (68)$$

$$g(x_{ss}, y_{ss}, q) = 0. \quad (69)$$

A  $p$  és  $q$  paraméterek értékétől függően a nullklínák több pontban is metszhetik egymást, ami bi- illetve multistabilitást eredményezhet. A steady-state pontok stabilitásának elvesztése (pl. Hopf-féle bifurkációval) pedig az oszcillációs viselkedés megjelenéséhez vezethet.

#### 4.3.2. Szabályozási módszerek a nullklínák meghatározására

A nullklínatechnika lényege, hogy az  $f$  és a  $g$  függvény előzetes ismerete nélkül, különböző kontrolleljárással segítségével határozzuk meg a nullklínákat (pontosabban azok diszkrét pontjait) a dinamikai változók fázisterében. Ezen technika alapján az adaptív, a proporcionális és az ún. proporcionális-differenciális (PD) szabályozási eljárásokat tekintettük (Pyragas, 2002; Pyragas 2004). Az *adaptív* eljárás a legegyszerűbb, de egyben a legkisebb hatású. Alkalmazásakor a szabályozandó dinamikai rendszert tulajdonképpen kibővítjük egy, a szabályozást vezérlő differenciálegyenlettel. A *proporcionális* eljárás erőteljesebb hatású, mint az adaptív kontroll. Alkalmazásakor a szabályozáshoz használt paraméter értékét a szabályozni kívánt dinamikai változó aktuális és célértéke közötti különbséggel arányosan változtatjuk (targeting). A legerősebb szabályozási eljárás a *proporcionális-differenciális* (PD) kombinált visszacsatolás (Li, 2006). Ezt a kontrollt akkor alkalmazzuk, amikor a proporcionális eljárás önmagában sikertelen, és a paraméter perturbációjának kiszámításakor azt is figyelembe vesszük, hogy mennyi a szabályozni kívánt dinamikai változó adott pillanatbeli változásának sebessége.

Az említett eljárásokban alkalmazott egyenletek és formulák pl. egy kiválasztott nullklína pontjainak meghatározására vonatkozóan a következők. Ha például a célunk

az  $x$ -nullklína pontjainak meghatározása a  $p$  paraméter adott értékénél ( $p = p_0$ ), akkor az alkalmazandó algoritmus a következő: válasszunk ki az  $y$  és  $x$  dinamikai változók fázisterében egy  $(x, y^*)$  pontot. Tételezzük fel, hogy egy megfelelő szabályozási eljárással (melynek módszerét hamarosan tárgyaljuk) az  $y$  változó értékét az  $y^*$  állandó értéken tudjuk tartani. Ebben az esetben a rendszer dinamikáját a (64) egyenlet alapján egyetlen differenciálegyenlet írja le:

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = f(x, y^*, p), \quad (70)$$

Az  $x$ -nullklína  $y^*$ -hoz rendelhető pontja a (70) egyenlet steady-state megoldása lesz, melynek kiszámításához az *adaptív eljárás* szerint a (71) és (72) egyenletekkel bővítjük a rendszert:

$$\delta p = L(w - x), \quad (71)$$

$$\frac{dw}{dt} = \lambda(w - x), \quad (72)$$

ahol  $\delta p = p - p_0$  az adott időpontban alkalmazott paraméterperturbáció,  $w$  egy külső kontroll változó,  $L$  a szabályozási állandó,  $\lambda$  pedig egy olyan kontroll paraméter, amely meghatározza azt az időskálát (sebességet), amellyel a  $w$  értéke követi az  $x$  változó értékét. A nullklína vizsgált szakaszának dinamikai tulajdonságaitól függően az adaptív szabályozás lehet stabilis ( $\lambda < 0$ ) vagy instabilis ( $\lambda > 0$ ). Újabb  $y^*$  értékkel megismételve az eljárást, az  $x$ -nullklína újabb pontját tudjuk kiszámolni.

Az eljárás sikere attól függ, hogy az  $y$  dinamikai változó értékét, amely a vizsgált rendszerben a (65) egyenlet szerint változna, hogyan tudjuk mégis az előzetesen kiválasztott  $y^*$  értéken tartani. Ez egy jól ismert szabályozási feladat, amelynek megvalósítására a PD-eljárást tudjuk alkalmazni. A vizsgált példánkban ez azt jelenti, hogy a  $q$  paraméter értékét a következő egyenlet szerint perturbáljuk  $\delta q = q - q_0$  értékkel:

$$\delta q = \alpha(y - y^*) + \beta \frac{dy}{dt}, \quad (73)$$

ahol  $\alpha$  és  $\beta$  kontroll paraméterek, melyek értékét legtöbbször ismételt próbálgatással (trial-and-error) határozhatjuk meg.

Az  $y$ -nullklína pontjait az előbbi algoritmus egyszerű „tükrözésével” tudjuk kiszámítani. PD-szabályozást alkalmazunk az  $x$  állandó értéken ( $x^*$ ) tartására a  $p$  paraméter perturbálásával, és adaptív eljárást használunk a  $q$  paraméter perturbálásával a nullklína  $y$  pontjának, azaz a (74) egyenlet steady-state megoldásának kiszámítására.

$$\frac{dy}{dt} = g(x^*, y, q). \quad (74)$$

Újabb  $x^*$  értékkel megismételve az eljárást, az  $y$ -nullklína újabb pontját tudjuk kiszámolni.

Az  $f$  és  $g$  függvények ismeretében *analitikusan* kiszámítható nullklínákat ill. a szabályozási módszerekkel *numerikusan* meghatározott,  $x$  és  $y$  értékekkel definiált pontokat a dinamikai rendszer változóinak fázissterében ábrázolhatjuk. Az  $y$  vs.  $x$  koordinátarendszerben az analitikus megoldást általában folytonos vonallal ábrázoljuk, s ha a szabályozási eljárás sikeres, akkor a numerikusan meghatározott diszkrét pontoknak jó közelítéssel ezekre a görbékre kell esniük.

### 4.3.3. A nullklínatechnika alkalmazása a Koper–Gaspard-modellre

A nullklínatechnikát a fémek anódos oldódására vonatkozó, a 2.6. alfejezetben részletesen bemutatott és elemzett, és a (4)–(8) egyenletekkel definiált háromváltozós, dimenziómentes Koper–Gaspard-modell (*Koper, 1992*) egyszerűsített változatának dinamikai jellemzésére alkalmaztuk. Ehhez a redukált, és csak két dinamikai változót tartalmazó modellhez úgy jutottunk el, hogy az eredeti modell harmadik változójának értékét állandónak és egységnyinek ( $w = 1$ ) vettük. Ugyancsak egységnyinek tekintettük a kettősréteg kapacitását ( $C_d$ ) és az elektród felületét ( $A$ ) is. Így végül a nullklínatechnikával vizsgált modellt a (75)–(78) egyenletekkel definiáltuk<sup>2</sup>:

---

<sup>2</sup> A témakörrel kapcsolatban megjelent közleményünkben (*M. J. Hankins, 2013*) a (76) egyenletnek megfelelő (2) egyenlet jobb oldalán a második tagban a 2-es szorzó helyett, hibásan, 4/3 szerepel. Az  $u$ -

$$\frac{de}{dt} = \frac{V-e}{R} - 120k(e)u, \quad (75)$$

$$\frac{du}{dt} = -1,25d^{1/2}k(e)u + 2d(1-u), \quad (76)$$

$$k(e) = 2,5\theta^2 + 0,01\exp[0,5(e-30)], \quad (77)$$

$$\theta = \begin{cases} 1 & \text{ha } e \leq 35, \\ \exp[-0,5(e-35)^2] & \text{ha } e > 35, \end{cases} \quad (78)$$

ahol a jelölések fizikai tartalma megegyezik a korábbiakkal. A  $V$ ,  $R$  és  $d$  paraméterek alkalmas megválasztásával a modell különböző dinamikai viselkedést, áramoszillációt, bistabilitást és gerjeszthetőséget eredményezhet.

A két dinamikai változó, amelyekre alkalmazni kívántuk a nullklínatechnikát az  $e$  (az elektródpotenciál) és az  $u$  (az elektroaktív részecske koncentrációja a Nernst-féle diffúziós rétegben). A nullklínák pontjait *analitikusan* és *numerikusan* is meghatároztuk.

Az analitikus megoldás azt jelenti, hogy az  $u$  vs.  $e$  fázistérben az  $e$ -nullklínát a (75) egyenlet alapján a (79) egyenlettel:

$$u = \frac{V-e}{120Rk(e)}, \quad (79)$$

az  $u$ -nullklínát pedig a (76) egyenlet alapján a (80) egyenlettel számoljuk, majd ábrázoljuk:

$$u = \frac{2}{2 + \frac{1,25}{\sqrt{d}}k(e)} \quad (80)$$

A numerikus megoldás a nullklínák diszkrét pontjainak meghatározását jelenti a korábban ismertetett, megfelelő szabályozási algoritmusok alkalmazásával.

Az  $e$ -nullklína pontjainak meghatározására a (75)–(78) egyenletek alapján végzett numerikus integrálás során a  $V$  cellapotenciált az adaptív szabályozásnak megfelelően a

---

nullklína egyenlete a közleményben helyesen, a (76) egyenletnek megfelelően van megadva, és annak megfelelően lett számolva.

következő egyenletek szerint perturbáljuk:

$$V = V_0 + L(b - e), \quad (81)$$

$$\frac{db}{dt} = \lambda(b - e), \quad (82)$$

ahol  $V_0$  a cellapotenciál azon rögzített értéke, amelynél a nullklína pontjait számolni kívánjuk,  $L$  az adaptív eljárás szabályozási együtthatója,  $b$  egy külső dinamikai változó<sup>3</sup>,  $\lambda$  pedig egy olyan kontroll paraméter, amely meghatározza azt az időskálát (sebességet), amellyel a  $b$  értéke „követni” fogja az  $e$  értékét. Amennyiben a szabályozás sikeres, akkor  $b \equiv e$ , további perturbáció nem történik (a cellapotenciál állandó és azonos a kívánt  $V_0$  értékkel). Ekkor az  $e$  állandósult értéke megadja a nullklína egyik pontjának egyik koordinátáját az  $u$  vs.  $e$  koordinátarendszerben. A másik koordináta értékét az  $u$  változóra egyidejűleg alkalmazott PD-eljárással tudjuk megtartani egy kívánt  $u_0$  értéken vagy stabilizálni egy, a rendszer dinamikája által megszabott  $u$  értéken. Az  $u$  értékének szabályozására a forgási sebesség ( $d$ ) a legalkalmasabb paraméter, melyet a (73) általános egyenlet alapján a következőképpen változtatunk:

$$d = d_0 + \alpha(u - u_0) + \beta \frac{du}{dt}, \quad (83)$$

ahol  $d_0$  a forgási sebesség azon rögzített értéke, amelynél a nullklína pontjait számolni kívánjuk, az  $\alpha$  és a  $\beta$  a proporcionális és a differenciális szabályozási eljárás együtthatói. Amennyiben a szabályozás sikeres, akkor  $d$  értéke, s ezzel együtt az  $u$  értéke is állandósul. A PD-eljárás ismert sajátága, hogy gyakran jelentős lehet az eltérés a várt ( $u_0$ ) és az állandósult érték között, ami a mi esetünkben is sokszor bekövetkezett. Ez azonban nem okoz gondot, mert az  $u$  állandósult értéke így is megadja az  $e$ -nullklína adott  $e$  értékhez tartozó pontjának másik koordinátáját az  $u$  vs.  $e$  koordinátarendszerben.

---

<sup>3</sup> A témakörrel kapcsolatban megjelent közleményünkben (M. J. Hankins, 2013) a (81) és (82) egyenleteknek megfelelő (9) egyenletben a külső dinamikai változó jele nem  $b$ , hanem  $w$ . Mivel  $w$  a jele a Koper–Gaspard-modell egyik dinamikai változójának is, ezért alkalmazunk  $w$  helyett  $b$ -t a (71)–(72) általános szabályozási formulákban.

Az  $u$ -nullklína pontjainak meghatározására a (75)–(78) egyenletek alapján végzett numerikus integrálás során a forgási sebességet az adaptív szabályozásnak megfelelően a következő egyenletek szerint perturbáljuk:

$$d = d_0 + L(b - u), \quad (84)$$

$$\frac{db}{dt} = \lambda(b - u), \quad (85)$$

ahol  $d_0$  a forgási sebesség azon rögzített értéke, amelynél a nullklína pontjait számolni kívánjuk,  $L$  az adaptív eljárás szabályozási együtthatója,  $b$  egy külső dinamikai változó<sup>4</sup>,  $\lambda$  pedig egy olyan kontroll paraméter, amely meghatározza azt az időskálát (sebességet), amellyel a  $b$  értéke „követni” fogja az  $u$  értékét. Amennyiben a szabályozás sikeres, akkor  $b \equiv u$ , további perturbáció nem történik (a forgási sebesség állandó és azonos a kívánt  $d_0$  értékkel). Ekkor az  $u$  állandósult értéke megadja a nullklína egyik pontjának egyik koordinátáját az  $u$  vs.  $e$  koordinátarendszerben.

A másik koordináta értékét az  $e$  változóra egyidejűleg alkalmazott PD-eljárással tudjuk megtartani egy kívánt  $e_0$  értéken vagy stabilizálni egy, a rendszer dinamikája által megszabott  $e$  értéken. Az  $e$  értékének szabályozására a cellapotenciál ( $V$ ) a legalkalmasabb paraméter, melyet a (73) általános egyenlet alapján a következőképpen változtatunk:

$$V = V_0 + \alpha(e - e_0) + \beta \frac{de}{dt}, \quad (86)$$

ahol  $V_0$  a cellapotenciál azon rögzített értéke, amelynél a nullklína pontjait számolni kívánjuk, az  $\alpha$  és a  $\beta$  a proporcionális és a differenciális szabályozási eljárás együtthatói. Amennyiben a szabályozás sikeres, akkor  $V$  értéke, s ezzel együtt az  $e$  értéke is állandósul, s ez megadja az  $u$ -nullklína adott  $u$  értékhez tartozó pontjának másik koordinátáját az  $u$  vs.  $e$  koordináta-rendszerben.

---

<sup>4</sup> A témakörrel kapcsolatban megjelent közleményünkben (M. J. Hankins, 2013) a (84) és (85) egyenleteknek megfelelő (9) egyenletben a külső dinamikai változó jele nem  $b$ , hanem  $w$ . Mivel  $w$  a jele a Koper–Gaspard-modell egyik dinamikai változójának is, ezért alkalmazunk  $w$  helyett  $b$ -t a (71)–(72) általános szabályozási formulákban.

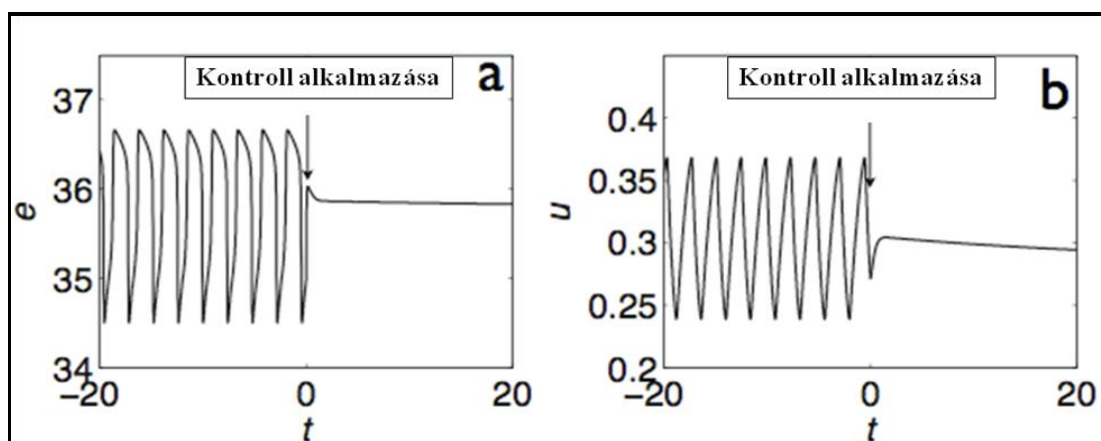
A (79) és (80) egyenletekkel definiált nullklínák kiszámításához (analitikus megoldás) Matlabot használtunk. A nullklínák pontjainak a szabályozási eljárások alkalmas kombinálásával történő kiszámításához (nullklínatechnika), a feladatnak megfelelően felírt differenciálegyenlet-rendszerek integrálásához, az *XPP*-programcsomagot (Bard, G. E.: *XPP 7.0 programcsomag 2012*) használtuk negyedrendű Runge–Kutta- módszer alkalmazásával.

#### 4.3.4. A nullklínák meghatározása az oszcilláció tartományában

A nullklínatechnikát elsőként az oszcillációs dinamika jellemzésére alkalmaztuk. Az elektrokémiai fémoldódás (75)–(78) egyenletekkel definiált, kétváltozós modellje a 26. ábrában alkalmazott paraméterekkel egyszerű, közel szinuszos jellegű oszcillációt eredményez.

Ahogy azt a 26. a) és b) ábrák mutatják, az  $e$  és  $u$  dinamikai változók oszcillációjának megszüntetésére hatékonyan alkalmazható az adaptív- és a PD-kontrolleljárások kombinációja. Ebben az esetben az  $e$  szabályozására a (81) egyenlet szerinti stabil adaptív kontrollt ( $\lambda = -0,1$ ), az  $u$  kontrolljára pedig a (82) egyenlet szerinti PD-módszert használtunk. A számításaink azt igazolták, hogy ebben a paramétertartományban elegendő csak a proporcionális részt alkalmazni ( $\beta = 0$ ). Az algoritmusok bekapcsolását ( $t = 0$ ) követően az oszcilláció megszűnik, és egy steady-state állapot alakul ki. Megfigyelhetjük, hogy az  $u$  állandósult értéke ( $u = 0,2831$ ) ebben az esetben is kisebb, mint a várt célérték ( $u_0 = 0,5$ ).

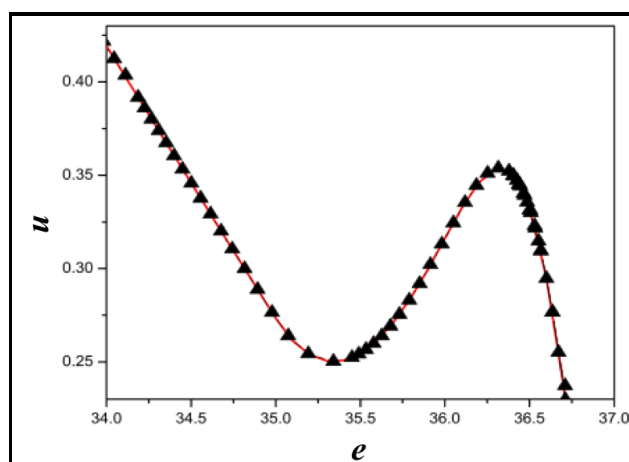
Ettől függetlenül az állandósult  $e$  és  $u$  értékek egyértelműen megadják az  $e$ -nullklína egyik pontjának koordinátáit az  $u$  vs.  $e$  fázistérben.



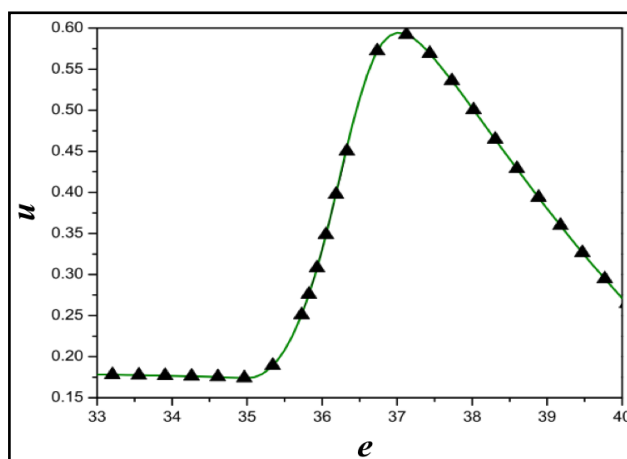
**26. ábra** Modellszámítás. Az oszcilláció megszüntetése a megfelelő kontrolleljárások kombinált alkalmazásával a (75)-(78) egyenletekkel definiált, kétváltozós modellben ( $V_0 = 36,9778$ ,  $R = 0,023$  és  $d_0 = 0,11913$ ). Az  $e$  változóra a (81)-(82) egyenletek szerint adaptív kontrollt ( $L = 1$  és  $\lambda = -0,1$ ), az  $u$  változóra pedig a (83) egyenlet szerint PD-kontrollt ( $\alpha = -0,1$  és  $\beta = 0$ ) alkalmaztunk. Az a) és b) ábrák az  $e$  ill.  $u$  értékek idősorát mutatják a kontrolleljárások egyidejű bekapcsolása ( $t = 0$ ) előtt és után.

Ugyanezt az eljárást alkalmazva, de különböző  $u_0$  célértékeket választva, meghatároztuk az  $e$ -nullklína pontjait ( $\blacktriangle$ ), amelyek a 27. ábra szerint jól illeszkednek a (79) egyenlet szerinti analitikus megoldást mutató, piros színű vonallal jelzett görbére. A 28. ábra azt mutatja, hogy különböző  $e_0$  várt értékeket használva sikerült az  $u$ -nullklína pontjait is meghatározni az adaptív- és PD-kontroll eljárások megfelelő kombinációjával. Ebben az esetben azonban a PD-kontrollt definiáló (86) egyenlet mindkét szabályozó tagját alkalmazni kellett ( $\alpha = -0,15$  és  $\beta = -0,36$ ). A numerikusan meghatározott pontok ( $\blacktriangle$ ) a 28. ábrában is jól illeszkednek a (80) egyenlet szerinti analitikus megoldást mutató, zöld színű vonallal jelzett görbére.

A 27. és 28. ábrák egyértelműen igazolják azt a várakozásunkat, hogy megfelelő kontroll eljárásokkal a nullklínák meghatározhatók a dinamikai rendszert leíró differenciálegyenletek, függvények ismerete nélkül, s ez reményt adhat a későbbi kísérleti próbálkozások sikerére is.



**27. ábra** Modellszámítás. A 26. ábrában megadott paraméter értékekkel oszcillációt mutató rendszer  $e$ -nullklínája az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. A piros színű vonallal jelzett görbe a (79) egyenlet szerinti analitikus megoldást mutatja, melyekre jól illeszkednek a numerikus módszerrel meghatározott pontok ( $\blacktriangle$ ). Az  $e$  változóra a (81)-(82) egyenletek szerint adaptív kontrollt használtunk ( $L = 1$  és  $\lambda = -0,1$ ), egyidejűleg az  $u$  változóra pedig a (83) egyenlet szerint PD-kontrollt alkalmaztunk ( $\alpha = -0,1$  és  $\beta = 0$ ) az  $u_0$  értékét 15 és  $-0,85$  között változtatva.



**28. ábra** Modellszámítás. A 26. ábrában megadott paraméter értékekkel oszcillációt mutató rendszer  $u$ -nullklínája az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. A zöld színű vonallal jelzett görbe a (80) egyenlet szerinti analitikus megoldást mutatja, melyekre jól illeszkednek a numerikus módszerrel meghatározott pontok ( $\blacktriangle$ ). Az  $u$  változóra a (84)-(85) egyenletek szerint adaptív kontrollt használtunk ( $L = 1$  és  $\lambda = -0,1$ ), egyidejűleg az  $e$  változóra pedig a (86) egyenlet szerint PD-kontrollt alkalmaztunk ( $\alpha = -0,15$  és  $\beta = -0,36$ ) az  $e_0$  értékét 0,5 és 80 között változtatva.

Az adaptív- és PD-eljárások sikeres alkalmazásának feltétele a különböző szabályozási állandók előjelének és értékének megfelelő megválasztása. Elmondható, hogy erre vonatkozóan nincsenek általános szabályok, és az eredményesen alkalmazható értékeket

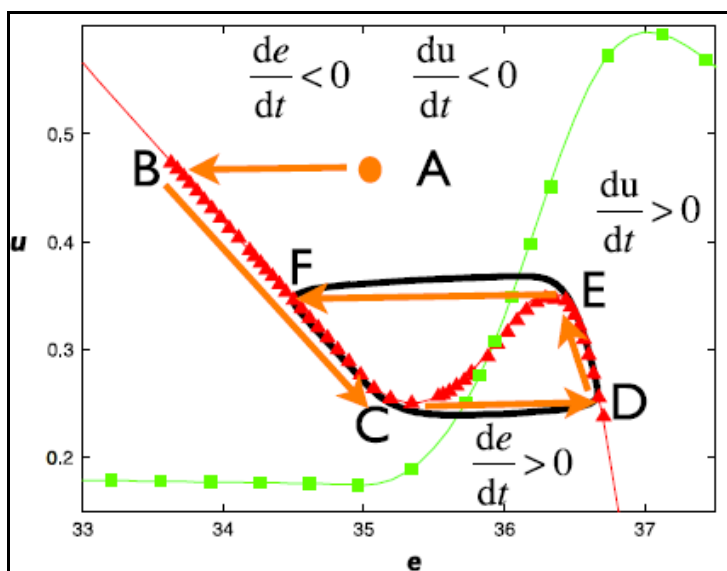
legtöbbször ismételt próbálgatással (trial-and-error) tudjuk meghatározni. Vannak azonban esetek, amikor irányt mutat a rendszer dinamikájának ismerete. Például, egy szabályozni kívánt steady-state, nullklínaszakasz vagy határciklus stabilitása ill. instabilitása megszabja, hogy stabil ( $\lambda < 0$ ) vagy instabil ( $\lambda > 0$ ) adaptív kontrollt érdemes alkalmazni (Li Ru-Sheng, 1992). Esetünkben a stabil adaptív kontroll használata volt sikeres ( $\lambda = -0,1$ ). A nullklína paraméterfüggése alapján is megbecsülhetjük egy-egy szabályozási paraméter alkalmazandó előjelét. Például, a (80) egyenlet szerint, ha a forgási sebességet ( $d$ ) növeljük, akkor az  $u$ -nullklína az  $u$  nagyobb értékei felé tolódik el. Következésképpen, a (83) egyenlet szerint az  $\alpha > 0$  esetben  $d$  értéke tovább nőne, s így az  $u$  értéke a végtelenségig növekedhetne. Ahhoz tehát, hogy stabil értéket érjünk el, esetünkben az  $\alpha < 0$  feltételnek kell eleget tenni. Ilyenkor már kis negatív érték is elegendő (számításainkban az  $\alpha = -0,1$  értéket választottuk).

Ha sikerül meghatározni egy rendszer nullklínáit, akkor számos dinamikai tulajdonság megjósolható illetve elemezhető. A 27. és 28. ábrán bemutatott nullklínákat együtt ábrázolva (29. ábra) megkapjuk például az  $e$ - és az  $u$ -nullklínák metszéspontját, amely egy instabil steady-state.

A rendszer dinamikájának elemzésében nagy segítség, hogy a nullklínák ismeretében ki tudjuk jelölni a fázistér azon tartományait, amelyben egy vizsgált dinamikai változó értéke időben növekedni vagy csökkenni fog, ahogy azt a 29. ábrán is megtettük. Ennek alapján a fémoldódás kétváltozós modelljének oszcillációs dinamikájáról a következőket állapítottuk meg.

Válasszuk kezdőpontnak az A-val jelölt narancssárga színű fázispontot, és kövessük mozgását az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. Ebben a tartományban  $de/dt < 0$  és a  $du/dt < 0$ , s mivel  $e$  értéke sokkal gyorsabban változik, mint  $u$  értéke ( $|de/dt| \gg |du/dt|$ ), a fázispont nagy sebességgel az  $e$ -nullklína felé fog haladni mindaddig, amíg azt el nem éri (B pont). Ezt követően a fázispont az  $e$ -nullklína mentén ( $de/dt \approx 0$ ) halad tovább abba az irányba (a C pont felé), amelyet az  $u$  dinamikai változóra vonatkozó sebesség előjele ( $du/dt < 0$ ) jelöl ki. Mivel a C pont az  $e$ -nullklína lokális minimuma, az  $u$

további csökkenésével a fázispont (az  $e$ -nullklínát elhagyva) olyan tartományba kerül, ahol  $de/dt > 0$ .



**29. ábra** Modellszámítás. A nullklínák analízise az  $u$  vs.  $e$  fázistérben az oszcilláció tartományában (a paraméterek ugyanazok, mint a 26. ábrában). A piros színű, vékony vonallal jelzett görbe az  $e$ -nullklínát, a zöld színű, vékony vonallal jelölt görbe pedig az  $u$ -nullklínát mutatja a (79) és (80) egyenletek alapján számítva. A piros háromszögek az  $e$ -nullklína, a zöld négyzetek pedig az  $u$ -nullklína numerikusan (a 28. és 29. ábrákban leírt kontroll eljárásokkal) meghatározott pontjait jelölik. A fekete színű vastag vonallal rajzolt görbe a (75)–(78) egyenletekkel definiált kétváltozós modell numerikus integrálásával számított oszcillációnak megfelelő határciklus. A narancssárga nyilak a fázistér egy kiválasztott pontjának mozgását mutatják a fázistér A és F pontjai között.

Az  $e$  értéke gyorsan változik, s így a fázispont, keresztezve a  $u$ -nullklínát, gyorsan átugrik az  $e$ -nullklína D-pontjára, majd tovább halad az  $e$ -nullklína mentén az E pont irányába (ebben a tartományban  $du/dt > 0$ ). Az E pont az  $e$ -nullklína lokális maximuma, amelynek elhagyását követően  $de/dt < 0$ , s így az  $u$ -nullklína újabb keresztezésével ismét egy gyors ugrás következik, de ezúttal az F pontba. A fázispont ezt követően ciklikusan áthaladva a C–D–E–F pontokon kijelöli a fázistérben az oszcilláció zárt trajektóriáját, azaz a határciklust. Az elemzés helyességét igazolja a (75)–(78) egyenletekkel definiált kétváltozós modell numerikus integrálásával számított határciklus (fekete színű vastag vonal) jó illeszkedése az analitikusan ill. numerikusan meghatározott nullklínákhoz.

A nullklínák ismerete nagyon eredményesnek bizonyult a fázistérbeli trajektóriák kvalitatív leírására, de semmit nem tudunk mondani arról, hogy a fázispont milyen sebességgel halad a trajektóriákon. A következőkben egy olyan közelítő módszert mutatunk be a trajektóriák rekonstrukciójára, amellyel lehetséges egy egyszerű dinamikai modell megalkotása a nullklínákra alapozott analízis alapján is.

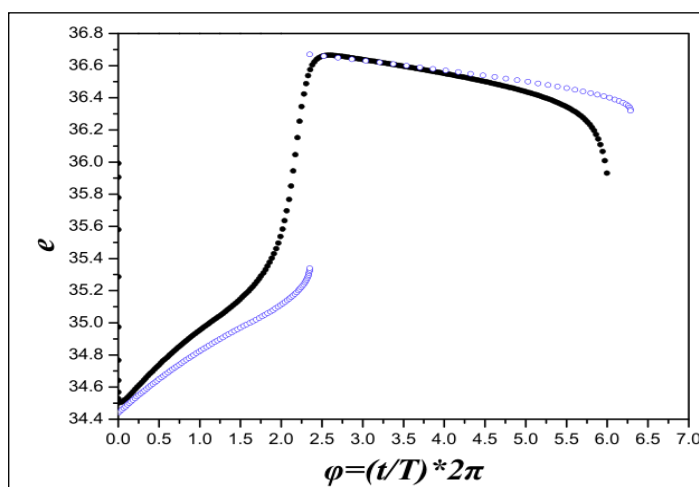
Az előzőekben is megfigyelhettük, hogy amikor a fázispont távol van a gyors dinamikai változó nullklínájától, akkor az nagyon gyorsan az  $e$ -nullklínára kerül. Amikor ezt követően a fázispont az  $e$ -nullklína mentén halad, akkor az  $u$  értékének időbeli változását egy egyszerű elsőrendű kinetikai egyenlet feltételezésével számíthatjuk:

$$\frac{du}{dt} = K(u - u_{nc}(e)), \quad (87)$$

ahol  $u_{nc}(e)$  a gyors változó adott  $e$  értékéhez tartozó  $u$  érték az  $e$ -nullklínán,  $K$  pedig egy arányossági tényező. Nyilvánvaló, hogy ez csak közelítés, és a pontosabb leíráshoz magasabb rendű kinetikai tagokra is szükség lenne. Mindazonáltal, az  $u$  időbeli változása az  $e$ -nullklína F–C illetve D–E szakaszain jó közelítéssel (29. ábra) leírható a (87) egyenlettel  $K_{FC} = -1,335$  és  $K_{DE} = -0,421$  értékeket alkalmazva. Ennek alapján, ha az  $e$ -nullklínán kiválasztunk egy  $(e, u)$  koordinátákkal definiált fázispontot, akkor az  $e$ -nullklína  $(u + \Delta u)$  koordinátájú új pontjának eléréséhez szükséges  $\Delta t$  időtartam a (88) egyenlet alapján becsülhető meg:

$$\Delta t = \frac{\Delta u}{K(u - u_{nc}(e))}. \quad (88)$$

Az egyszerű elsőrendű közelítés alapján lehetségessé válik a trajektóriák kvalitatív jóslása is. A 30. ábra például a korábban is vizsgált (26. ábra) oszcilláló rendszer állandósult ciklusának hullámformáját mutatja az  $e$  értékének változásaként az oszcilláció fázisának  $(\varphi)$  függvényében. A tömör fekete körök a numerikus integrálással kapott értékeket, az üres kék körök pedig a (88) egyenlettel számított értékeket mutatják. A nullklína alapú közelítéssel számolt periódusidő  $T_{nc} = 1,76$ , ami elég jó közelítése a numerikus integrálással számítható periódusidőnek ( $T = 2,40$ ).



**30. ábra** A 26. ábrában vizsgált oszcilláló rendszer állandósult ciklusának hullámformája: az  $e$  értékének változása az oszcilláció fázisának ( $\varphi$ ) függvényében. A tömör fekete körök a numerikus integrálással kapott értékeket, az üres kék körök pedig a (88) egyenlettel számított értékeket mutatják (a határciklus F–C pontjai között  $K_{FC} = -1,335$ , míg a D–E pontok között  $K_{DE} = -0,421$ ).

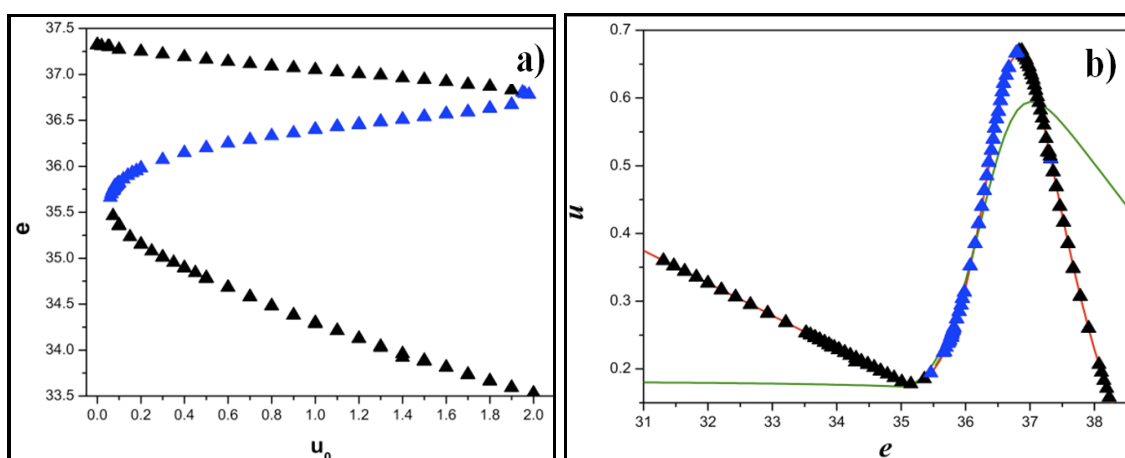
A nullklínatechnika alkalmazásával tehát nem csak megjósolni tudjuk az oszcillációs viselkedést a paraméterek adott értéke esetén, hanem becslést is tudunk adni a hullámforma alakjára és az oszcilláció periódusidejére.

#### 4.3.5. A nullklínák meghatározása a bistabilitás tartományában

Ebben a fejezetben azt mutatjuk be, hogy a kontroll módszerek sikerrel alkalmazhatók a nullklínák meghatározására a bifurkációs diagram bistabilis tartományában is, és ennek alapján közelítő dinamikai modellt is tudunk alkotni a fázispont mozgásának kvantitatív jellemzésére. Mivel ebben a paramétertartományban két stabil és egy instabil steady-state található a fázistérben, a nullklínák meghatározására alkalmasan megválasztott stabil és instabil kontroll eljárások alkalmazása is szükséges lehet, ami összetettebbé és nehezebbé teszi a feladatot.

Az  $e$ -nullklína meghatározásával kapcsolatos eredményeket a 31. a) és b) ábrák mutatják. Ha az  $e$  változóra *stabil adaptív kontrollt* és ezzel egyidejűleg az  $u$  változóra pedig egyszerű *proporcionális* kontrollt alkalmazunk (az eljárások pontos részletei az ábraszövegben található), akkor ugyanazon  $u_0$  értékekhez két diszkrét pontot is

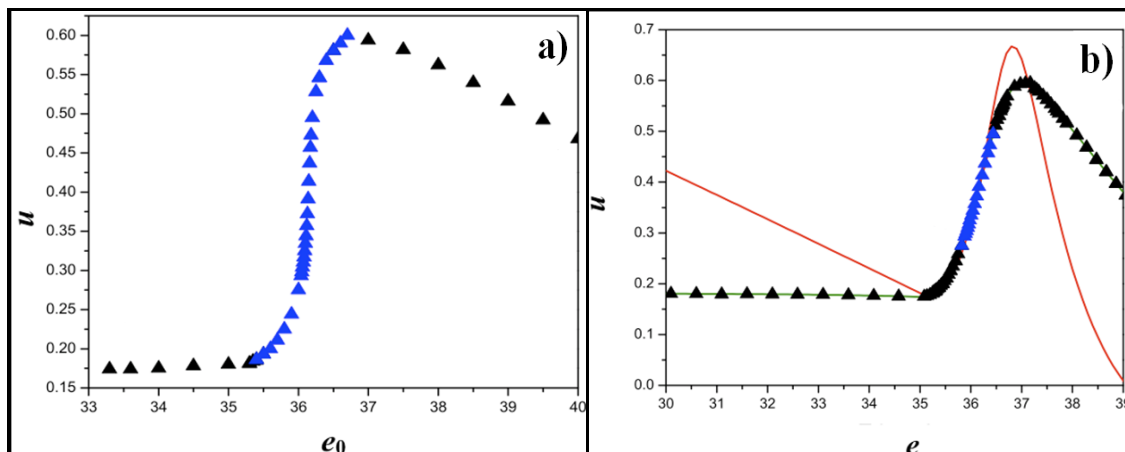
kaphatunk (fekete háromszögek a 31. a) ábrában). Ha ugyanebben a tartományban az  $e$  változóra *instabil adaptív kontrollt* alkalmazunk, akkor a 31. b) ábrán látható nullklína középső szakaszán lévő, kék háromszöggel jelzett pontokat is stabilizálni tudjuk, s ezzel megkapjuk a bistabilitásra jellemző fordított S-alakú bifurkációs diagramot is (31. a) ábra). A 31. b) ábra igazolja, hogy a nullklínatechnika alkalmazásával numerikusan meghatározott pontok ebben az esetben is jól illeszkednek az analititikus módszerrel, a (79) egyenlettel számított  $e$ -nullklínára (piros folytonos vonallal rajzolt görbe).



**31. ábra** Modellszámítás: Az  $e$ -nullklína meghatározása a (75)-(78) egyenletekkel definiált, kétváltozós modell vizsgálatával a bistabilitás tartományában ( $V_0 = 36,0696$ ,  $R = 0,0713$  és  $d_0 = 0,11913$ ). **a)** Az  $e$  állandósult értékeinek kiszámítására a (81)-(82) egyenletek szerint adaptív kontrollt használtunk ( $L = 5$ ) úgy, hogy a nullklína stabil szakaszaiban  $\lambda = -1$  (stabil kontroll, fekete háromszögek), a középső instabil szakaszban pedig  $\lambda = 1$  volt (instabil kontroll, kék háromszögek). Az  $u$  változó szabályozására a (83) egyenlet szerint csak a proporcionális kontrollt kellett alkalmazni ( $\alpha = -0,1$  és  $\beta = 0$ ) az  $u_0$  értékét 0–2 között változtatva. **b)** A kontrolltechnika alkalmazásával numerikusan meghatározott, fekete és kék háromszögekkel jelzett pontok jól illeszkednek az analitikus módszerrel, a (79) egyenlettel számított  $e$ -nullklínára (a piros színű, vékony vonallal rajzolt görbe) az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. (A zöld vonallal jelölt görbe az  $u$ -nullklína; lásd 32. ábra).

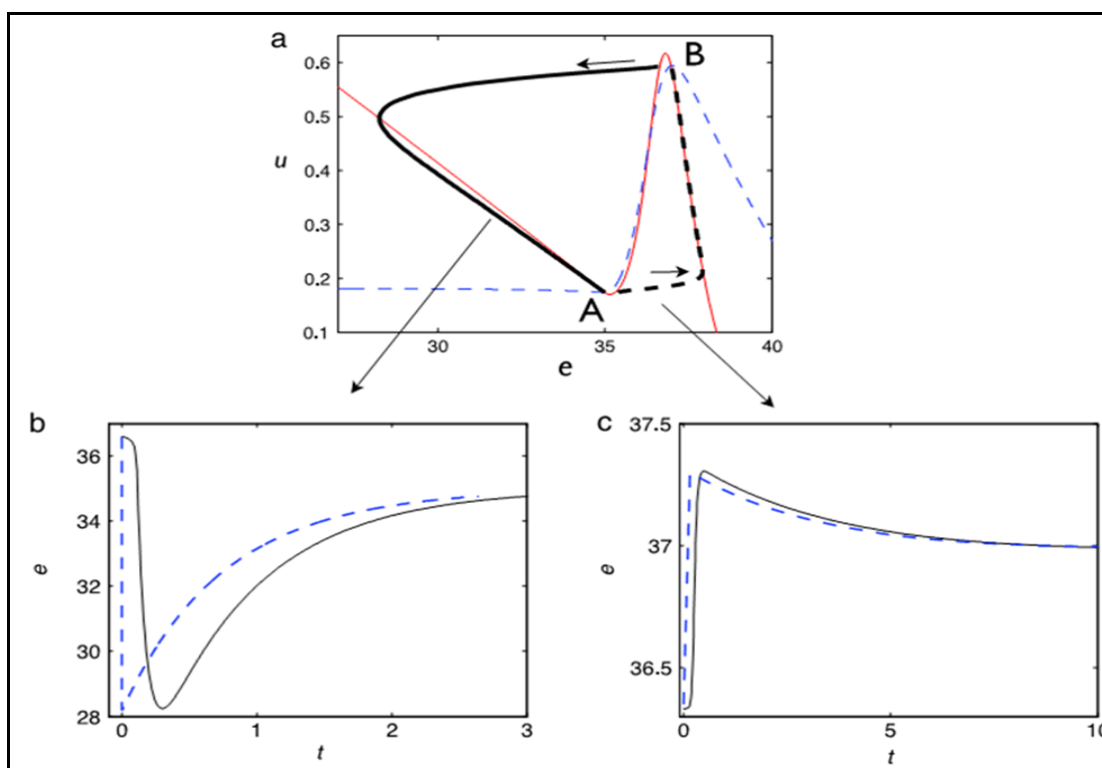
Hasonló nehézséggel nem találkoztunk az  $u$ -nullklína pontjainak meghatározásakor, melynek eredményeit a 32. a) és b) ábrák mutatják. Ugyanakkor, ebben az esetben az  $u$ -nullklína középső szakaszában az  $e$  változó szabályozására a proporcionális és differenciális kontrollt is alkalmazni kellett a (86) egyenlet szerint (az eljárás pontos részletei az ábraszövegben). Érdekesség, hogy ebben az esetben egyáltalán nem volt szükség az  $u$  változó adaptív kontrollal történő szabályozására. A

31. b) ábra igazolja, hogy a nullklínatechnika alkalmazásával numerikusan meghatározott, kék és fekete háromszöggel jelzett pontok ebben az esetben is jól illeszkednek az analitikus módszerrel, a (80) egyenlettel számított  $u$ -nullklínára (zöld folytonos vonallal rajzolt görbe).



**32. ábra Modellszámítás:** Az  $u$ -nullklína meghatározása a (75)-(78) egyenletekkel definiált, kétváltozós modell vizsgálatával a bistabilitás tartományában ( $V_0 = 36,0696$ ,  $R = 0,0713$  és  $d_0 = 0,11913$ ). **a)** Az  $u$  állandósult értékeinek kiszámítása az  $e_0 = 33$ –40 tartományban. Az  $e_0$  értékétől függően különböző algoritmusokat alkalmaztunk. A fekete háromszöggel jelölt pontokat a (84)-(85) egyenletek szerint stabil adaptív kontrollal számítottuk ( $L = 0,1$  és  $\lambda = -0,1$ ), miközben az  $e$  szabályozására a (86) egyenlet szerint csak a proporcionális kontrollt alkalmaztuk ( $\alpha = -1$  és  $\beta = 0$ ). Az  $u$ -nullklína középső szakaszában lévő, kék háromszöggel jelölt pontok kiszámítására csak az  $e$  változó szabályozására kellett a (86) egyenlet szerinti PD-kontrollt alkalmazni ( $\alpha = -1$  és  $\beta = -3$ ), mert az  $u$  változó értéke az adaptív kontroll alkalmazása nélkül is állandósult ( $L = 0$ ). **b)** A kontrolltechnika alkalmazásával numerikusan meghatározott, fekete és kék háromszögekkel jelzett pontok jól illeszkednek az analitikus módszerrel, a (80) egyenlettel számított  $u$ -nullklínára (zöld színű, vékony vonallal rajzolt görbe) az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. (A piros vonallal jelölt görbe az  $e$ -nullklína; lásd 31. ábra).

A multistabilitás tartományában a nullklínák segítségével könnyen megjósolható a steady-state pontok száma, és egyértelműen jellemezhető a stabilitásuk is. Az általunk vizsgált rendszerben például a 33. ábrán megadott paraméter értékek alkalmazásakor az  $e$ - és  $u$ -nullklínák (a piros folytonos és a kék szaggatott vonalakkal rajzolt görbék) jól láthatóan háromszor metszik egymást három steady-state pontot eredményezve, melyből kettő stabil, egy pedig instabil.



**33. ábra** Modellszámítások: A (75)-(78) egyenletekkel definiált, kétváltozós modell stabil steady state pontjai (A és B pontok) közötti, kis perturbáció hatására bekövetkező átmenetek dinamikai jellemzése a nullklínák segítségével a bistabilitás tartományában ( $V_0 = 36,0969$ ,  $R = 0,0713$  és  $d_0 = 0,11913$ ). **a)** A fekete, folytonos vastag vonallal rajzolt görbe (trajektória) a B pontból ( $e = 36,6$  és  $u = 0,5936$ ) az A pontba ( $e = 35,4$  és  $u = 0,1741$ ), a fekete, szaggatott vastag vonallal rajzolt görbe pedig az A pontból a B pontba történő átmenetet jelöli az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. A piros, folytonos vonallal rajzolt görbe az  $e$ -nullklína, a kék szaggatott vonallal rajzolt görbe az  $u$ -nullklína (analitikus megoldás). **b)** Az  $e$  változó időszora a B-ből A-ba történő átmenet során. A fekete folytonos vonallal jelölt görbe a modell numerikus integrálásával kapott, a kék szaggatott vonallal rajzolt görbe pedig a nullklínamodell alapján, a (88) egyenlet alkalmazásával számított idősort mutatja ( $K = -1,335$ ). **c)** Az  $e$  változó időszora a A-ból B-be történő átmenet során. A fekete folytonos vonallal jelölt görbe a modell numerikus integrálásával kapott, a kék szaggatott vonallal rajzolt görbe pedig a nullklínamodell alapján, a (88) egyenlet szerint számított idősort mutatja ( $K = -0,421$ ).

A bistabilitás tartományában a stabil steady-state pontok azonban csak lokálisan stabilak. Ugyanis, alkalmasan megválasztott kis perturbáció hatására olyan átmenetek következhetnek be a steady-state pontok között, mint amelyeket a 33. a) ábrán mutatunk az A és B pontok között. A fekete, folytonos vastag vonallal rajzolt görbe a B pontból az A pontba, a fekete szaggatott vastag vonallal rajzolt görbe pedig az A pontból a B pontba történő átmenetet jelöli az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. A pályavonalak

(trajektóriák) konkrét alakja és eltérése könnyen értelmezhető a nullklínákra alapozott fázistér-analízis alapján, mert felismerhető az  $e$ -nullklína megfelelő szakaszának gyors, szinte horizontális pályavonal szerinti megközelítése, melyet a fázispontnak az  $e$ -nullklína mentén történő lassú elmozdulása követ a másik steady-state pont irányába. A két átmenethez rendelhető eltérő trajektóriák eltérő idősort eredményeznek például az  $e$  változó értékében (33. b) és c) ábrák). A nullklínatechnika alkalmazásának eredményességét igazolja, hogy a (88) egyenlet alkalmazásával számított idősorok elég jól közelítik a modell numerikus integrálásával kapott idősorokat. Mivel az  $u$ -nullklína nem változik a  $V$  és  $R$  értékének megváltoztatásával, a bistabilitás tartományában is ugyanazokat az arányossági tényezőket ( $K$ ) használhatjuk a (88) egyenletben, amelyeket  $d$  változatlan értékénél az oszcilláció tartományában alkalmaztunk a hullámforma nullklínamodell szerinti kiszámításához (30. ábra).

#### **4.3.6. A nullklínák meghatározása a gerjeszthetőségi tartományban**

Ha egy dinamikai rendszerben egy alkalmasan megválasztott paraméter megfelelő mértékű perturbációjának hatására olyan változások következnek be, amelyeknek az eredménye új dinamikai viselkedés (akár csak átmenetileg is), akkor a rendszert gerjeszthetőnek nevezzük (*Moran, 1984; Alexander, 1991; Loxley, 2007*). A perturbációnak lehet alsó és felső küszöbértéke is. A gerjeszthetőség tartományában a rendszer struktúrálisan stabil, de a paraméterek kismértékű változtatásával nagy változások következhetnek be.

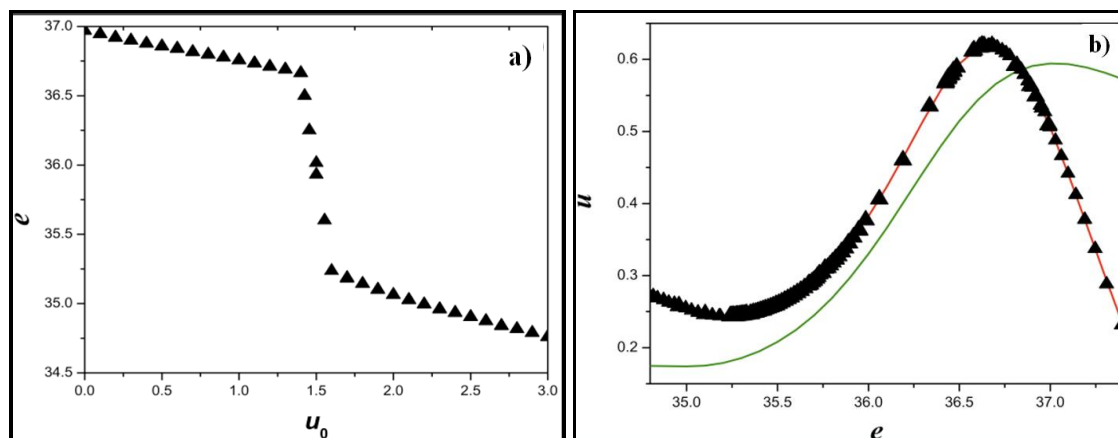
Ebben a fejezetben azt mutatjuk be, hogy a kontroll módszerek sikerrel alkalmazhatók a nullklínák meghatározására a bifurkációs diagram gerjeszthetőségi tartományában is, és ennek alapján közelítő dinamikai modell is alkotható a fázispont mozgásának kvantitatív jellemzésére.

A 34. ábra azt mutatja, hogy az  $e$ -nullklína pontjai eredményesen számíthatók a stabil adaptív kontroll alkalmazásával az  $e$  változóra, és egyszerű proporcionális kontroll egyidejű alkalmazásával az  $u$  változó szabályozására. A kontroll eljárások

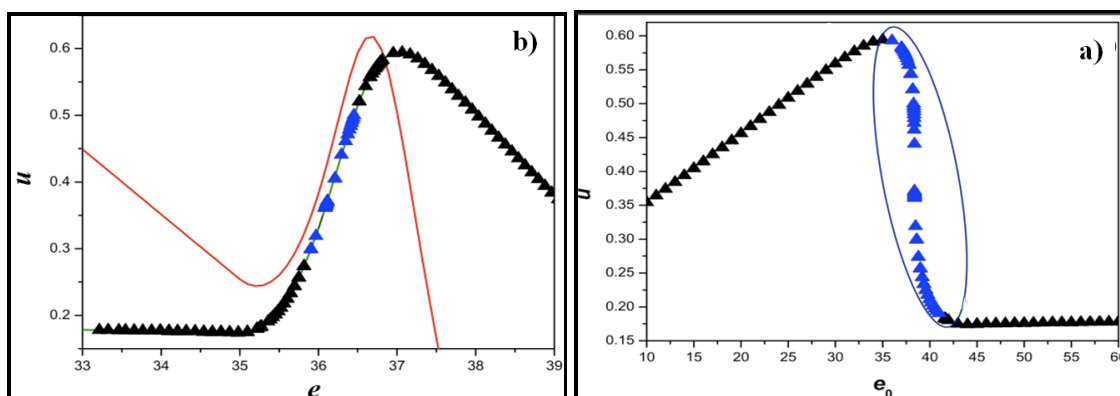
alkalmazásával meghatározott pontok az  $u$  vs.  $e$  fázistérben jól illeszkednek az analitikus módszerrel számított  $e$ -nullklínára.

Ezzel szemben, az  $u$ -nullklína esetében különböző kontroll eljárásokat kell alkalmazni a nullklína különböző szakaszaiban (35. ábra). Érdekes, hogy az  $u$  változó értéke az adaptív kontroll nélkül is stabilizálódik. Az  $e$  változó szabályozására az  $e_0$  kis és nagy értéke esetén csak a proporcionális kontrollt kell alkalmazni, míg az  $u$ -nullklína középső szakaszában igen erős ( $\beta = -25$ ) PD-kontrollt kell alkalmazni. A kontroll eljárások alkalmazásával meghatározott pontok az  $u$  vs.  $e$  fázistérben jól illeszkednek az analitikus módszerrel számított  $u$ -nullklínára.

A 34. b) és 35. b) ábrákon jól látható, hogy a két nullklínának az  $e$ -nullklína jobboldali stabil ágán van egy közös pontja, amely egy stabil steady-state. Ebben az állapotban a rendszer stabilis az  $e$  változó értékének kis pozitív perturbációjával szemben.



**34. ábra** Modellszámítások: Az  $e$ -nullklína meghatározása a (75)-(78) egyenletekkel definiált, kétváltozós modell vizsgálatával a gerjeszthetőség tartományában ( $V_0 = 36,45$ ,  $R = 0,5845$ ,  $d_0 = 0,11913$ ). **a)** Az  $e$  állandósult értékeinek kiszámítására a (81)-(82) egyenletek szerint stabil adaptív kontrollt használtunk ( $L = 2$  és  $\lambda = -0,1$ ). Az  $u$  változó szabályozására a (83) egyenlet szerint csak a proporcionális kontrollt kellett alkalmazni ( $\alpha = 0,1$  és  $\beta = 0$ ) az  $u_0$  értékét 0–3 között változtatva. **b)** A kontrolltechnika alkalmazásával numerikusan meghatározott, fekete háromszögekkel jelzett pontok jól illeszkednek az analitikus módszerrel, a (79) egyenlettel számított  $e$ -nullklínára (a piros színű, vékony vonallal rajzolt görbe) az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. (A zöld szaggatott vonallal jelölt görbe az  $u$ -nullklína; lásd 35. ábra).



**35. ábra** Modellszámítás: Az  $u$ -nullklína meghatározása a (75)-(78) egyenletekkel definiált, kétváltozós modell vizsgálatával a gerjeszthetőség tartományában ( $V_0 = 36,45$ ,  $R = 0,5845$  és  $d_0 = 0,11913$ ). **a)** Az  $u$  állandósult értékeinek kiszámítása az  $e_0 = 33-39$  tartományban, melynek értékétől függően különböző algoritmusokat alkalmaztunk. A fekete háromszöggel jelölt pontok kiszámítására az  $e$  változó (86) egyenlet szerinti szabályozására csak a proporcionális kontrollt kellett alkalmazni ( $\alpha = 0,1$  és  $\beta = 0$ ), mert az  $u$  változó értéke az adaptív kontroll nélkül is stabilizálódott ( $L = 0$ ). Az  $u$ -nullklína középső szakaszában lévő, kék háromszöggel jelölt pontok kiszámítására csak az  $e$  változó szabályozására kellett a (86) egyenlet szerinti erős PD-kontrollt alkalmazni ( $\alpha = 0,1$  és  $\beta = -25$ ), mert az  $u$  változó értéke az adaptív kontroll alkalmazása nélkül is állandósult ( $L = 0$ ). **b)** A kontrolltechnika alkalmazásával numerikusan meghatározott, fekete és kék háromszögekkel jelzett pontok jól illeszkednek az analitikus módszerrel, a (80) egyenlettel számított  $u$ -nullklínára (zöld színű, szaggatott vonallal rajzolt görbe) az  $u$  vs.  $e$  fázistérben. (A piros szaggatott vonallal jelölt görbe az  $e$ -nullklína; lásd 34. ábra).

Azonban, ha olyan kis negatív perturbációt alkalmazunk, hogy ennek hatására a fázispont áthalad az  $e$ -nullklína középső, instabil szakaszán, akkor az  $e$  változó értéke nagyon gyorsan csökkeni fog mindaddig, míg a fázispont eléri az  $e$ -nullklína baloldali stabil ágát. Innen pedig az oszcillációs ciklus esetén megismert módon a fázispont végül visszakerül a kiindulási stabil steady-state pontba.

A nullklínák analízise alapján tehát azt mondhatjuk, hogy a gerjesztés küszöbértékét a steady-state pontnak a nullklína középső, instabil ágától való távolsága szabja meg. A témakörben megjelent közleményünkben (*Hankins, 2015*) azt is megmutatjuk, hogy az ún. gerjesztési ciklus időszora, amely két jól megkülönböztethető szakaszból, a perturbációs és a relaxációs szakaszból áll, jó közelítéssel reprodukálható a nullklínák segítségével.

Az idézett közleményünkben azt is igazoltuk, hogy a nullklínatechnika sikeresen alkalmazható kettőnél több esszenciális változót tartalmazó rendszer nemlineáris

dinamikájának jellemzésére is. Példaként a vas elektrokémiai oldódásának háromváltozós modelljét vizsgáltuk. A szabályozási eljárások szükséges módosításának ismertetése és az elért eredmények tárgyalása azonban túlmutatnak a doktori értekezés célkitűzésén és témakörén.

Rövid összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy a „modellmentes” nullklínatechnika alkalmasnak bizonyult a két esszenciális változót tartalmazó (alacsony dimenziójú) nemlineáris dinamikai rendszer jellemzésére a bifurkációs diagram oszcillációs, bistabilis és gerjeszthetőségi tartományában is. A módszer kiterjesztése a magasabb dimenziójú rendszerek dinamikai jellemzésére a témakörrel foglalkozó kutatók egyik legfontosabb jövőbeli célja.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az elektrokémiai cellák, amelyekben a nemlineáris elektródreakciók, az elektródfém és az elektrolit közötti határretegben bekövetkező hirtelen potenciálugrás, a kettősréteg elektromos feltöltése, valamint az anyagtranszport komplex kapcsolódásának és hatásának eredményeként irreverzibilis folyamatok játszódnak le, széles körben alkalmazott és intenzíven tanulmányozott példái az egyensúlytól távol tartott dinamikai rendszereknek. Ennek egyik oka, hogy az elektrokémia reakciók általában gyorsak, s így rövid idő alatt is jelentős mennyiségű adatot tudunk gyűjteni a vizsgált rendszer viselkedéséről. Fontos továbbá az is, hogy az elektrokémia cellák dinamikáját befolyásoló külső paraméterek (cellafeszültség, áramköri ellenállás, hőmérséklet, a korongelektród forgási sebessége stb.) általában könnyen és nagy pontossággal változtathatók. Ezek teszik lehetővé az elektrokémiai cellákban kialakuló instabilitások következményeként megfigyelhető különböző nemlineáris dinamikai jelenségek, és ezek általánosítható fizikai-kémiai törvényszerűségeinek megismerését és tanulmányozását.

A kutatócsoport korábbi kutatásaihoz kapcsolódva, a doktori dolgozat alapját képező vizsgálatainkat három, jól elkülöníthető témakörben végeztük. Közös bennük, hogy a kutatási célok eléréséhez mindig ugyanazt a „modell” elektrokémiai rendszert alkalmaztuk; nevezetesen, a forgó rézkorong-elektrod anódos oldódását vizsgáltuk ortofoszforsav elektrolitban.

Az első témakörben a diplomamunkámban már korábban (2009) is tanulmányozott biritmicitás és az azóta eltelt időben felfedezett multiritmicitás további kísérleti vizsgálatát és a jelenségek modellszintű értelmezésének kidolgozását tűztük ki célul. A bi- ill. multiritmicitás azt jelenti, hogy azonos körülmények között két- vagy többféle, eltérő periódusidővel oszcilláló dinamikai állapot is kialakulhat a rendszer előéletétől függően. Esetünkben ez az áram eltérő periódusidővel történő oszcillációját jelenti az egyébként teljesen azonos paraméterek mellett. Kísérletesen vizsgáltuk a bi-

ill. triritmitáshoz vezető bifurkációt ill. azok sorozatát a forgó rézkorong-elektrod anódos oldódása során. Technikailag ez azt jelentette, hogy az ún. Hopf-féle bifurkációs pont közelében szabályos, szinuszos jellegű áramoscillációt mutató rendszerben a cellafeszültséget az ún. Pyragas-féle késleltetett visszacsatolással szabályoztuk (perturbáltuk), miközben minden más paramétert állandó értéken tartottunk. Kísérleteink azt mutatták, hogy gyenge visszacsatolás esetén a biritmitás megjelenéséhez szükséges kritikus késleltetési idő ( $\tau_{crit}$ ) és az ún. visszacsatolási állandó ( $K$ ) szorzata közel állandó. Ugyanakkor, a késleltetési idő jelentős növelésével a rendszer dinamikája egyre komplexebb lesz, s végül bekövetkezik a triritmitáshoz vezető bifurkáció. Az elektrokémiai fémoldódás általános kinetikai modelljével, az ún. Koper-Gaspard modellel végzett numerikus szimulációk eredményei teljesen összhangban vannak a kísérleti tapasztalatokkal.

Megmutattuk, hogy a kísérleti és numerikus eredmények könnyen értelmezhetők a szinuszos oszcillációk ún. fázismodelljével, ill. fordítva, a kísérletekkel igazolni tudtuk a fázismodell alapján levezetett új összefüggéseket, például, az áramoscilláció maximális és minimális frekvenciája közötti különbség egyenes arányosság szerinti növekedését a visszacsatolási állandó függvényében. A fázismodell arra is magyarázatot adott, hogy gyenge visszacsatolás esetén miért állandó (jó közelítéssel) a kritikus késleltetési idő és a visszacsatolási állandó szorzata. Eredményeink segítséget jelenthetnek a különböző időskálájú, periodikusan funkcionáló biológiai alrendszerek összekapcsolásával (pl. a cardio-respiratory rendszerben) kialakuló ún. „belső” késleltetett visszacsatolás hatásának megértésében, a komplex dinamika jellemzésében, ill. szükség esetén életmentő szabályozásában, vezérlésében.

A második témakörben a kutatócsoportunk forgó korongelektrodokkal végzett korábbi kísérletei során felmerült érdekes kérdésre kerestük a választ; nevezetesen arra, hogy milyen hatással van a korongelektrod forgási sebessége az áramoscilláció periódusidejére és hullámalakjára.

Először a Hopf-féle bifurkációs pont közelében kialakuló szinuszos oszcillációkban bekövetkező változásokat vizsgáltuk. A Koper–Gaspard-modell alapján és a Levich-egyenlet felhasználásával, valamint alkalmas egyszerűsítésekkel levezettük, hogy az áramoszcilláció frekvenciája négyzetgyökösen nő a forgási sebességgel. Ezt az új összefüggést numerikus szimulációkkal és kísérletekkel is egyértelműen alátámasztottuk.

Az ún. relaxációs típusú oszcilláció a Hopf-féle bifurkációs ponttól távol jelenik meg a bifurkációs diagramban. Jellemzően nagy periódusidejű, melynek értéke fordított arányosság szerint változik a korongelektrod forgási sebességével. Kísérleteinkben megmutattuk, hogy a relaxációs oszcilláció hullámalakja erőteljesen változik a forgási sebességgel; ugyanakkor a hullámalak mindig ugyanazokat a jellegzetes szakaszokat tartalmazza: az áram kezdetben egy minimum értékről lassan növekszik, amit egy hirtelen ugrás követ egy nagyobb értékre, majd az áram lassan csökken, amit ismét egy hirtelen ugrás követ, ezúttal vissza a minimum értékre. Érdekes módon a határpontok függetlenek a forgási sebességtől, s így az áram átlagértéke állandó. A kísérletekben megfigyelt dinamikai jellegzetességeket sikerrel tudtuk értelmezni a forgási sebességnek az ún. nullklínákra gyakorolt hatásával. A nullklína egy olyan speciális függvénykapcsolatot jelent egy dinamikai rendszer változói között, amelyben az egyiknek az értéke időben állandó, a változási sebessége nulla. A forgási sebesség nincs hatással a gyors dinamikai változó (az elektródpotenciál) nullklínájára (az oszcilláció lényegében ennek mentén valósul meg). Mivel a lassú változó nullklínája erősen függ a forgási sebességtől, így tulajdonképpen ennek a fázisdiagrambeli helyzete határozza meg azt, hogy a rendszer fázispontja milyen gyorsan és aktuálisan milyen geometriájú határciklus mentén mozog. Ezzel értelmezhetővé vált az a kísérleti megfigyelés, hogy a relaxációs-típusú oszcilláció periódusideje és hullámformája erősen függ a korongelektrod forgási sebességétől.

A második témakörben végzett modellszámítások (s ezáltal a kísérletek) eredményeinek értelmezésében nagy segítséget jelentett a nullklínákra vonatkozó

függvények pontos ismerete. Ugyanakkor hiányzanak azok a kísérleti módszerek, amelyekkel a nullklínákat a függvények ismerete nélkül is meg lehetne határozni. Kutatásaink harmadik témakörében a célunk olyan kontrolleljárások kidolgozása és tesztelése volt, amelyekkel a vizsgált rendszert a kiválasztott nullklínához tudnánk terelni, majd azon tudnánk tartani (ezt nevezzük nullklínatechnikának). Ilyen módon lehetővé válna, hogy a nullklínák segítségével egy rendszer dinamikáját anélkül rekonstruálhatnánk, hogy ismernénk az azt meghatározó és leíró, általában sokváltozós differenciálegyenlet-rendszert.

A Koper–Gaspard-modell bifurkációs diagramjában három jól azonosítható tartomány van: az oszcillációs, a bistabilis és a gerjeszthetőségi. A dolgozatban arról számolok be, hogy sikerült olyan kontrolleljárásokat kidolgoznunk, amelyek alkalmas kombinációjával a célt mindhárom tartományban el tudtuk érni. A nullklínák „szabályozásához” adaptív, proporcionális és proporcionális-differenciális (PD) kontroll eljárásokat dolgoztunk ki és használtuk fel.

Felmerülhet az olvasóban a kérdés, hogy az értekezésben bemutatott vizsgálatok és új tudományos eredmények hogyan és mennyiben kapcsolódnak a szigorúan vett „kémiahoz”. Mindhárom témakör a réz elektrokémia oldódása során fellépő dinamikai jelenségek azonosításával és magyarázatával foglalkozik. A réz anódos oldása nyilvánvalóan több elemi lépésből álló, igen bonyolult és összetett folyamat, amire azonban tudomásunk szerint még nem született meg a részletes reakciómechanizmus. A dinamikai jelenségek kialakulásában fontos lehet a fémfelület kísérletekben megfigyelt passziválódása és oldódása is, amelyeket az általunk használt modell nem vett figyelembe.

Az általunk tanulmányozott témakörök során megismert és összetett módon (kísérletesen és modellszámításokkal) vizsgált, részben új nemlineáris jelenségek és értelmezésük újszerűsége is hasznos kiindulópontot jelenthetnek az elektrokémiai rendszereken túli, különösen az élő szervezettel összefüggő határtudományi területeken is, például az idegimpulzusok terjedésének vagy az izommozgások működésének

megértését célzó kutatásokban. A tisztán alapkutatásnak tekintett kísérleteink eredményei akkor érnék el igazi céljukat, ha azt felhasználhatónak ítélnék a nemlineáris dinamika témakörében vagy a határterületeken dolgozó kutatók.

## 6. SUMMARY

Electrochemical cells are excellent examples of far-from equilibrium systems in which irreversible processes take place under the action of coupled nonlinear processes due to chemical reactions, double-layer charging, potential drops and mass transport. To understand the behavior of dynamics of electrochemical systems at far-from equilibrium, it is important to describe and analyze the nonlinear features there.

We have focused on three major research projects: birhythmicity, effect of rotation rate and nullclines. The new dynamical features have been determined in the copper-phosphoric acid electrochemical system. The copper electrodisolution occurs via a complex multi-step reaction mechanism. Passivation of the surface and the dissolution of copper are considered to be the major reaction steps resulting in the new dynamical features.

First of all we have developed a simple but accurate model for measuring birhythmicity in copper electrodisolution because no experimental results had been available in the literature. Occurrence of bi-, and trirhythmicities has been studied experimentally by applying delayed feedback control to the copper electrochemical system oscillating close to a Hopf-bifurcation point under potentiostatic condition. Birhythmicity is the coexistence of two stable limit cycles with distinctly different periods. The oscillating electrode potential is delayed by  $\tau$  and the difference between the present and delayed values is fed back to the circuit potential with a feedback gain  $K$ . The experiments were performed by determining the period of current oscillations  $T$  as a function of  $\tau$  at several fixed values of  $K$ .  $\tau$  values were slightly increased from 0 s to 6 s and then decreased from 6 s to 0 s. With small delay times, the period exhibits a sinusoidal type dependence on  $\tau$ . However, with relatively large delays for each feedback gain  $K$ , there exists a critical delay  $\tau_{\text{crit}}$  above birhythmicity emerges. The experiments show that for weak feedback,  $K\tau_{\text{crit}}$  is constant. At very large delays, the

dynamics becomes even more complex, and tri-rhythmicity could be observed. Results of numerical simulations (Nagy, 2009) based on a general kinetic model for metal electrodisolution (Koper-Gaspard model and Levich-equation) were consistent with the experimental observations. The experimental and numerical results are also interpreted by using a phase model. The phase model parameters can be obtained from experimental data measured at small delayed times. Analytical solutions to the phase model quantitatively predict the parameter regions for the appearance of birhythmicity in the experiments and explain almost constant value of  $K\tau_{\text{crit}}$  for weak feedback. Besides, the phase model could have numbers of solution, therefore, they could be applied for the adaptive biological systems such as human's hearing.

Our second project was the investigation of the effect of rotation rate on frequency and waveform of electrochemical oscillations. Although, rotating disk electrodes have been intensively applied in the past by many research groups to studying oscillatory dynamics of the electrochemical systems, we have found no literature record of the investigation on the effect of the rotation rate. The two-variable Koper-Gaspard model shows that for oscillations close to a Hopf bifurcation the frequency ( $\omega$ ) increases with increase in rotation rate ( $d$ ) following an approximate square root formula  $\omega \propto d^{1/2}$ . The relaxation oscillations, the oscillations maxima, minima, and transition points between the high-, and low-current states do not depend on the rotation rate. The waveform invariance of the relaxation type of oscillation has been explained using nullcline analysis by showing that the rotation does not affect the nullcline of the fast variable. The results indicate that simplifying concepts related to invariant manifolds and parameter dependence of bifurcation points are efficient approaches to obtaining quantitative dynamical relationships for decoding complexity in electrochemical reaction system. The combination of obtaining of the nullclines of a system with a feedback control procedure have demonstrated that indirect experimental information could be interpreted without the prior knowledge of the functions of the system. This method has been investigated for the construction of a simple model for description of

dynamics of nonlinear systems based on the concept of nullclines. The nullclines are functional relationships between the essential variables of a dynamical system where the rate of change of a species is constrained to zero. When the time scales of the essential variables are separated the dynamics can often be described by motion along nullclines of the fast variable. We have tested a methodology with which the nullclines could be obtained from direct control experiments. The goal has been achieved by a combination of an adaptive and proportional controller acting on the fast and slow variables of the system. It has been demonstrated by the numerical simulations based on the Koper-Gaspard model that the nullclines could be extracted from control of experimentally feasible parameters such as circuit potential and rotation rate. We have also investigated a nullcline based technique which is capable of reproducing the temporal behavior of the system's variables. The numerical simulations indicate the nullcline based model information from direct experiments could effectively predict the system's dynamics and thus the technique holds promise for an alternative modeling route to traditional kinetics and mass transfer based approaches. However, the methodology is not restricted to electrochemical systems, and it holds promises that a simple but accurate model like this could be established for biological systems. Another expansion of the nullcline technique could be in the direction of construction of general manifolds instead of the traditional nullclines.

The importance of the nullcline-based method is underlined by the observation that the extension of the methodology to high dimensional systems is seemingly an important future goal for a number of top researchers of the field. This indirect, simple experimental method can provide important information on the dynamics of biological systems by reconstructing the trajectories of motion.

The importance and true value of the results of our basic research will be judged by the international community of researcher studying nonlinear dynamics or topics related to it.

## 7. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

### Az értekezés témakörében megjelent közlemények

T. Nagy, E. Verner, V. Gáspár, H. Kori, I. Z. Kiss  
**Delayed-Feedback Induced Multirhythmicity in the Oscillatory Electrodeposition of Copper**

*Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*  
Volume 25, Issue 6, 064608: 1-8. doi:10.1063/1.4921694

**2015**

Impakt faktor: 1,954 (2014)

M. J. Hankins, T. Nagy, I. Z. Kiss

**Methodology for Nullcline-based Model from Direct Experiments: Applications to Electrochemical Reaction Models**

*Computers and Mathematics with Applications*

Volume 65, Issue 10, 1633-1644. doi: 10.1016/j.camwa.2012.11.016

**2013**

Impakt faktor: 1,996 (2015)

M. Úrvölgyi, V. Gáspár, T. Nagy, I. Z. Kiss

**Quantitative Dynamical Relationships for the Effect of Rotation Rate on Frequency and Waveform of Electrochemical Oscillations**

*Chem. Eng. Sci.*,

Volume 83, 56-65. doi:10.1016/j.ces.2011.10.073

**2012**

Impakt faktor: 2,386 (2015)

I. Z. Kiss, T. Nagy, V. Gáspár

**Dynamical Instabilities in Electrochemical Processes**

*Solid State Electrochemistry I: Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes, Ed.*

*Vladislav V. Kharton, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany*

Volume 2, 125-178. ISBN: 978-3-527-32638-9

**2011**

**Előadások, poszterek az értekezés témakörében**

T. Nagy, E. Verner, V. Gáspár, H. Kori, I. Z. Kiss

**Delayed-Feedback Induced Multirhythmicity in the Oscillatory Electrodeposition of Copper**

*MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés,*  
Siófok, Magyarország, 2014/05

M. Úrvölgyi, V. Gáspár, T. Nagy, I. Z. Kiss

**Quantitative Dynamical Relationships for the Effect of Rotation Rate on Frequency and**

**Waveform of Electrochemical Oscillations**

*4th European Science Foundation Conference on Functional Dynamics,*  
Prága, Csehország, 2011/09 (Poster No. P21)

T. Nagy, V. Gáspár, H. Kori, I. Z. Kiss

**Delayed-Feedback Induced Multirhythmicity in the Oscillatory Electrodeposition of Copper**

*Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems*  
*Gordon Research Conference,*  
Lucca (Barga), Olaszország, 2010/07 (off the record)

## 8. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

Aksu, S. (2009): „Electrochemical equilibria of copper in aqueous phosphoric acid solutions.” J. Electrochem. Soc. 156(11): C387-C394.

Alamgir, M. és Epstein, I. R. (1983): „Systematic design of chemical oscillators. 17. Birhythmicity and compound: oscillation in coupled chemical oscillators: chlorite-bromate-iodide system.” J. Am. Chem. Soc. 105(8): 2500-2502.

Alamgir, M. és Epstein, I. R. (1984): „Experimental study of complex dynamical behavior in coupled chemical oscillators.” J. Phys. Chem. 88: 2848-2851.

Albahadily, F. N. és Schell, M. (1988): „An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the anodic-dissolution of copper in phosphoric-acid.” J. Chem. Phys. 88(7): 4312-4319.

Alexander, J. C. és Da-Yong Cai (1991): „On the dynamics of bursting systems.” Journal of Mathematical Biology 29(5): 405-423.

Bard, A. J. és Faulkner, L. R. (1980): „Electrochemical methods.” John Wiley and Sons, INC. New York. 1., 44.

Bard, G. E.: XPP 7.0 programcsomag 2012: „<http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html>” Department of Mathematical Biology University of Pittsburgh, PA, USA.

Bar-Eli, K., Richard J. F. (1990): „Simulation of the minimal bromate(1-) continuous flow stirred tank reactor oscillator on the basis of a revised set of rate constants.” J. Phys. Chem., 1990, 94 (9): 3660–3663.

Bazsa, Gy. (1992): „Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben” Egyetemi jegyzet, Debrecen-Budapest-Gödöllő. 1.

Belouszov, B. P. (1959): Sb. Ref. Radiats. Med. za 1958, Medgiz, Moscow, 1, 145.

Beta, C., Bertram, M., et al. (2003): „Controlling turbulence in a surface chemical reaction by time-delay autosynchronization.” *Phys. Rev. E* 67(4): 046224.

Decroly, O., Goldbeter, A. (1982): „Birhythmicity, chaos, and other patterns of temporal self-organization in a multiply regulated biochemical system.” *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 79(22): 6917-6921.

Degn, H. (1968): „Bistability caused by substrate inhibition of peroxidase in an open reaction system.” *Nature* 217: 1047-1050.

Epstein, I. R. és Pojman, J. A. (1998): „An introduction to nonlinear chemical dynamics, Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos” Oxford University Press.

Erneux, T. és Grasman, J. (2008): „Limit-cycle oscillators subject to a delayed feedback.” *Phys. Rev. E* 78(2): 026209.

Fechner, G. T., és Schweigg, J. (1828): „Über Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette. Schweigger J. für Chemie Physik.” *Phys. Chem.* 53. 129-151.

Field, R. J., Koros, E., et al. (1972): „Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system.” *J. Am. Chem. Soc.*, 94(25): 8649–8664.

Gaudioso, J. és Sattar, S. (1995): „New experimental studies and simulations of the bromate-chlorite-iodide coupled oscillator.” *J. Phys. Chem.*, 99(40): 14749–14751.

Goldbeter, A. és Moran, F. (1986): „Complex patterns of excitability and oscillations in a biochemical system” *The organization of cell metabolism, NATO ASI Series 127*: 291-305.

Goldbeter, A. (1996): „Birhythmicity: coexistence between two stable rhythms. *Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms.*” Cambridge, UK, Cambridge University Press.

Gorban, A. N., Kazantzis, N. K., et al. (2007): „Model reduction and coarse-graining approaches for multiscale phenomena.” Springer, Berlin-Heidelberg-New York. 1.

Haberichter, T., Marhl, M., et al. (2001): „Birhythmicity, trirhythmicity and chaos in bursting calcium oscillations.” *Biophys. Chem.* 90(1): 17-30.

Hövel, P. és Schöll, E. (2005): „Control of unstable steady states by time-delayed feedback methods.” *Phys. Rev. E* 72: 046203.

Horváth, D., és munkatársai. (2013): *Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben.* Szeged.

Inzelt, Gy. (1999): „Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei.” Nemzeti Tankönyvkiadó Rt. Budapest. 1.

Johnson, B. R., Griffiths, J. F., et al. (1991): „Characterisation of oscillations in the  $H_2 + O_2$  reaction in a continuous-flow reactor.” *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87(4): 523-533.

Kar, S. és Ray, D. S. (2003): „Collapse and revival of glycolytic oscillations.” *Phys. Rev. Lett.* 90(23): 238102.

Kiss, I. Z., Gáspár, V., et al. (2000): „Experiments on synchronization and control of chaos on coupled electrochemical oscillators.” *J. Phys. Chem. B* 104: 7554-7560.

Kiss, I. Z., Kazsu, Z. et al. (2005a): „Experimental strategy for characterization of essential dynamical variables in oscillatory systems: effect of double-layer capacitance on the stability of electrochemical oscillators” *J. Phys. Chem. A*, 109: 9521-9527.

Kiss, I. Z., Zhai, Y., et al. (2005b): „Predicting mutual entrainment of oscillators with experiment-based phase models.” *Phys. Rev. Lett.* 94(24): 248301.

Kiss, I. Z., Kazsu Z., et al. (2009): „Scaling relationship for oscillating electrochemical systems: dependence of phase diagram on electrode size and rotation rate.” *Phys Chem Chem Phys* 11(35):7669-7677.

Koper, M. T. M. és P. Gaspard (1992): „The modeling of mixed-mode and chaotic oscillations in electrochemical systems.” *J. Chem. Phys.* 96(10): 7797-7813.

Koper, M. T. M. és Sluyters, J. H. (1991): „Electrochemical oscillators: an experimental study of the indium/thiocyanate oscillator.” *J. Electroanal. Chem.* 303: 65-72.

Koper, M. T. M. (1996): „Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. In: Prigogine I, Rice SA (eds).” *Adv. Chem. Phys.* 92: 161-298.

Kori, H., Rusin, C. G. et al. (2008): „Synchronization engineering: theoretical framework and application to dynamical clustering.” *Chaos* 18(2): 026111.

Krischer, K. (1999): „Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems.” Kluwer Academic/Plenum Press. New York, 1.

Kuramoto, Y. (1998): „Chemical oscillations, waves, and turbulence.” Oxford, Oxford University Press.

Lev, O., Wolfberg, A., et al. (1988): „Bifurcations to periodic and chaotic motions in anodic nickel dissolution.” *Chem. Eng. Sci.* 43: 1339-1353.

Li, Y., Ang, K. H., et al. (2006): “PID control system analysis and design. *IEEE Control Systems Magazine*” 26(1): 32-41.

Li, Ru-Sheng és Wu, Xiaomao (1992): „From bistability to temporal oscillations and spatial pattern formation” *The Journal of Chemical Physics* 96(4): 2745-2755.

Loxley, P. N., Robinson, P. A. (2007): „Spike-rate adaptation and neuronal bursting in a mean-field model of brain activity.” *Biol. Cybern.* 97(2): 113-22.

Masa, J., Batchelor-McAuley, C., et al. (2014): „Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation.” *Nano Research*, 7(1): 71-78.

Mackey, M. C. és Glass, L. (1977): „Oscillation and Chaos in Physiological Control Systems.” *Science* 197: 287-289.

Morán, F., Goldbeter, A. (1984): „Onset of birhythmicity in a regulated biochemical system.” *Biophys. Chem.* 20(1-2): 149-156.

Nagy, T. (2009): „Új eljárás elektrokémiai oszcillátorok szabályozására” Diplomamunka, Debreceni Egyetem.

Nagy, T., Verner, E., Gáspár, V., Kiss, I. Z. (2015): „Delayed feedback induced multirhythmicity in the oscillatory electro dissolution of copper” *Chaos* 25, 064608: 1-8.

Pacault, A., Hanusse, P., et al. (1976): „Phenomena in homogeneous chemical systems far from equilibrium.” *Acc. Chem. Res.* 9:438-445.

Parmananda, P., Madrigal, R. et al. (1999): „Stabilization of unstable steady states and periodic orbits in an electrochemical system using delayed-feedback control.” *Phys. Rev. E* 59: 5266-5271.

Pyragas, K. (1992): „Continuous control of chaos by self-controlling feedback.” *Phys. Lett. A* 170(6): 421-428.

Pyragas, K. (2002): „Analytical properties and optimization of time-delayed feedback control.” *Phys. Rev. E* 66: 026207.

Pyragas, K., Pyragas, V., et al. (2004): „Delayed feedback control of dynamical systems at a subcritical Hopf bifurcation.” *Phys. Rev. E* 70: 056222.

Rico-Martinez, R., Krischer, K., et al. (2003): „Adaptive detection of instabilities: an experimental feasibility study.” *Physica D* 176(1-2): 1-18.

Rivera, M., Parmananda, P., et al. (2002): „Birhythmicity induced by perturbing an oscillating electrochemical system.” *Phys. Rev. E* 65(2): 025201.

Roenneberg, T. és Merrow, M. (1999): „Circadian systems and metabolism.” *J. Biol. Rhythms* 14(6): 449-459.

Schneider, F. W., Blittersdorf, R., et al. (1993): „Continuous control of chemical chaos by time-delayed feedback” J. Phys. Chem. 97(47): 12244-12248.

Sieber, J. A., Gonzalez-Buelga, S. A. Neild et al. (2008): „Experimental continuation of periodic orbits through a fold.” Phys. Rev. Lett. 100 (24): 244101.

Strasser, P., Eiswirth, M., et al. (1999): „Mechanistic classification of electrochemical oscillators — an operational experimental strategy.” J. Electroanal. Chem. 478: 50-66.

Strogatz, S. H. (2000): „Nonlinear dynamics and chaos.” Westview Press. Cambridge. 2.2. Fixed Points and Stability.

Strukov, D. B., Snider, G.S., et al. (2008): „The fourth circuit element.” Nature 453: 80-83.

Suter, R., M., és Po-zen Wong (1989): „Nonlinear oscillations in electrochemical growth of Zn dendrites.” Phys. Rev. B 39: 4536.

Tél, T. és Gruiz, M. (2002): „Kaotikus dinamika.” Nemzeti Tankönyv Kiadó.

Treimer, S., Andrew Tang, et al. (2002): „A consideration of the application of Koutecký-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes.” Electroanalysis, 14(3): 165–171.

Úrvölgyi, M., Gáspár, V., et al. (2012): „Quantitative dynamical relationships for the effect of rotation rate on frequency and waveform of electrochemical oscillations.” Chem. Eng. Sci. 83: 56-65.

Van der Pol, B. (1920): „A theory of the amplitude of free and forced triode vibrations.” *Radio Review*, 1: 701-710, 754-762.

Vidal, R. és Alan C. West. (1995a): „Copper electropolishing in concentrated phosphoric acid I. Experimental findings” J. Electrochem. Soc. 142(8): 2682-2689.

Vidal, R. és Alan C. West. (1995b): „Copper electropolishing in concentrated phosphoric acid II . Theoretical interpretation.” J. Electrochem. Soc. 142(8): 2689-2694.