

## MESURE D'IMPÉDANCE SUR UN SYSTÈME AUTO-OSCILLANT

C. TULEAU<sup>1</sup>, F. BERTHIER<sup>1</sup>, B. LE GORREC<sup>2</sup>, C. MONTELLA<sup>2</sup>, J.P. DIARD<sup>2</sup>

*1. Laboratoire d'Étude des Matériaux Hors Équilibres,  
Université Paris XI, 91405 ORSAY*

*2. UMR 5631, CNRS-INPG, Laboratoire d'Électrochimie et de  
Physicochimie des Matériaux et Interfaces,  
Domaine Universitaire - BP 75  
38402 SAINT MARTIN D'HERES*

Nous présentons dans cette communication des diagrammes d'impédances expérimentaux obtenus en mode potentiostatique et galvanostatique sur l'oscillateur Ni|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>. La comparaison de ces diagrammes est surprenante: hormis l'arc hautes fréquences (correspondant à la capacité de double couche) identique pour les deux diagrammes, les arcs basses fréquences sont symétriques par rapport au plan  $x = R_t$ . Pour interpréter ce résultat nous étudions le système de Van der Pol. Ce système présente pour certaines valeurs de paramètres des oscillations périodiques. Après avoir défini l'impédance linéaire du système, on étudie la stabilité du système forcé périodiquement, et on détermine la valeur théorique des coefficients du développement en série de Fourier.

## 1. Introduction

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique permet de caractériser un système en le forçant de manière périodique pour des pulsations variées, à une amplitude donnée. La valeur de l'amplitude du signal est généralement faible pour respecter les conditions de linéarité. Lorsque le système est stable, la réponse du système est périodique, de même période que le signal d'entrée, quelque soit sa valeur. Les premiers coefficients du développement numérique en série de Fourier donnent la valeur de l'impédance.

Une des méthodes d'étude, utilisée en dynamique des systèmes pour caractériser un système auto-oscillant, consiste également à forcer ce système en lui imposant un signal d'entrée périodique. En fonction de l'amplitude du signal d'entrée et de sa pulsation, la réponse du système est soit périodique, de même pulsation que le signal d'entrée ou non, soit aperiodique. Le tracé des langues d'Arnold permet de synthétiser la périodicité ou non du système de manière schématique en fonction de la pulsation et de l'amplitude imposées [1]. Effectuer une mesure d'impédance revient donc à parcourir un diagramme de langues d'Arnold pour une valeur de l'amplitude donnée.

De telles mesures ont été réalisées pour étudier la dissolution transpassive du nickel en milieu  $H_2SO_4$  1M. Pour des valeurs de tension comprises entre 0,8 et 1 V/ESS ce système est stable pour une commande en tension et instable pour une commande en courant. Nous avons montré précédemment, à partir de l'analyse des pôles et des zéros de l'impédance faradique, la présence d'une *bifurcation de Hopf* à 0,8 V/ESS [2]. Lorsqu'on impose un courant supérieur à cette limite des oscillations harmoniques apparaissent spontanément. Nous montrons sur la figure 1a un diagramme expérimental mesuré pour une commande en tension. La partie capacitive liée à la capacité de double couche n'est pas représentée. La particularité de ce diagramme provient la présence de parties réelles négatives. Sur la figure 1b nous présentons le diagramme d'impédance obtenu pour une commande en courant équivalente ( $I = 170 \mu A$  et  $\Delta I = 15 \mu A$ ). La comparaison des deux diagrammes est surprenante: les arcs basses fréquences sont presque symétriques par rapport au plan  $x = R_t$ .

Pour interpréter ce résultat nous étudions le système de Van der Pol [3][4]. Ce système présente pour certaines valeurs de paramètres des oscillations périodiques. On se propose d'étudier de manière théorique et par simulation numérique l'impédance non linéaire du système selon la valeur de l'amplitude et de la pulsation du signal d'entrée.

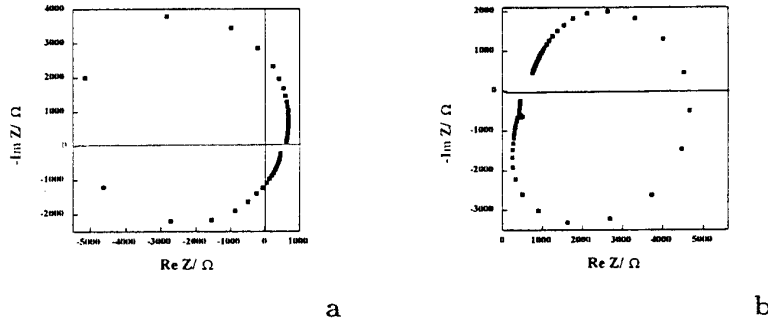


Fig. 1 : Diagramme d'impédance expérimentaux obtenus pour une commande en tension (a) et en courant (b).

## 2. Système de Van der Pol

L'équation de Van der Pol s'écrit sous sa forme la plus simple :

$$\ddot{x} + d(x^2 - 1)\dot{x} + x = c, \quad (2.1)$$

Pour étudier la stabilité de ce système et l'existence éventuelle de bifurcation de Hopf [5][6], cette équation est réécrite sous la forme d'un système de deux équations différentielles du premier ordre :

$$\begin{aligned} \dot{x} &= y, \\ \dot{y} &= c - x - d(x^2 - 1)y. \end{aligned} \quad (2.2)$$

La stabilité du système est obtenue à partir du calcul des valeurs propres issues de la matrice Jacobienne. Le polynôme caractéristique est :

$$\lambda^2 + d(c^2 - 1)\lambda + 1 \quad (2.3)$$

dont on déduit que si  $1 - \frac{d^2}{4}(c^2 - 1) > 0$ , alors les valeurs propres sont complexes conjuguées de partie réelle  $-\frac{d^2}{2}(c^2 - 1)$ .

- Lorsque  $d$  est suffisamment petit, pour  $|c| = 1$ , les valeurs propres sont imaginaires pures. Il est alors facile de montrer que les points stationnaires  $c = \pm 1$  sont bien des valeurs de bifurcation de Hopf. Pour toute valeur de  $|c| < 1$ , une trajectoire

périodique stable existe. Cette trajectoire est même unique. La matrice Jacobienne aux points de bifurcation est

$$\begin{pmatrix} 0 & \omega \\ -\omega & 0 \end{pmatrix}, \text{ avec } \omega = 1. \quad (2.4)$$

La période des oscillations est donc  $2\pi$ . Puisque  $d$  est petit, l'équation (2.1) peut être considérée comme une perturbation de l'équation  $\ddot{x} + x = 0$ , dont les solutions représentées dans le plan de phase, sont proches d'un cercle.

- Lorsque  $d$  est grand, les oscillations observées sont des oscillations de relaxation, dont l'orbite représentée dans le plan de phase a la forme d'un "canard" [6].

La figure 2 représente l'orbite du cycle limite pour  $d = 0,5$  (a),  $d = 10$  (b) avec  $c = 0$ .

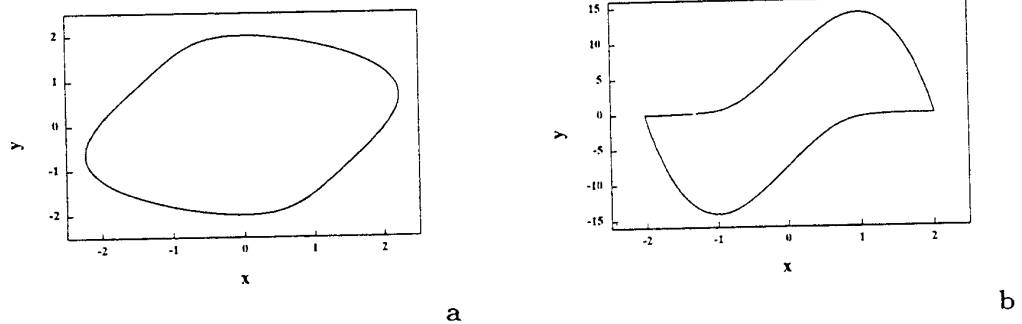


Fig. 2 : Cycle limite du système de Van der Pol pour  $c = 0$ ,  $d = 0,5$  (a) et  $d = 10$  (b).

### 3. Equation de Van der Pol forcée

Le système forcé est décrit par l'équation

$$\ddot{x} + d(x^2 - 1)\dot{x} + x = c + \Gamma \cos(\omega t), \quad (3.1)$$

Suivant la valeur du rapport  $\omega/\omega_0$ , où  $\omega_0$  représente la pulsation propre du système, la solution est périodique ou non périodique.

On considère  $\omega_s$ , la pulsation de la solution périodique. On obtient :

$$\cos\left(\omega\left(t + \frac{2\pi}{\omega_s}\right)\right) = \cos(\omega t) \implies \frac{\omega}{\omega_s} = n, n \in N \quad (3.2)$$

D'autre part puisque la solution du système non-forcé a pour période  $2\pi/\omega_0$ , la relation suivante doit également être vérifiée :

$$\cos\left(\omega\left(t + \frac{2\pi}{\omega_0}\right)\right) = \cos(\omega t) \implies \frac{\omega}{\omega_0} = m, m \in N \quad (3.3)$$

ce qui conduit à  $\omega_s/\omega_0 = n/m$ , avec  $n < m$ . Lorsque  $\omega/\omega_0$  est un irrationnel, alors la solution est aperiodique.

On suppose maintenant l'existence d'une solution periodique, de même pulsation que le signal d'entree, de la forme  $x(t) = c + a(t) \cos(\omega t) + b(t) \sin(\omega t)$ , où  $a$  et  $b$  sont deux fonctions lentement variables. En inserant cette expression dans l'equation (3.1) et en identifiant les termes constants, les termes en  $\cos(\omega t)$  et en  $\sin(\omega t)$ , on obtient le systeme :

$$\begin{aligned} a \dot{a} + b \dot{b} &= 0 \\ \dot{a} d(c^2 - 1 + \frac{3}{4}a^2 + \frac{1}{4}b^2) + \dot{b} (2\omega + \frac{abd}{2}) &= \Gamma + (\omega^2 - 1)a + \omega bd(1 - c^2 - \frac{1}{4}r^2) \\ \dot{a} (2\omega - \frac{abd}{2}) + \dot{b} d(1 - c^2 - \frac{3}{4}b^2 - \frac{1}{4}a^2) &= (1 - \omega^2)b + \omega ad(1 - c^2 - \frac{1}{4}r^2) \end{aligned} \quad (3.4)$$

avec  $r = \sqrt{a^2 + b^2}$ . Seuls les points stationnaires  $\dot{a} = \dot{b} = 0$  peuvent donner lieu à des cycles limites. Apres simplification du systeme (3.4), en eleuant au carré les deux equations et en les additionnant on obtient :

$$\gamma^2 = r^2 \left( v^2 + \left( 1 - c^2 - \frac{1}{4}r^2 \right)^2 \right), \text{ avec } \gamma = \frac{\Gamma}{\omega d} \text{ et } v = \frac{\omega^2 - 1}{\omega d} \quad (3.5)$$

La resolution de cette equation du sixieme degre en  $r$  (qui admet une ou trois solutions positives reelles) permet de determiner les valeurs de  $a$  et de  $b$ . Mais l'obtention de  $a$  et de  $b$  n'assure pas pour autant l'existence d'un cycle limite! Pour etudier les conditions de stabilite d'une solution periodique, on ecrit de nouveau le systeme (3.4) en negligeant les termes  $\dot{a} d$  et  $\dot{b} d$ . Cette hypothese est raisonnable lorsque  $d$  est petit et que  $a$  et  $b$  sont des fonctions lentement variables. Les conditions de stabilite sont obtenues à partir de la matrice Jacobienne  $J$  de ce systeme simplifie :

$$\text{tr}(J) \leq 0, \det(J) \geq 0 \text{ et } (\text{tr}(J), \det(J)) \neq (0, 0) \quad (3.6)$$

La resolution de ces conditions permet de tracer un diagramme de stabilite sur lequel figurent les differents types de points stationnaire. La figure 3 represente un tel diagramme pour  $c = 0,7$  et  $d = 0,02$ . Un cycle limite est obtenu lorsque le point stationnaire  $(a, b)$  est un noeud stable ou une spirale stable.

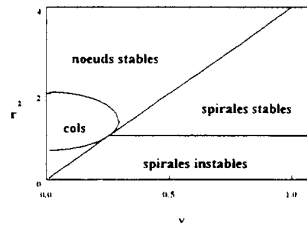


Fig. 3 : Diagramme de stabilite pour  $c = 0,7$ ,  $d = 0,02$ .

Cette méthode conclut sur l'existence ou non d'une solution périodique de même pulsation que le signal d'entrée et donne le cas échéant une solution approchée. Cependant, dans le cas de non existence, il est possible qu'une solution de pulsation différente existe. On peut ainsi rechercher les solutions périodique de pulsation  $\omega_s = \omega/n$ , en posant  $x(t) = c + a \cos(\omega_s t) + b \sin(\omega_s t) + g \cos(\omega t)$ , où  $g = \Gamma / (n^2 - 1)$ .

#### 4. Langues d'Arnold

Le diagramme des langues d'Arnold permet de représenter, dans un système de coordonnées particulières, la pulsation du signal périodique de sortie. Plus précisément, il s'agit d'un graphique dont l'axe des abscisses représente le rapport  $\omega/\omega_0$ , l'axe des ordonnées l'amplitude  $\Gamma$  de la modulation sinusoïdale, et sur lequel on fait apparaître en fonction de ces coordonnées, le rapport  $\omega/\omega_s$ .

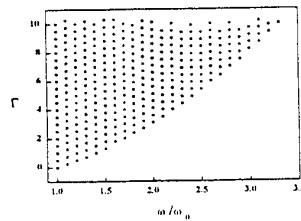


Fig. 4 : Langue d'Arnold  $\omega/\omega_0 = 1$  pour  $c = 0,7$ ,  $d = 0,02$ .

La figure 4 représente la langue d'Arnold principale ( $\omega/\omega_0 = 1$ ) pour les mêmes valeurs de paramètres que précédemment. Pour  $\omega/\omega_0 \neq 1$ , lorsque  $\Gamma$  augmente le rapport  $\omega/\omega_s$  décroît. En effet lorsque l'amplitude augmente le terme sinusoïdal va imposer sa pulsation. Par conséquent  $\omega/\omega_s$  qui pour une amplitude nulle vaut  $\omega/\omega_0$ , tend petit à petit vers la valeur 1. On note aussi que lorsque  $\omega/\omega_0$  est irrationnel et l'amplitude faible aucune solution périodique n'existe.

#### 5. Impédance du système de Van der Pol

L'impédance linéaire est déduite de l'équation de Van der Pol. Elle a pour expression :

$$Z_L(x, p) = \frac{1}{p^2 + d(x^2 - 1)p + 1}, \text{ avec } p = j\omega \quad (5.1)$$

où  $x$  représente le point stationnaire étudié et  $\omega$  la pulsation du signal d'entrée.

On considère le cas où le signal de sortie est périodique.

- Lorsque  $\omega_s = \omega$ , les signaux d'entrée et de sortie s'écrivent sous la forme  $E(t) = c + \Gamma \cos(\omega t)$  et  $S(t) = a_0 + a_1 \cos(\omega t) + b_1 \sin(\omega t)$ . Dans le plan de Laplace, les signaux d'entrée et de sortie s'écrivent :

$$E(p) = \frac{c}{p} + \Gamma \frac{p}{p^2 + \omega^2}, S(p) = \frac{a_0}{p} + a_1 \frac{p}{p^2 + \omega^2} + b_1 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \quad (5.2)$$

L'impédance non linéaire définie par  $S(j\omega)/E(j\omega)$  a pour expression :

$$Z_{NL}(c, j\omega) = \frac{a_1 - b_1 j}{\Gamma} \quad (5.3)$$

Les termes  $a_1$  et  $b_1$  correspondent aux premiers coefficients d'un développement en série de Fourier. D'après l'étude du §3, ils vérifient l'équation (3.1) et sont solution du système (3.4).

- Lorsque  $\omega_s = \omega/n$ , le signal de sortie est de la forme  $S(t) = a_0 + a_1 \cos(\omega_s t) + b_1 \sin(\omega_s t) + a_n \cos(\omega t) + b_n \sin(\omega t)$ , et dans le plan de Laplace :

$$S(p) = \frac{a_0}{p} + a_1 \frac{p}{p^2 + \omega_s^2} + b_1 \frac{\omega_s}{p^2 + \omega_s^2} + a_n \frac{p}{p^2 + \omega^2} + b_n \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \quad (5.4)$$

L'expression de l'impédance non linéaire est alors :

$$Z_{NL}(c, j\omega) = \frac{a_n - b_n j}{\Gamma} \quad (5.5)$$

Seul les termes  $a_n$  et  $b_n$  qui correspondent aux derniers coefficients d'un développement en série de Fourier, interviennent dans cette expression. L'expression théorique du coefficient  $a_n$  situé devant  $\cos(\omega t)$  est connue et égale à  $\Gamma / (n^2 - 1)$ .

## 6. Résultats

On se place de nouveau dans le cas où le signal de sortie est périodique.

- Lorsque  $\omega_s = \omega$ , il est possible de remplacer  $a$  par  $a_1 = \Gamma \operatorname{Re}(Z_L(c, p)) = -\frac{\gamma v}{v^2 + (c^2 - 1)^2}$  dans le système d'équations (3.4).  $b$  est alors solution de l'équation :

$$b^2 + 4\frac{v}{a}b + 4(c^2 - 1) + a^2 = 0 \quad (6.1)$$

Le discriminant est positif. Seule la racine également solution de l'équation (3.5) est prise en compte. Le point d'impédance non-linéaire a donc la même partie réelle que l'impédance linéaire, et une partie imaginaire négative au lieu de positive. Lorsqu'on remplace  $b$  par  $b_1 = -\Gamma \operatorname{Im}(Z_L(c, p)) = \frac{\gamma(c^2 - 1)}{v^2 + (c^2 - 1)^2}$  dans le système d'équations (3.4), aucune solution n'est trouvée pour  $a$ .

**Remarque 1.** Le couple  $(a_1, b_1) = (\Gamma \operatorname{Re}(Z_L(c, p)), +\Gamma \operatorname{Im}(Z_L(c, p)))$  est solution du système lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$\Gamma^2 = -8 (c^2 - 1) \left( (\omega^2 - 1)^2 + (\omega d (c^2 - 1))^2 \right). \quad (6.2)$$

Dans ce cas le point correspondant à la mesure a la même partie réelle que celui du diagramme théorique et une partie imaginaire égale mais de signe opposée.

- Lorsque  $\omega_s = \omega/n$ , la partie réelle de l'impédance non-linéaire est égale à  $\Gamma/(n^2 - 1)$ . La partie imaginaire peut uniquement être estimée par résolution numérique. D'autre part l'expression théorique de l'impédance non linéaire fait intervenir les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  qui correspondent à la  $n^{\text{ième}}$  harmonique du signal de sortie.

Le tableau 1 donne quelques valeurs de l'impédance théorique linéaire et non linéaire pour  $c = 2$  et une amplitude du signal d'entrée faible  $\Gamma = 10^{-2}$ . On constate que le calcul théorique des valeurs des coefficients en série de Fourier donne des résultats en accord avec l'impédance linéaire.

$\omega = 10$	$Z_L(p) = -0,0101 - 6,1 \cdot 10^{-5} I$	$Z_{NL}(p) = -0,0101 - 6,1 \cdot 10^{-5} I$
$\omega = 1$	$Z_L(p) = -16,67 I$	$Z_{NL}(p) = -16,67 I$
$\omega = 10^{-1}$	$Z_L(p) = -1,01006 - 6,12 \cdot 10^{-3} I$	$Z_{NL}(p) = -1,01006 - 6,12 \cdot 10^{-3} I$

**Table 1 :** Comparaison entre  $Z_L$  et  $Z_{NL}$  pour  $c = 2$ ,  $d = 0,02$  et  $\Gamma = 10^{-2}$ .

Au point stationnaire  $c = 0,7$  pour ( $d = 0,02$ ), les valeurs des coefficients en série de Fourier obtenues par le calcul théorique sont égales à celles obtenues par une intégration numérique. Le tableau 2 montre pour quelques valeurs de  $\omega$  que l'impédance non linéaire a la même partie réelle que l'impédance linéaire. L'impédance non linéaire est caractérisée par des parties imaginaires de signe opposé à celle de l'impédance linéaire. La mesure de l'impédance non linéaire est réalisée sur le cycle limite stable et non sur le point stationnaire instable.

$\omega = 3$	$Z_L(p) = -0,1249 + 4,8 \cdot 10^{-4} I$	$Z_{NL}(p) = -0,125 + 1,1 \cdot 10^{-4} I$
$\omega = 2$	$Z_L(p) = -0,33 - 2,26 \cdot 10^{-3} I$	$Z_{NL}(p) = -0,33 + 1,0 \cdot 10^{-2} I$
$\omega = 1$	$Z_L(p) = 98,04 I$	$Z_{NL}(p) = -1,26 I$
$\omega = 0,1$	$Z_L(p) = 1,0101 + 1,04 \cdot 10^{-3} I$	$Z_{NL}(p) = 1,007 - 5,07 \cdot 10^{-2} I$

**Table 2 :** Comparaison entre  $Z_L$  et  $Z_{NL}$  pour  $c = 0,7$ ,  $d = 0,02$  et  $\Gamma = 10^{-2}$ .

Lorsque  $\Gamma$  est plus petit, le signal de sortie est quasipériodique (la partie réelle de l'impédance non linéaire est égale à  $\Gamma/(n^2 - 1)$ ) ou apériodique (la résolution est alors purement numérique). Enfin on peut imaginer réaliser une mesure d'impédance pour lequel

l'amplitude du signal d'entrée n'est pas fixée mais suit une variation selon la pulsation imposée suivant la relation (6.2). Le graphe de l'impédance non linéaire est alors exactement symétrique au graphe d'impédance linéaire par rapport à l'axe des réels comme le montre les valeurs indiquées dans le tableau 3.

$\omega = 3$ et $\Gamma = 1616,16$	$Z_L(p) = -0,1249 + 4,8 \cdot 10^{-4} I$	$Z_{NL}(p) = -0,125 - 4,8 \cdot 10^{-4} I$
$\omega = 2$ et $\Gamma = 6,06$	$Z_L(p) = -0,33 - 2,26 \cdot 10^{-3} I$	$Z_{NL}(p) = -0,33 + 2,26 \cdot 10^{-3} I$
$\omega = 1$ et $\Gamma = 0,026$	$Z_L(p) = 98,04 I$	$Z_{NL}(p) = -98,04 I$
$\omega = 0,1$ et $\Gamma = 1,99$	$Z_L(p) = 1,0101 + 1,04 \cdot 10^{-3} I$	$Z_{NL}(p) = 1,007 - 1,04 \cdot 10^{-3} I$

Table 2 : Comparaison entre  $Z_L$  et  $Z_{NL}$  pour  $c = 0,7$ ,  $d = 0,02$  et  $\Gamma$  variable.

On obtient alors le graphe d'impédance suivant :

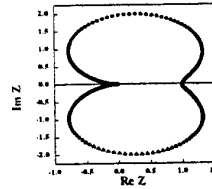


Fig. 5 : Diagramme d'impédance linéaire (cercles) et non linéaire (triangles) pour  $c = 0,7$ ,  $d = 1$  et  $\Gamma$  variable.

**Remarque 2.** Pour un système forcé avec un sinus au lieu d'un cosinus (3.1), l'expression de l'impédance devient  $Z_{NL}(c, j\omega) = (b_1 + ja_1)/\Gamma$ , lorsque  $\omega_s = \omega$ . Le graphe de l'impédance non linéaire est alors symétrique du graphe de l'impédance linéaire par rapport à l'axe des imaginaires.

## 7. Conclusion

A partir de l'étude du système de Van der Pol, nous avons montré le lien qui existe entre le tracé de langues d'Arnold et celui d'un diagramme d'impédance. En prenant une amplitude du signal d'entrée suffisamment grande, pour imposer sa pulsation au système quelque soit la valeur de la pulsation, il est possible d'avoir l'expression théorique de l'impédance non linéaire théorique. La mesure de l'impédance d'un système auto-oscillant est en fait réalisée, pour chaque pulsation, sur le cycle limite stable et non sur le point de fonctionnement stationnaire instable. Les non-linéarités agissent comme des forces de rappels et le diagramme non-linéaire est caractéristique d'un système stable. C'est pourquoi il est à peu près symétrique par rapport à l'axe des imaginaires (dans le cas d'un système forcé avec un

sinus) au graphe d'impédance linéaire. Pour une amplitude plus faible, l'impédance non-linéaire ne peut être obtenue que par résolution numérique. On peut simplement signaler que le diagramme devrait présenter des points à partie réelle presque nulle ( $\Gamma / (n^2 - 1)$ ). L'étude théorique de l'impédance non-linéaire d'un mécanisme réactionnel susceptible de décrire la dissolution transpassive sera présentée ultérieurement.

### Références

- [1] V. I. Arnol'd. *Ordinary Differential Equations*, MIT Press, Cambridge, Mass (1973).
- [2] V. Alonzo, F. Berthier, J.-P Diard et V. Seignole, J. Chim. Phys, 94 (1997) 1763-1778.
- [3] D. W Jordan and P. Smith. *Nonlinear Ordinary Differential Equations*, Clarendon, Oxford (1987).
- [4] R. Mettin, U. Parlitz and W. Lauterborn, Int. J. Bifurcation and Chaos, 3 (1993) 1529.
- [5] J. Guckenheimer and P. Holmes. *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*, Springer, New York (1983).
- [6] P. Glendinning. *Stability, Instability and Chaos: an introduction to the theory of nonlinear differential equations*, MIT Press, Cambridge (1994).