

Análisis numérico de caos espacio-temporal en sistemas extendidos espacialmente e investigación de electrodisolución caótica de metales

M. Rivera, R. Madrigal y P. Parmananda

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, Mexico*

M. Eiswirth

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany*

L. Nyikos

*Physical Chemistry Laboratory, Central Research Institute for Physics
P.O. Box 49, H-1525 Budapest, Hungary*

I. Z. Kiss y V. Gáspár

*Institute of Physical Chemistry, Kossuth Lajos University
P.O. Box 7, H-4010 Debrecen, Hungary*

Recibido el 27 de abril de 2000; aceptado el 4 de septiembre de 2000

Presentamos resultados (numéricos y experimentales) indicando el control de la dinámica oscilatoria en un sistema electroquímico bajo la presencia de forzamiento externo y por retroalimentación del sistema. Como primer caso se considera la influencia de una señal sobrepuesta a uno de los parámetros de control, obteniendo que no únicamente la dinámica caótica puede ser convertida a estados periódicos, sino que los estados periódicos pueden ser convertidos incluso a una dinámica oscilatoria de mayor periodicidad. A continuación, aplicando una técnica continua de retroalimentación retardada, las oscilaciones caóticas son suprimidas por medio de la estabilización de soluciones de punto fijo y/o convertidas a comportamiento periódico. Para terminar, se reporta la supresión numérica de caos espacio temporal observado en un sistema químico espacialmente extendido. Este sistema en una dimensión espacial exhibe turbulencia bajo condiciones apropiadas en los parámetros y la consecuente supresión es llevada a cabo usando técnicas de retroalimentación y forzamiento.

Descriptores: Sistemas dinámicos; corrosión electroquímica; control de caos

We report results (numerical and experimental) indicating control of the observed oscillatory dynamics in an electrochemical system using external forcing and variable feedback. Under the influence of external forcing it was observed that the chaotic dynamics could be converted to periodic states. Moreover, regular states with different periodicities could be stabilized. Using a continuous delayed feedback control strategy chaotic oscillations are suppressed via stabilization of fixed point steady states and/or periodic dynamics. Finally we report numerical results indicating control of spatiotemporal chaos observed in a spatially extended chemical system. In one spatial dimension the model dynamics under appropriate parameter conditions exhibit chemical turbulence which is suppressed using feedback and forcing techniques.

Keywords: Dynamical systems; electrochemical corrosion; controlling chaos

PACS: 05.45.Tp; 05.45.Jn; 87.19.Nn; 05.45.Xt

1. Introducción

El interés en la investigación de oscilaciones electroquímicas se ha incrementado debido a los avances hechos en el campo de la dinámica no lineal. Las oscilaciones han sido observadas, caracterizadas y aun controladas en distintos procesos electroquímicos incluyendo reacciones anódicas y catódicas bajo condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. Está documentado [1, 2] que el control dinámico del comportamiento caótico puede llevarse a cabo utilizando pequeñas perturbaciones a un parámetro accesible de control. Estos eventos utilizan estrategias de control flexibles [3, 4] para convertir el comportamiento a respuestas periódicas. También hay reportes [5-7] sobre cómo dirigir la dinámica del sistema a soluciones no oscilatorias (por ejemplo estados estacionarios inestables) usando técnicas de retroalimentación [8].

En el caso de sistemas no lineales espacialmente extendidos, el control de la dinámica turbulenta es de mucho interés práctico. Los esfuerzos por controlar caos con diferentes estrategias de control [1-4] han sido naturalmente extendidos a tratar de controlar el comportamiento dinámico complejo observado en sistemas dinámicamente distribuidos [9-13]. El control de caos en estos casos es muy complicado debido a la existencia de numerosos modos espaciales inestables, pero resulta inmensamente importante también por su posible aplicación en plasmas, dispositivos láser y en sistemas biológicos y químicos, donde las dependencias espaciales y temporales deben ser consideradas.

Los resultados de este artículo se muestran en las siguientes secciones. En la Sec. 2 se propone el uso de una modulación sinusoidal sobre uno de los parámetros de control para suprimir (experimentalmente) caos vía conversión a estados

periódicos. En la Sec. 3 se reporta la estabilización de estados estacionarios inestables y respuestas periódicas en una celda electroquímica, usando una estrategia de control por retroalimentación retardada. Finalmente en la Sec. 4 se propone la supresión (numérica) de comportamiento turbulento observado en un modelo (una dimensión espacial) usado para la oxidación de CO en una superficie de cristal simple de Pt(110) bajo condiciones UHV [14, 15].

2. Modulación sinusoidal externa

Consideremos un sistema dinámico autónomo que es descrito por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}), \quad (1)$$

donde $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ y $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_m)$ son las variables del sistema y los parámetros de control, respectivamente. Dependiendo de los parámetros, el sistema puede exhibir una gran variedad de respuestas tales como puntos fijos, oscilaciones periódicas, caóticas, etc. Una transición discontinua entre estos estados es conocida como bifurcación y la gráfica que muestra la localización de los diferentes estados dinámicos en el espacio de parámetros es conocida como diagrama de bifurcación. Considerando que en nuestro sistema electroquímico experimental existe una variable de sistema fácilmente accesible x_1 (por ejemplo, la corriente anódica), y un parámetro de control accesible p_1 (por ejemplo, el potencial anódico) que pueda ser continuamente perturbado de tal forma que

$$p_1(t) = p_1(0) + \gamma \sin(\omega t), \quad (2)$$

donde $p_1(0)$ es el valor inicial del parámetro y el término $\sin(\omega t)$ es la señal moduladora sobrepuesta a la dinámica no perturbada [16, 17]. Como lo indican los resultados que se muestran a continuación, la transformación de la dinámica del sistema se lleva a cabo mientras el control se mantenga aplicado y, una vez concluido, el sistema regresa a su comportamiento inicial no perturbado.

2.1. Resultados experimentales

El sistema experimental consiste de una celda electroquímica de tres electrodos (EG&G Princeton Applied Research Model K60066) dispuesta para el estudio de la electrodisolución potencioestática de cobre en un *buffer* de acetato [12] bajo condiciones de temperatura ambiente (295–300 K) sin compensación iR externa [13]. El ánodo es un disco rotante de cobre (5 mm de diámetro) rodeado por teflón. El electrolito es un *buffer* de acetato, mezcla de 70 cm³ de ácido acético glacial y 30 cm³ de acetato de sodio 2 M. El potencial anódico es medido respecto a un electrodo de referencia saturado de calomel (SCE), mientras que el cátodo es un disco de platino (2.5 cm² de área). Bajo condiciones potencioestáticas, el potencial del circuito es continuamente ajustado por un potencioestado (EG&G Princeton Applied Research Model 362) para mantener el valor deseado del potencial V , y la corriente

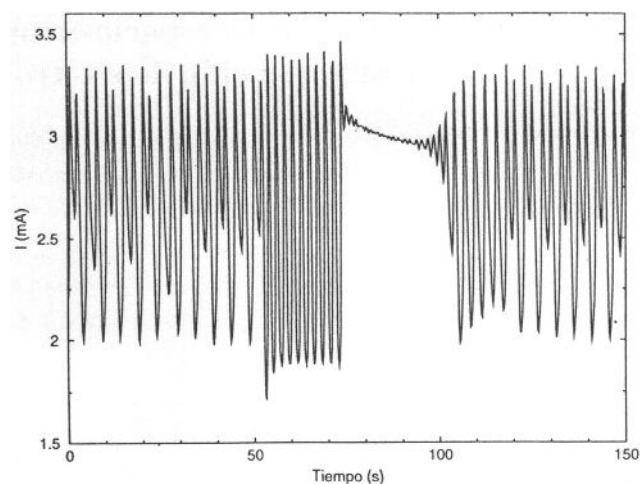


FIGURA 1. Estabilización a un estado de período 1 (P1) en el sistema electroquímico cuando éste exhibe oscilaciones caóticas. La razón de rotación es de 2500 rpm, mientras que el potencial anódico $V(0)$ es 0.770 V. Los parámetros de control usados son $\gamma = 39.1$ mV y $\nu = 0.7$ Hz.

anódica I es medida entre el ánodo y el cátodo. Las series de datos para la corriente son capturados y almacenados por computadora usando una tarjeta de adquisición con frecuencia de muestreo de 25 Hz. Con el potencial anódico y la razón de rotación dados en la Fig. 1, el sistema electroquímico exhibe oscilaciones caóticas en la corriente. El control sinusoidal es aplicado en $t = 50$ s por la perturbación continua del potencial de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$V(t) = V(0) + \gamma \sin(2\pi\nu t). \quad (3)$$

Los valores de ν y γ se indican al pie de la figura. Como resultado del forzamiento las oscilaciones caóticas fueron transformadas a oscilaciones de período 1 (P1). Cuando el control es apagado en $t = 70$ s, el sistema se aparta de la dinámica de P1 y después de un transitorio de 25 s (donde el sistema se recupera de los efectos del control) las oscilaciones caóticas aparecen nuevamente. Este transitorio (recuperación) es similar al observado en simulaciones numéricas [20]. La Fig. 2 confirma predicciones numéricas referentes a que el forzamiento externo puede incrementar la complejidad del sistema dinámico. La corriente anódica es mostrada sobre un período durante el cual el forzamiento es aplicado (en $t = 20$ s) y apagado nuevamente. Durante la sesión de control, la corriente oscilatoria periódica (P1) es convertida a una respuesta de período 2 (P2). Cuando el control es apagado (en $t = 30$ s) el sistema se recupera y regresa a las oscilaciones de P1 nuevamente. Los parámetros de control y del sistema son presentados al pie de la figura.

3. Control por retroalimentación retardada

La estabilización de la dinámica de un sistema que se encuentra previamente en un estado inestable requiere de un procedi-

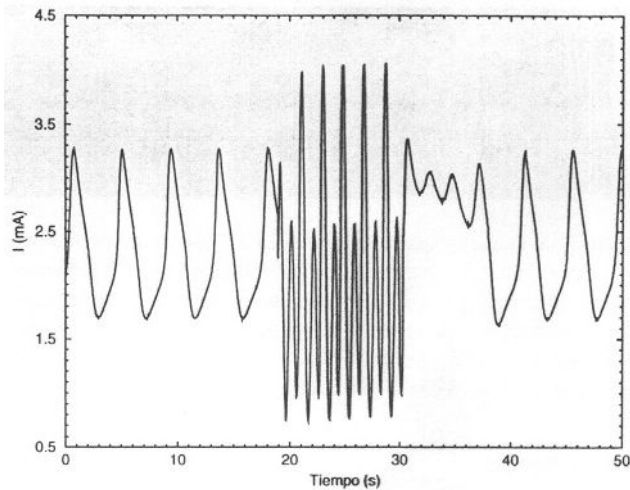


FIGURA 2. Estabilización a un estado de periodo 2 (P2) en el sistema electroquímico cuando éste exhibe oscilaciones de periodo 1. La razón de rotación es de 1700 rpm, mientras que el potencial anódico $V(0)$ es 0.680 V. Los parámetros de control usados son $\gamma = 75.1$ mV y $\nu = 2.0$ Hz.

miento especial para lo cual el control por retroalimentación retardada aparece como un procedimiento viable. Considerando nuevamente que en nuestro sistema electroquímico experimental existe una variable de sistema fácilmente accesible x_1 (i.e., la corriente anódica), y un parámetro de control accesible p_1 (i.e., el potencial anódico) que pueda ser continuamente perturbado de tal forma que

$$p_1(t) = p_1(0) + \gamma [x_1(t) - x_1(t - \tau)], \quad (4)$$

donde $p_1(0)$ es el valor inicial del parámetro y el término $\gamma [x_1(t) - x_1(t - \tau)]$ correspondiente a la retroalimentación. Es importante mencionar que esta perturbación cambia la estabilidad de la dinámica blanco sin alterar la localización de los puntos fijos y/o creando nuevas órbitas periódicas en el espacio fase [8].

Las primeras implementaciones de la estrategia de retroalimentación retardada pueden ser clasificadas en dos casos límite:

1. En el límite en que $\tau \rightarrow 0$ la técnica de control por retroalimentación efectivamente se reduce a control derivativo [6], la cual es capaz de estabilizar soluciones (puntos fijos) de estado estacionario [7].
2. En el límite en que $\tau \rightarrow \tau_{\text{UPO}}$, donde τ_{UPO} es el periodo de una órbita periódica inestable (UPO) contenida en el atractor caótico, la estrategia es la conocida como método de Pyragas para controlar caos [21].

En un intento por estabilizar tanto los estados estacionarios inestables como las soluciones periódicas, nuestra investigación numérica y experimental involucra la elección de τ dentro del intervalo $0 < \tau \leq \tau_{\text{UPO}}$.

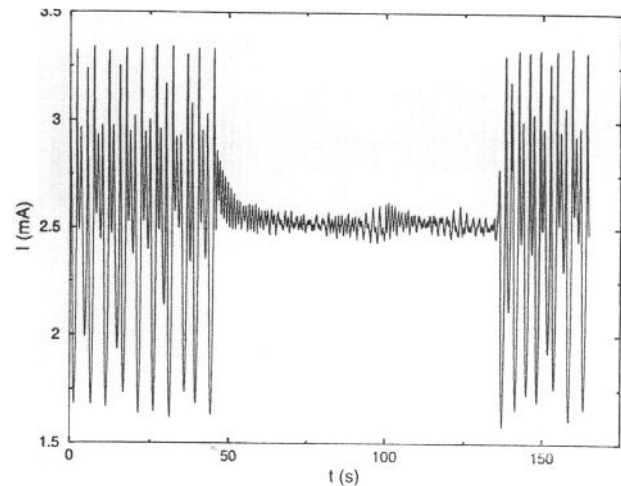


FIGURA 3. Estabilización de un estado inestable en el sistema electroquímico exhibiendo oscilaciones caóticas. La razón de rotación es de 2700 rpm y el potencial anódico $V(0)$ es 0.720 V. Los parámetros de control usados son $\gamma = -0.15$ mV/mA y $\tau = 15$ pasos de la muestra.

3.1. Resultados experimentales

El sistema experimental es el mismo que se presentó en la sección anterior. Con el potencial anódico y la razón de rotación indicados en la Fig. 3, el sistema electroquímico exhibe oscilaciones caóticas en la corriente. Las oscilaciones son estabilizadas perturbando de manera continua el potencial $V(0)$ de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$V(t) = V(0) + \gamma [I(t) - I(t - \tau)], \quad (5)$$

donde los parámetros γ y τ son dados al pie de la figura. Durante el control (entre los segundos 40 y 140) las oscilaciones caen a una respuesta de corriente directa con ruido.

Cuando el control es apagado el sistema se aleja del punto fijo y ejecuta oscilaciones caóticas nuevamente. La implementación del método de Pyragas para estabilizar una órbita periódica inestable (UPO) contenida dentro de un atractor caótico involucra un procedimiento para determinar τ_{UPO} . El valor de $\tau = \tau_{\text{UPO}}$ en la fórmula de control [Ec. (5)] fue calculado utilizando un mapa de retorno de la siguiente manera. En vez de graficar valores extremos consecutivos de la corriente, se elabora una gráfica con el tiempo encontrado entre mínimos sucesivos de la corriente. Con lo anterior se construye el mapa que es de hecho un mapa de retorno temporal t_{n+1} vs. t_n . Usando la intersección de este mapa con la línea de identidad nos permite identificar el valor τ_{UPO} para la órbita de periodo 1. La Fig. 4 muestra la serie de tiempo para la corriente, mientras el control está apagado, prendido (en $t = 70$ seg.) y apagado nuevamente. Durante la sesión de control, las oscilaciones caóticas son convertidas (dentro del error experimental) a una respuesta periódica. Cuando el control es apagado (en $t = 135$ seg.) el sistema se aleja de la

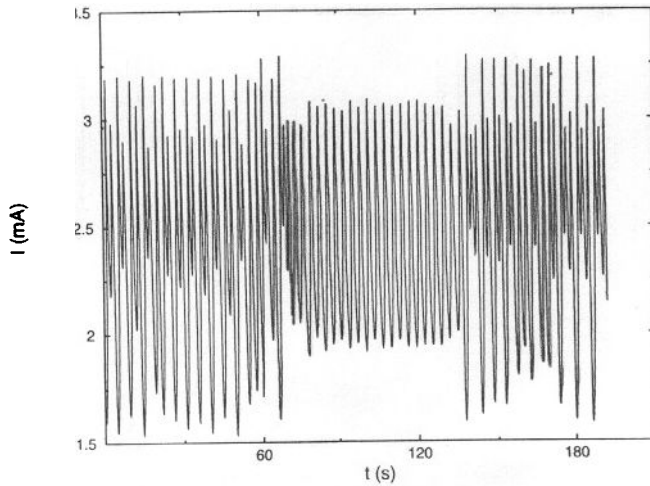


FIGURA 4. Controlando el caos en el sistema electroquímico usando el método de Pyragas. La razón de rotación es 2900 rpm, mientras que el potencial anódico es 0.715 V. Los parámetros de control usados son $\gamma = -0.19$ mV/mA y $\tau = 65$ pasos de la muestra.

órbita periódica y regresa a las oscilaciones caóticas nuevamente. La clara ventaja de aplicar control por retroalimentación consiste en la unificación de dos distintas estrategias de control, llamémoslas control derivativo y el método de Pyragas. Con la variación selectiva de los parámetros de control disponibles γ y ω , la estabilización de estados estacionarios inestables y órbitas periódicas pueden ser obtenidas. Resulta importante mencionar que una vez que la señal de retroalimentación desaparece durante el control, se asegura que el sistema no ha sido arrastrado a un régimen donde la dinámica blanco sea naturalmente estable.

4. Supresión de turbulencia química en el sistema extendido

4.1. Modelo numérico para la oxidación de CO

En esta sección consideramos el sistema extendido con condiciones a la frontera periódicas estudiadas extensivamente por Bär *et al.* [14, 15] y brevemente discutidas a continuación. Para mostrar la supresión de caos espacio temporal se considera el siguiente modelo, usado para la descripción de la oxidación de CO en una superficie de cristal simple Pt(110) bajo condiciones UHV [20, 21]:

$$\partial_t u = -\frac{u(u-1)}{\epsilon} \left(u - \frac{v+b}{a} \right) + D\nabla^2 u, \quad (6)$$

$$\partial_t v = f(u) - v, \quad (7)$$

donde la variable activadora u corresponde a la cobertura de CO adsorbido, mientras que la variable inhibidora v describe un cambio estructural. La función $f(u)$ es de la forma

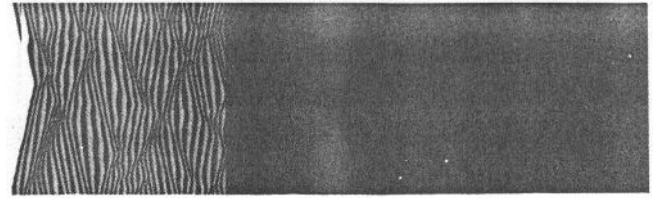


FIGURA 5. Gráfica espacio-tiempo para el sistema de osciladores acoplados con la implementación del control por retroalimentación global. El control produce la estabilización del estado homogéneo sin la desaparición de la señal de control. Los parámetros del sistema son $a = 0.84$, $\epsilon = 0.12$, $b = -0.045$ y $D = 1/5.2$ y los parámetros de control son $\gamma = 0.005$ y $\tau = 8$.

$$u < 1/3 \rightarrow f(u) = 0;$$

$$1/3 \leq u \leq 1 \rightarrow f(u) = 1 - 6.75u(u-1)^2;$$

$$u > 1 \rightarrow f(u) = 1.$$

Considerando los valores apropiados para los parámetros en una dimensión espacial, el modelo del sistema puede exhibir el comportamiento de un pulso viajero, turbulencia de amplitud y turbulencia de fase. El tamaño del sistema se escogió que fuera de 100 (unidades adimensionales) y fue dividido en una malla de 200 elementos para la simulación del modelo, usando un algoritmo de integración explícita con tiempo constante y pasos espaciales (100/200) sujetos a condiciones a la frontera periódicas.

El sistema difusivo acoplado exhibe dinámica turbulenta para los siguientes valores de los parámetros: $a = 0.84$, $\epsilon = 0.12$, $b = -0.045$ y $D = 1/5.2$. Las estrategias de control implementadas son presentadas en dos secciones correspondientes a retroalimentación y forzamiento externo, estas estrategias son capaces de suprimir la dinámica turbulenta por medio de la estabilización de un punto fijo y/o la estabilización de soluciones periódicas. La robustez de todos los resultados presentados en esta sección se verificó mediante la adición de una cantidad pequeña de fluctuaciones aleatorias.

4.2. Técnica de retroalimentación global retardada:

$$\gamma \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i(t - \tau)$$

A continuación implementamos una retroalimentación global con retraso al modelo que exhibe turbulencia química. La dinámica bajo la influencia del control es representada por

$$\begin{aligned} \partial_t u = & -\frac{u(u-1)}{\epsilon} \left(u - \frac{v+b}{a} \right) \\ & + D\nabla^2 u - \gamma \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i(t - \tau), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\partial_t v = f(u) - v. \quad (9)$$

La Fig. 5 muestra la implementación del control por retroalimentación global. El control lleva al sistema hacia un

estado homogéneo; no obstante, la señal de control permanece como una entidad que no se desvanece. Variando el valor de γ podemos ser capaces de estabilizar una gran cantidad de estados oscilatorios no turbulentos.

4.3. Forzamiento: $\gamma \sin(\omega t)$

En este caso uno de los sitios (#1) de la serie de osciladores difusamente acoplados es perturbado con un forzamiento periódico de la forma indicada a continuación. Bajo la influencia de forzamiento, la dinámica modificada de uno de los osciladores ($i = 1$) (las ecuaciones de evolución para el resto de los osciladores se mantienen intactas) es representada por

$$\partial_t u = -\frac{u(u-1)}{\epsilon} \left(u - \frac{v+b}{a} \right) + D \nabla^2 u - \gamma \sin(\omega t), \quad (10)$$

$$\partial_t v = f(u) - v. \quad (11)$$

La Fig. 6 muestra la gráfica de espacio-tiempo para el sistema extendido bajo el efecto del forzamiento local. Para la elección apropiada de ω y γ esta figura muestra claramente la inducción de orden y su consecuente propagación mientras que la supresión de la dinámica turbulenta es llevada a cabo. El estado estabilizado es un tren de pulsos viajeros estables que se propagan en una dimensión espacial. Este control vía perturbaciones periódicas locales es aplicable en situaciones experimentales y se mantiene tanto tiempo como el forzamiento sea aplicado. Las perturbaciones periódicas locales se propagan a los sitios vecinos, produciendo la aparición de un orden global.

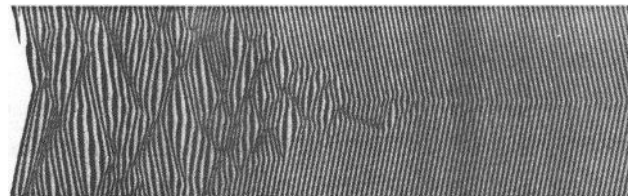


FIGURA 6. Gráfica espacio-tiempo para el sistema de osciladores acoplados con la implementación de forzamiento en un solo sitio. Estas perturbaciones periódicas locales se propagan a los sitios vecinos, produciendo la aparición de un orden global. Los parámetros del sistema son $a = 0.84$, $\epsilon = 0.12$, $b = -0.045$ y $D = 1/5.2$ y los parámetros de control son $\gamma = -0.5$ y $\omega = 0.05$.

5. Discusión

Los resultados que se presentaron exhiben la aparición de dinámica compleja en sistemas químicos con dependencia temporal y espacio temporal, y de hecho tanto las simulaciones como los experimentos revelan que bajo las condiciones apropiadas en los parámetros, se puede observar dinámica caótica en el sistema. La complejidad observada es entonces analizada y subsecuentemente controlada usando el forzamiento apropiado y/o técnica de retroalimentación. La supresión de caos por medio de su conversión a una dinámica periódica o a la formación de patrones estables, puede ser de gran importancia en aquellos sistemas donde la presencia de caos pueda provocar deficiencias en su desempeño.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo del proyecto No. 26076-E (CONACYT, México).

1. W.L. Ditto, S.N. Rauseo, and M.L. Spano, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3211.
2. E.R. Hunt, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1953.
3. E. Ott, C. Grebogi, and J.A. Yorke, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1196.
4. R.W. Rollins, P. Parmananda, and P. Sherard, *Phys. Rev. E* **47** (1993) R780.
5. Z. Gills *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3169.
6. P. Parmananda *et al.*, *Phys. Rev. E* **49** (1994) 5007.
7. S. Biewalski, M. Bouazaoui, D. Derozier, and P. Glorieux, *Phys. Rev. A* **47** (1993) 3276.
8. P. Parmananda *et al.*, *Phys. Rev. E* **59** (1999) 5266.
9. H. Gang and Q. Zhilin, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 68.
10. D. Auerbach, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1184.
11. I. Aranson, H. Levine, and L. Tsimring, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 2561.
12. D. Battogtokh and A. Mikhailov, *Physica D* **90** (1996) 84.
13. P. Parmananda, M. Hildebrand, and M. Eiswirth, *Phys. Rev. E* **56** (1997) 239.
14. M. Bär, N. Gottschalk, M. Eiswirth, and G.J. Ertl, *Chem. Phys.* **100** (1994) 1202.
15. M. Bär and M. Eiswirth, *Phys. Rev. E* **48** (1993) R1635.
16. R. Mettin and T. Kurz, *Phys. Lett. A* **206** (1995) 331.
17. F.A. Jackson *Phys. Lett. A* **151** (1990) 478.
18. H.D. Dewald, P. Parmananda, and R.W. Rollins, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1969.
19. M.T.M. Koper and P. Gaspard, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4945.
20. P. Parmananda, M. Rivera, and R. Madrigal, *Electrochimica Acta* **44** (1999) 4677.
21. K. Pyragas, *Phys. Lett. A* **170** (1992) 421.