

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

**RAZVOJ METODA ZA KVANTIFIKACIJU HAOSA U
NELINEARNIM REAKCIONIM SISTEMIMA**

-Doktorska disertacija-

Kandidat
mr Ana Ivanović

Beograd, 2010.

Mentor

dr Ljiljana Kolar – Anić

redovni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Željko Čupić

Naučni savetnik

IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo u Beogradu

Članovi komisije za odbranu doktorske disertacije:

dr Ljiljana Kolar – Anić

redovni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Željko Čupić

Naučni savetnik

IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo u Beogradu

dr Slobodan Anić

vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu

dr Dragomir Stanisavljev

Vanredni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Ova doktorska disertacija urađena je u IHTM- Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo. Izradu disertacije finansiralo je Ministarstvo nauke Republike Srbije.

*S dubokim poštovanjem se zahvaljujem svojim mentorima **prof. dr Ljiljani Kolar – Anić** i **dr Željku Čupiću** na zalaganju, savetima i stručnoj pomoći, koju su mi nesebično pružali tokom izrade ove disertacije.*

*Posebnu zahvalnost dugujem **v. Prof .dr Slobodanu Aniću** na pomoći i izuzetno korisnim savetima tokom izrade teze.*

*Zahvaljujem se i **v. Prof .dr Dragomiru Stanisavljevu** na razumevanju i pažljivom pregledu rada.*

Koristim priliku da se zahvalim svim kolegama iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo na pomoći i korisnim savetima.

Veliko hvala mojim roditeljima na bezrezervnoj podršci.

I na kraju, svim srcem se zahvaljujem mom Bojanu na ljubavi, strpljenju i bezgraničnoj podršci.

Ivanović Ana

Cilj disertacije	1
UVOD	2
1. Teorija determinističkog haosa.....	7
1.1. Scenariji prelaska u haos	8
1.2. Oscilatorne reakcije	11
1.2.1 Bray- Lebhafsky oscilatorna reakcija	12
1.2.2. Osnovne karakteristike Bray-Liebhafsky oscilatornog sistema	13
i faktori koji na njega utiču	
1.2.3. Model mehanizma bray-liebhafsky oscilatorne reakcije	15
1.3. Primena Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije	19
1.4. Ispitivanje pojave haosa numeričkom simulacijom bl reakcije u	20
protočnom reaktoru	
1.5. Atraktori.....	21
1.5.1.Osobine čudnog atraktora	22
1.6. Određivanje dimenzije atraktora iz vremenskog signala	23
1.7. Poenkareovi preseki	24
1.8. Spektar snage i autokorelacija.....	26
1.9. Ljapunovljevi eksponenti	26
1.10. Kolmogorovljeva entropija	30
1.11. Fraktali i fraktalna dimenzija	31
1.11.1. Fraktalna struktura čudnih atraktora	32
1.11.2. Dimnzija prebrojavanja ćelija (Box-counting dimenzija)	33
1.11.2.1. Određivanje dimezije za Kantorov set	34
1.11.2.2. Konstrukcija Košeove (Koch) krive	35
1.11.3. Fraktalna dimezija prostora stanja atraktora	36
1.11.4. Korelaciona dimenzija	37
1.11.5. Korelaciona dimenzija za jedno-dimenzioni sistem	37
1.11.6. Ljapunovljeva dimenzija.....	39
1.11.7. Generalizovana dimenzija i generalizovana korelaciona suma	40
1.11.8. Multifraktali i spektar $f(\alpha)$	43
2. Numeričke simulacije.....	47
3. Kvalitativne metode u analizi složenih dinamičkih sistema	48
3.1. Simbolička dinamika	61

4. Kvantitativne metode u analizi složenih dinamičkih sistema	66
4.1. Ljapunovljevi eksponenti	66
4.2. Fraktali	68
4.3. Kvantitativna analiza lokalne širine atraktora u zoni Poenakreovog preseka	75
4.4. Opšti postupak kvantifikacije haosa	76
5. Kvantifikacija haosa na primeru sistema Bray-Liebhafsky	79
ZAKLJUČAK	101
Prilog I	103
LITERATURA	106

Cilj disertacije

Cilj disertacije je razvijanje metoda analize vremenskih serija dinamičkih sistema i primena za kvantifikaciju haosa u oscilatornoj reakciji Bray-Liebhafsky pod uslovima pri kojima se generišu različiti tipovi dinamike.

Konkretno, definiše se postupak karakterizacije vremenskih serija dobijenih iz kinetičke analize nelinearnih dinamičkih sistema. Za kompletnu karakterizaciju haosa kao najsloženijeg oblika dinamičkog sistema, potrebna je kombinacija većeg broja metoda, a potrebno je definisati i uslove pod kojima će svaka od njih dati pouzdani relevantni rezultat. Uspešnost predloženog postupka koji uključuje više poznatih, ali i novih, metoda za karakterizaciju haosa biće proverena na oscilatornoj reakciji Bray-Liebhafsky.

UVOD

Nelinearna dinamika je nova interdisciplinarna oblast koja se između ostalog bavi proučavanjem nelinearnih fenomena u složenim reakcionim sistemima. Poseban značaj ima za objašnjenje oscilatornih procesa u hemiji, fizičkoj hemiji i biohemiji, odnosno, svim onim reakcionim sistemima koji se mogu opisati pomoću stehiometrijskih izraza. U daljem tekstu, mi ćemo sve takve reakcione sisteme uglavnom posmatrati kroz najjednostavnije, hemijske reakcione sisteme¹.

U oscilatornim hemijskim reakcijama koncentracije reaktanata kaskadno opadaju, a koncentracije produkata kaskadno rastu u vremenu, dok koncentracije intermedijera naizmenično rastu i opadaju u vremenu u pravilnim razmacima sve dok se sistem ne ustali¹.

Oscilatorne reakcije, tokom kojih se odigravaju periodične promene u koncentraciji nekih reakcionih vrsta (reaktanata, produkata ili intermedijera) u vremenu, još je 1828. godine opisao Fišner (Fechner) u radu u kome govori o oscilatornom kretanju². Sedamdeset godina kasnije Osvald³ (Ostwald) je 1899. godine posmatrao rastvaranje jona hroma u kiselini, i zapazio da brzina rastvaranja periodično opada i raste. Međutim, kako su oba pomenuta sistema bila nehomogena, pretpostavljalo se da ne mogu postojati homogene oscilatorne reakcije.

Prvu homogenu oscilatornu reakciju, u kojoj se vodonik-peroksid razlaže na kiseonik i vodu, objavio je 1921. godine⁴ na univerzitetu u Kaliforniji u Berkliju William C. Bray kome se u istraživanju pridružio njegov student Herman Liebafsky⁵.

Oscilatorni sistemi predstavljaju predmet interesovanja velikog broja istraživača iz oblasti fizičke hemije, ali i istraživača koji se bave nelinearnim fenomenima u drugim oblastima⁶.

Oscilatorne reakcije mogu nastati u složenim reakcionim sistemima u kojima postoji veliki broj vrsta (reaktanti, produkti, intermedijeri). Hemijski sistemi u kojima nastaju oscilatorne reakcije moraju da sadrže povratnu spregu, tj. neki intermedijer ili produkt mora biti sposoban da utiče na brzinu svog nastajanja i nestajanja⁷.

Proučavanjem mehanizma po kome se odvijaju oscilatorne reakcije dobijaju se kvantitativni podaci (kritične vrednosti kontrolnih parametara, načini prelaska iz jedne dinamičke strukture u drugu, svojstvene vrednosti jakobijanske matrice u stacionarnom

stanju, relaksaciona vremena itd.) koji se mogu koristiti za ispitivanje i usaglašavanje teorijski postavljenih modela mehanizma sa eksperimentalnim rezultatima.

Oscilatorne reakcije mogu u uslovima koji su daleko od termodinamičke ravnoteže da ispolje nemonotonu evoluciju, kao i multistabilnost kada za isti skup parametara sistema, reakcija ima na raspolaganju više mogućih neravnotežnih stacionarnih stanja⁷.

Linearnim reakcionim sistemima pripadaju reakcije prvog reda kao i složeni lanci reakcija prvog reda, ali pod uslovom da ne dolazi do toplotnih promena¹.

Za razliku od linearnih, nelinearnim reakcionim sistemima pripadaju skoro sve hemijske reakcije, jer je brzina hemijske reakcije gotovo uvek nelinearna funkcija promenljivih vrednosti, npr. koncentracije konstituenata ili temperature. Nelinearni sistemi nastaju u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže i sastoje se od velikog broja konstituenata čije se interakcije matematički opisuju nelinearnim relacijama, a ispoljavaju linearnost samo u okolini ravnotežnog stanja¹.

Jedan od oblika dinamike sistema, kada se sistem nalazi daleko od termodinamičke ravnoteže, jeste kretanje po nuklini. Nuklina je deo faznog prostora u kome su promene koncentracija svih internih vrsta sem jedne jednake nuli, i može imati oblik prave ili krive linije. Kretanjem po nuklini objašnjava se pojava asimetričnih, takozvanih relaksacionih oscilacija, karakterističnih po dugotrajnim periodima monotone evolucije koju prekidaju kratkotrajni skokovi u kojima se koncentracije veoma brzo menjaju i do više redova veličine^{8,9}.

Nagle promene u nelinearnom sistemu mogu dovesti do pojave haosa u sistemu. Reč kaos i pridev haotičan koriste se da opišu vremensko ponašanje sistema koje je aperiodično, odnosno koje se nikada potpuno isto ne ponavlja, te kao takvo nema period ponavljanja⁶.

Istraživanja dinamike nelinearnih reakcionih sistema^{1,6,9} udaljenih od ravnoteže obuhvataju i različite oblike monotone i oscilatorne evolucije reakcionih sistema, kao i prelaze jednih u druge, odnosno bifurkacije. Pri tome, posebna pažnja se posvećuje regularnim oscilatornim procesima kao i oscilatornim procesima u neregularnom periodičnom režimu poznatom pod nazivom deterministički kaos¹⁰. Deterministički kaos označava neuređeno, aperiodično kretanje određeno determinističkim dinamičkim zakonima. Pojam deterministički kaos je povezan sa stohastičkom pojavom datih uređenih dinamičkih struktura koje se aperiodično u vremenu ispoljavaju u posmatranom sistemu, mada su date sekvence izazvane determinističkim dinamičkim zakonima. Za razliku od

determinističkih, postoje i stohastički sistemi kod kojih se buduće ponašanje sistema može predvideti samo kroz verovatnoću nalaženja sistema u određenom stanju ili kroz evoluciju srednje vrednosti fizičke veličine koja oslikava njegovo dinamičko stanje.

Jedan od problema u istraživanjima dinamike pomenutih reakcionih sistema jeste identifikacija oblika dinamike u graničnim slučajevima, koji se javljaju u blizini bifurkacije. Bifurkacija je kvalitativna promena dinamike do koje dolazi pri kontinualnoj promeni vrednosti nekog kontrolnog parametra, kao što je specifična brzina protoka, temperatura ili koncentracija nekog od reaktanata. Iako konstanta brzine ne može da bude kontrolni parametar u eksperimentalnim istraživanjima, u slučaju numeričkih simulacija može se tretirati kao neka vrsta kontrolnog parametra. S obzirom na to da su dinamičke strukture u faznom prostoru koncentracija predstavljene faznom trajektorijom, bifurkacija odražava kvalitativne promene koje se dešavaju u faznom prostoru dinamičkog sistema tokom varijacije kontrolnog parametra¹⁰. Trajektorija dinamičkog sistema u faznom prostoru posle prolaska tranzijentnog perioda naziva se atraktor i u zavisnosti od sistema ima različite oblike (stacionarno stanje, granični krug, torus, čudni atraktor). Vrednost kontrolnog parametra pri kojoj dolazi do bifurkacije dinamičkog sistema je bifurkaciona tačka, dok se grafik bifurkacionih tačaka u parametarskom prostoru naziva bifurkacioni dijagram.

Aperiodične oscilacije reakcionih sistema nastaju pod strogo kontrolisanim uslovima i bez obzira na njihovu prividnu neuređenost i dokazanu nepredvidljivost, odlikuju se determinističkim karakterom u pogledu niza osobina. U proučavanju zakonitosti aperiodičnih oscilacija nezaobilazni korak je određivanje tih invarijantnih osobina, kao i karakterizacija tipa haosa njihovom kvantifikacijom, što se uobičajeno naziva kvantifikacijom haosa. Međutim, zakonitosti nelinearne dinamike mogu se sagledati iz vremenskih serija samo uz pomoć specifičnih, sofisticiranih metoda analize, bez obzira na to da li su izvorni podaci dobijeni eksperimentalnim merenjima nekog signala ili numeričkim simulacijama.

Složenost problema karakterizacije nelinearne dinamike najbolje se vidi na primeru determinističkog haosa koji je najsloženija forma nelinearne dinamike. Primeri determinističkog haosa su identifikovani u najrazličitijim prirodnim i društvenim sistemima uključujući industrijski važne katalitičke reakcije¹¹⁻¹³, biohemijske procese u ćelijama živih organizama¹⁴, dinamiku ekosistema¹⁵, ekonomiju¹⁶, saobraćaj¹⁷. Pokazalo se da, bez obzira na prirodu sistema, dinamika nekog od tipova determinističkog haosa

pokazuje uvek iste, univerzalne osobine⁹. Nelinearni reakcioni sistemi pokazali su se kao odličan izvor za dobijanje kontrolisanog haotičnog stanja u laboratorijskim uslovima, kao dinamičkog stanja koje se može reprodukovati, iako se zbog osetljivosti na početne uslove u svakom pojedinačnom eksperimentu dobija različita vremenska serija. Pritom, sami položaji oscilacija u vremenu međusobno se razlikuju za dve serije dobijene pod istim uslovima. Zbog haotične prirode fenomena, za iste vrednosti početnih uslova nikada se ne dobija potpuno ista vremenska serija. Zato je neophodno određivanje kvantitativnih pokazatelja haosa da bi se dobile nove informacije o fizičko-hemijskoj prirodi reakcionog sistema koja prouzrokuje ovu pojavu. U slučaju nelinearnih reakcionih sistema, to se najčešće postiže kroz vrednosti konstanti brzina u odgovarajućem modelu reakcionog mehanizma.

Direktno vizuelno razlikovanje haotičnih i regularnih oscilacija moguće je samo u retkim slučajevima i sa velikom dozom nepouzdanosti. Zato kvantifikacija haosa često predstavlja jedini način da se pouzdano identifikuje oblik dinamike. Osim toga, kvantitativni pokazatelji haosa nose u sebi sofisticirane informacije o suptilnoj prirodi mehanizma koji je odgovoran za nastanak ove najsloženije forme nelinearne dinamike.

Pored kvantitativnih, postoje i kvalitativni pokazatelji determinističkog haosa: geometrija atraktora¹⁸, Poenkareov presek^{9,19}, spektar snage⁹, autokorelaciona funkcija^{6,10}.

Prisustvo haosa u sistemima može biti potvrđeno određivanjem najvećeg pozitivnog Ljapunovljevog (Lyapunov) eksponenta koji pokazuje kako se menja rastojanje dve bliske početne tačke tokom evolucije dinamičkog sistema. Zatim, Kolmogorovljevom entropijom (K - entropijom) koja je mera neuređenosti, odnosno haotičnosti sistema. Kako su mnogi nelinearni sistemi osetljivi na početne uslove, njihove trajektorije u faznom prostoru, koje su u početku bliske, teže da se razdvajaju i tako kod haotičnih sistema formiraju atraktore čudne, fraktalne geometrije. Fundamentalna odlika fraktalnih objekata je samo-sličnost, što znači da su delovi objekta slični celini. Posledica ove osobine je zakon skaliranja koji omogućava da se objekat u celini okarakterise određenim eksponentom - fraktalnom dimenzijom.

Pored toga, značajan kvalitativni pokazatelj haosa je Poenkareov presek koji omogućuje da se, na primer, iz njegovog izgleda u dvodimenzionalnoj ravni može odrediti karakter kretanja koje ga generiše u trodimenzionalnom faznom prostoru. Zatim, spektar snage je pogodan za kvalitativno razlikovanje sistema sa haotičnom dinamikom od periodične dinamike sa više frekvencija, dok autokorelaciona funkcija meri korelaciju (sličnost) signala

sa samim sobom u različitim vremenskim intervalima. Korelacija je visoka za pravilne oscilacije, dok za haotične ona brzo opada na nulu^{6,10}.

I pored brojnih pokušaja, kvantifikacija haosa je i dalje netrivialni problem koji nema jedinstveno rešenje⁶. Poznato je da je za adekvatnu karakterizaciju haotične dinamike neophodna kombinacija više metoda, ali nije definisano koje metode treba koristiti u pojedinim slučajevima i kada će neka od njih dati pouzdani relevantni rezultat^{9,10}. Način na koji se same metode koriste često je u velikoj meri arbitraran i zato kvalitet publikovanih rezultata ponekad više zavisi od iskustva istraživača nego od prirode sistema. Dodatni problem ili uzrok svih prethodno pomenutih problema je visok nivo složenosti nelinearnih reakcionih sistema koji su pod uslovima pojave determinističkog haosa ekstremno osetljivi na početne uslove. Zato je neophodno razviti pouzdane algoritme kvantifikacije haosa, kako bi se iz dinamike mogle izvući merodavne informacije o fizičko-hemijskoj prirodi sistema.

1. TEORIJA DETERMINISTIČKOG HAOSA

Izraz haos potiče od Grčke reči $\chi\alpha\omicron\varsigma$ i označava neuređeno (aperiodično) stanje ili kretanje nekog sistema. Aperiodično ponašanje označava da se nijedno stanje sistema ne ponavlja.

Teorija haosa je jedna od najzbudljivijih i najzagonetnijih oblasti koja se pojavila u poslednjih četrdesetak godina. Napredak teorije haosa omogućile su apstraktne matematičke ideje, dobro osmišljeni eksperimenti kao i pojava brzih kompjutera.

Teorija haosa opisuje ponašanje određenih dinamičkih sistema (sistema čije stanje evoluiraju tokom vremena), koji se odlikuju dinamikom veoma osetljivom na početne uslove. Kao rezultat ove osetljivosti koja se manifestuje eksponencijalnim rastom perturbacija, ponašanje haotičnih sistema izgleda slučajno. Ovo se događa čak i ako su ti sistemi deterministički, što znači da je njihova dalja dinamika u potpunosti određena početnim uslovima, bez uticaja slučajnih faktora. Ovo ponašanje poznato je kao deterministički haos, ili prosto haos.

Teorija haosa svojom širokom primenom u medicini, tehnici, ekonomiji, meteorologiji, zaštiti životne sredine..., pokazuje svoju interdisciplinarnu prirodu. U meteorologiji teorija haosa ukazuje na nemogućnost dugoročnog predviđanja vremena²⁰, u hemiji haos se javlja kao kompleksna forma kinetike hemijskih reakcija^{8,21,22}, u ekonomiji ova teorija omogućava razumevanje promena cena na berzama^{16,23}, u astronomiji upozorava da samo malo pomeranje nevelikog asteroida može uzrokovati raspad celog, dotad stabilnog, planetarnog sistema u svemiru²⁴. Iako je predviđanje budućnosti sistema u haotičnom režimu praktično nemoguće, pažljivijim promatranjem mogu se uočiti pravilnosti i zakonitosti koje omogućavaju bolje razumevanje mnogih prirodnih i društvenih pojava^{11-15,17,25-27}.

Osnovna karakteristika svih haotičnih sistema je da su nelinearni. Linearni sistemi ne prelaze u haos. Druga njihova osnovna karakteristika je da ukoliko su disipativni na haotične sisteme mora da deluje i spoljašnja pobuda. Zatim, ove sisteme karakteriše izuzetna osetljivost na početne uslove. Čak je i u otvorenom reaktoru, gde dinamičko stanje ne zavisi od vremena, atraktor haotičnog sistema beskonačna krivudava linija u faznom prostoru koja zauzima veliki deo faznog prostora i nigde se ne seče. U tom slučaju u funkciji početnih uslova, sistem će leći na atraktor, odnosno dodirivati atraktor, na potpuno različitim mestima. Zato se kaže da evolucija sistema mnogo zavisi od početnih

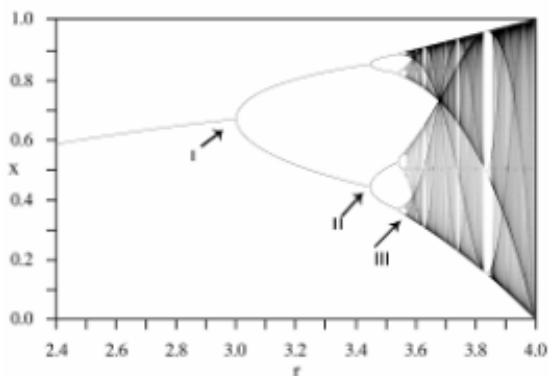
uslova. Za razliku od haotičnih, kod periodičnih sistema sa konačnim periodom, atraktor je konačna linija u faznom prostoru. Tačka dodira evolucije sistema i atraktora opet će zavisiti od početnih uslova, ali će sistem nezavisno od tačke dodira nastaviti da se kreće po uvek istoj kružnici. Samo približavanje kružnici i nedovršeni prvi krug mogu biti različiti. U slučaju linearnih sistema, atraktor je tačka, tako da nezavisno od početnih uslova, svi sistemi završavaju u toj tački koja označava neravnotežno stacionarno stanje pod datim uslovima.

U zatvorenom reaktoru, gde se koncentracije reaktanata menjaju u vremenu i svi pomenuti atraktori se menjaju u vremenu, što dodatno komplikuje analizu ovakvih sistema, a posebno njihovu zavisnost od početnih uslova.

1.1. SCENARIJI PRELASKA U HAOS

Postoji nekoliko načina (haotičnih scenarija) preko kojih dinamički sistem može da pređe u kaos^{8-10, 28,29}.

Fajgenbaumov scenario prelaska u kaos podrazumeva da se sa promenom bifurkacionog parametra u dinamičkom sistemu javlja niz tzv. viljuškastih bifurkacija. One nastaju kada u dinamici sistema iz nekog razloga stabilna fiksna tačka postaje nestabilna, i na njenom mestu se pojave dve nove stabilne fiksne tačke. Slika 1., položaj I. Sa povećanjem kontrolnog parametra, dolazi se do druge bifurkacije, položaj II, kada se broj fiksnih tačaka ponovo udvostručuje i sistem se sastoji od četiri stanja. Zatim se čitav proces ponavlja do perioda 8, 16, 32 itd. Pri vrednostima kontrolnog parametra, pri kojima dinamički sistem ima više ustaljenih stanja, moguća je evolucija udvojenih perioda ili evolucija mešanih modova. Pri daljoj promeni kontrolnog parametra i uvećanjem broja fiksnih tačaka, pri nekoj kritičnoj vrednosti bifurkacionog parametra dostiže se aperiodična evolucija, odnosno kaos, položaj III. U kontinualnim dinamičkim sistemima, pri pojavi udvajanja perioda novi granični krug pojavljuje se iz već postojećeg, a period novog kruga je približno udvostručen u odnosu na početni.



Slika 1. Prelazak sistema u kaos putem udvajanja perioda.

Intermitencije koje su prvo primećene od strane Iv Pomo-a³⁰ i Pjer Manevil-a³¹ 1979. godine, predstavljaju naizmenične periodično - haotične faze u dinamici sistema koje se smenjuju u vremenu pri fiksnoj vrednosti kontrolnog parametra. Haotičnost se može u ovim sistemima ispoljiti kao neperiodična dinamika koja se u nepravilnim vremenskim intervalima smenjuje sa periodičnom, zatim kao smena periodične dinamike sa neperiodičnom u pravilnim vremenskim intervalima, i na kraju kao vremenski pravilna smena periodične dinamike i dinamike sa udvojenim periodom sa nepredvidivom formom. Ovaj način prelaska u kaos može se prepoznati po tome što se obično, variranjem bifurkacionog parametra, prvo zapažaju kratkotrajni haotični paketi. Usled približavanja sistema tački prelaza, kretanje je isprekidano sve češćim haotičnim paketima tako da intervali regularne periodične dinamike postaju sve kraći i na kraju ostaje samo kaos.

Kvaziperiodični scenario je od svih poznatih prelazaka u kaos najranije otkriven. On započinje pojavom kvaziperiodičnih oscilacija sa nekoliko nesamerljivih frekvencija, (frekvencija čiji odnos ne odgovara odnosu celih brojeva) posle čega sistem može da pređe u kaos. U tački u kojoj se postiže kaos, odjednom nastaje široki kontinualni spektar snage. Ruel i Takens u saradnji sa Njuhaus-om dali su poboljšanu šemu prelaska sistema u kaos: Fiksna tačka → granični ciklus → 2 – torus → 3 – torus → čudni atraktor¹⁸

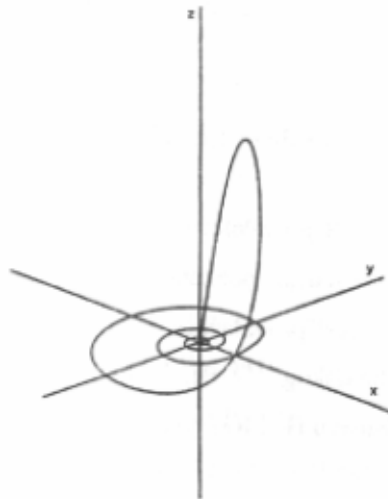
U osnovi prelaza je Hopfova bifurkacija koja generiše granični krug iz nestabilne fiksne tačke.

Homoklinični scenario prelaska u kaos karakteriše se činjenicom da nije praćen bilo kakvom promenom stabilnosti i brojem fiksnih tačaka sistema. Homoklinična orbita je trajektorija dinamičkog sistema koja spaja sedlastu ravnotežnu tačku sa samom sobom.

Homoklinična orbita se može iznenada pojaviti sa promenom kontrolnog parametra. Ona takođe ima jak uticaj na prirodu trajektorija koje prolaze blizu nje, slika 2.

Homoklinični scenario prelaska u kaos odnosi se na nastajanje aperiodične evolucije u uslovima u kojima se u sistemu formira homoklinična orbita. Homoklinična orbita može nastati kada se kretanjem po nulklini sedlasta tačka spoji sama sa sobom, pri čemu se formira ili granični ciklus ili torus. Homoklinična orbita je nestabilna i vremenska evolucija koja se zapaža pod dejstvom fluktuacija je aperiodična⁶.

Kao i prethodno opisani načini prelaska u kaos i ovaj haotični scenario se odvija prema determinističkim zakonima.



Slika 2. Homoklinična orbita dobijena za Roslerov model. Slika je preuzeta iz reference³².

1.2. OSCILATORNE REAKCIJE

Ako u toku hemijske reakcije koncentracije reaktanata kaskadno opadaju, koncentracije produkata kaskadno rastu sa vremenom sve dok se sistem ne ustali, a koncentracije intermedijera rastu i opadaju sa vremenom u pravilnim vremenskim razmacima, takve reakcije nazivaju se oscilatorne hemijske reakcije, a sistemi u kojima se one realizuju, hemijski oscilatori¹. Koncentracije reaktanata i produkata se menjaju kaskadno, odražavajući periodične promene brzina nastajanja, odnosno nestajanja intermedijera. U takvim sistemima, u faznom prostoru koncentracija intermedijera kruži oko neravnotežnog stacionarnog stanja.

Stanje ravnoteže se postiže kada su sve elementarne reakcije koje čine celokupni mehanizam tako izbalansirane da je brzina reakcije u pravcu formiranja produkata jednaka njihovoj povratnoj brzini. Ovi ravnotežni uslovi su ispunjeni i jedino su ostvarljivi u zatvorenom reakcionom sistemu¹⁹.

Oscilatorne hemijske reakcije javljaju se u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže koji su ispunjeni u otvorenom sistemu gde je stalnim dotokom reaktanata moguće neograničeno održavanje bilo koje dinamičke strukture. One su moguće i u zatvorenom sistemu, kada se reaktanti polako razlažu, ali se tada koncentracije reaktanata tokom vremena smanjuju i sistem teži da posle prolaska kroz tranzijentna stanja dostigne stanje dinamičke ravnoteže¹.

Iako je Lotka³³ (Lotka) 1910. godine teorijski predvideo postojanje oscilacija u hemijskim sistemima, prvu homogenu oscilatornu reakciju u kojoj se vodonik-peroksid u prisustvu $[H^+]$ i $[IO_3^-]$ jona kroz složen mehanizam razlaže na kiseonik i vodu, otkrio je i objavio Bray 1921. godine⁴. Bray-u se deset godina kasnije u istraživanju pridružio Liebafsky⁵, i u njihovu čast je reakcija nazvana Bray-Liebafsky (BL) oscilatorna reakcija.

Kasnije su otkrivene i druge oscilatorne hemijske reakcije među kojima su najpoznatije Belusov-Žabotinski (Belousov-Zhabotinskii) oscilatorna reakcija, koja se javlja u većem broju varijacija, npr. kao reakcija oksidacije malonske kiseline bromatnim jonima u kiselj sredini u prisustvu metalnog katalizatora^{34, 35} i Bridž-Rošerova (Briggs-Rauscher) oscilatorna reakcija, odnosno reakcija katalitičke oksidacije organskog supstrata jodatom i vodonik-peroksidom u kiselj sredini³⁶.

1.2.1. BRAY-LIEBHAFSKY OSCILATORNA REAKCIJA

Detaljan mehanizam Bray-Liebhafsky (BL) reakcije, kao i ostalih oscilatornih reakcija još uvek nije u potpunosti rasvetljen, iako postoji mnogo publikacija iz ove oblasti. Ipak, globalni mehanizam ove reakcije je uglavnom poznat zahvaljujući relativno malom broju istraživača koji se bave ispitivanjem ove hemijske reakcije. BL reakcija se danas izučava uglavnom u Beogradu (Ljiljana Kolar-Anić, Slobodan Anić, Željko Čupić i saradnici), zatim u Briselu (Guy Schmitz) i Bratislavi (Peter Ševčík, Ljubica Adamčikova i saradnici)³⁷.

Bray-Liebhafsky reakcija je najstarija poznata homogena oscilatorna reakcija i predstavlja razlaganje vodonik-peroksida na vodu i kiseonik u prisustvu $[H^+]$ i $[IO_3^-]$ jona:



Bray je 1921. godine pretpostavio dva kinetička puta razlaganja vodonik-peroksida u toku oscilatorne evolucije, redukcioni:



duž koga jodat biva redukovan u jod vodonik-peroksidom, i oksidacioni:



duž koga jod biva oksidovan vodonik-peroksidom do jodata.

Naizmjenična dominacija redukcionog i oksidacionog puta prouzrokuje oscilatornost BL sistema^{4, 38, 39}.

Prividna jednostavnost i bogatstvo dinamike uticali su, sa jedne strane, da BL reakcija postane predmet neprekidnog interesovanja u oblasti fenomenoloških i njima indukovanih teorijskih istraživanja, a sa druge strane, da ona postane modelni sistem za istraživanje nelinearnih procesa generalno.

Za jodidne oscilogramе u BL sistemu je karakteristična pojava nesimetričnih, ali i simetričnih (sinusoidalnih) oscilacija⁴⁰. U zatvorenom reaktoru, sinusoidalne oscilacije se

moгу pojaviti na kraju povorke asimetričnih, a ponekad i unutar asimetričnih oscilacija.

Pojava jodidnih oscilograma asimetričnih oscilacija praćena je dužim zadržavanjem sistema u stanju sa višom koncentracijom jodida, nego u stanju sa nižom koncentracijom jodida, odnosno, sistem se duže zadržava u redukcionom režimu nego u oksidacionom.

1.2.2. OSNOVNE KARAKTERISTIKE BRAY-LIEBHAFSKY OSCILATORNOG SISTEMA I FAKTORI KOJI NA NJEGA UTIČU

Prelazak sistema iz monotonog u oscilatorni režim određen je vrednostima skupa kontrolnih parametara: početne koncentracije reaktanata, temperature, brzine protoka (ako se radi u protočnom reaktoru) itd.

➤ **Uticaj reaktanta:**

Uticaj jodata: kalijumjodat je jedan od ključnih parametara koji utiču na mehanizam BL sistema. On u toku redukcionog reakcije (1.2.2) stvara jod. U isto vreme, poznato je i da jodat katalizuje reakciju oksidacije joda. Povećanje koncentracije jodata skraćuje srednji period oscilovanja, ali se broj i oblici oscilacija bitno ne menjaju^{40, 41}.

Uticaj vodonik-peroksida: ponašanje Bray-Liebhafsky reakcije u zavisnosti od polazne koncentracije vodonik-peroksida je dosta kompleksno⁴⁰⁻⁴³. Dok jedna grupa istraživača⁴⁴ smatra da povećanje koncentracije vodonik-peroksida inhibitorski deluje na BL sistem, objašnjavajući pri tom ovaj stav činjenicom da je pri nižim koncentracijama vodonik-peroksida oksidacija joda brža, druga grupa istraživača⁴⁵ smatra da povećanje koncentracije peroksida ubrzava reakciju (1.2.3). Oblik oscilograma zavisi od početne koncentracije vodonik-peroksida. Za relativno niske koncentracije vodonik-peroksida javljaju se jodidni oscilogrami sa jednim predoscilatornim i jednim oscilatornim periodom. Pri visokim koncentracijama vodonik-peroksida javljaju se jodidni oscilogrami sa dva predoscilatorna i dva oscilatorna perioda⁴⁰. Kvalitativne razlike u evolucijama ukazuju na promene brzina odgovarajućih reakcionih puteva i njihovih parcijalnih uticaja na celokupno razlaganje vodonik-peroksida.

➤ **Uticaj kiselosti:**

Uticaj kiselosti: u rastvoru se oscilatorna reakcija može odvijati samo u određenom opsegu kiselosti⁴¹. Na osnovu proučavanja ovog uticaja pokazano je da se pri manjim kiselostima oslobađa više joda nego pri većim. Takođe, zapaženo je da je pri nižim kiselostima sistem osetljiviji na svetlost i parcijalni pritisak kiseonika u sistemu. U radu S. Anića⁴⁰ sistematski je izučavano odvijanje reakcije pri različitim kiselostima rastvora i definisane su tri oblasti kiselosti: (a) $2,45 \times 10^{-2} < [\text{H}_2\text{SO}_4] < 3,20 \times 10^{-2}$ ($\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$) - sistem ima jedan predoscilatorni period pri nižim koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, i dva predoscilatorna perioda pri višim koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$; (b) $3,20 \times 10^{-2} < [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 < 5,00 \times 10^{-2}$ ($\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$) - sistem ima jedan predoscilatorni period pri svim koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$; (c) $0,05 \times 10^{-2} < [\text{H}_2\text{SO}_4]$ ($\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$) – sistem ima jedan predoscilatorni period pri nižim koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, i dva predoscilatorna perioda pri višim koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Oscilacije u oblasti niskih kiselosti su izrazito asimetrične, a oscilogrami se završavaju karakterističnom nekompletnom oscilacijom. U oblasti visokih kiselosti oscilacije su simetričnije i oscilogrami se završavaju povorkom amortizovanih oscilacija.

➤ **Uticaj temperature:**

Uticaj temperature vezan je za promenu ukupne energije u sistemu. Oblici oscilograma koji su dobijeni pri različitim vrednostima temperature razlikuju se jedan od drugog^{43,46-48}. Uticaj temperature na BL reakciju je kompleksan. Uticaj temperature izražen je preko promena konstanti brzina pojedinačnih reakcionih stupnjeva, pa samim tim i njihovog odnosa. Povećanje temperature kao i sniženje kiselosti BL sistema vodi do pojave jodidnih oscilograma asimetričnih oscilacija, dok se pojava i dominacija sinusoidalnih oscilacija sve više ispoljava povećanjem kiselosti i snižavanjem temperature^{40,46}.

➤ **Uticaj halogenida:**

Kako je u realnim uslovima nemoguće izbeći prisustvo halogenida u sistemu, javila se potreba za izučavanjem uticaja halogenida na BL oscilatornu reakciju. Prilikom ispitivanja uticaja kalijum - hlorida na dužinu trajanja BL reakcije, primećeno je da postoje oblasti koncentracija Cl^- pri kojima je sistem neosetljiv na njegovo prisustvo i oblasti koncentracija Cl^- pri kojima je uticaj značajan⁴⁹. Prisustvo Cl^- jona katalitički deluje na BL reakciju⁴. Oni katalizuju reakciju oksidacije joda (1.2.3). Isti efekat pokazuju i bromidi.

Za razliku od hlorida i bromida, fluoridi inhibiraju reakciju (1.2.3). Dakle, različiti halogenidi različito utiču na BL sistem⁵⁰.

1.2.3. MODEL MEHANIZMA BRAY-LIEBHAFSKY OSCILATORNE REAKCIJE

U slučaju BL reakcije, kao veoma složenog procesa, još uvek nisu pouzdano određene sve intermedijerne vrste. U literaturi se sreću različite analize skupa reakcija neophodnih za formiranje modela^{38, 45, 51-56}. Danas se smatra da je model koga je predložio Gaj Šmic (Gay Schmitz) 1987. godine³⁸, a koji je kasnije dorađen u cilju boljeg usaglašavanja sa eksperimentalnim rezultatima^{53, 54, 57} najbliži realnom mehanizmu, tabela I, reakcije (R1) - (R8).

Kada se BL reakcija posmatra u otvorenom sistemu, moraju se dodati i reakcije za protok mase kroz sistem (R9) - (R15).

Osnovni model koji je predložen od strane Šmice³⁸, a sastoji se od prvih šest reakcija, jest ujedno i prvi objavljeni model jedne oscilatorne hemijske reakcije bez direktnog autokatalitičkog ili autoinhibicionog koraka datog u modelu. Reakcije (R7) i (R8) su najpre ispitivane kao moguće jodne reakcije u posmatranom sistemu^{5, 58, 59}. U model su dodate sa ciljem da se dobiju oscilogrami što sličniji eksperimentalno dobijenim. Osim toga, značajne su i za ispitivanje simulacije karakterističnih perioda reakcije, posebno predoscilatornog perioda^{53, 54}. Različiti oblici modela detaljnije su ispitivani u referencama^{55, 56}.

Model koji se sastoji od reakcija (R1) - (R8), označen kao M(1-8), sadrži sve neophodne karakteristike za opisivanje BL reakcije kao slobodnog nelinearnog reakcionog sistema koji ima oblast multistabilnosti i koji unutar te oblasti može ispoljiti oscilatornu evoluciju ili deterministički haos. Ovaj model, koji u suštini ima 11 reakcija, jer su tri povratne, i 10 vrsta od kojih 5 internih, pored oscilatorne evolucije hemijskih vrsta veoma dobro opisuje indukzione periode, kao i niz drugih fenomena^{53, 54, 60- 62}.

Vodonik-peroksid na ulazu je označen kao $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{in}}$, dok su vrste na izlazu označene kao $(X_i)_{\text{out}}$ gde je $X_i = (\text{H}_2\text{O}_2), (\text{I}_2), (\text{I}^-), (\text{HIO}), (\text{HIO}_2)$ i (I_2O) .

Uspešnost simulacije je i ovde kao i u drugim sistemima uslovljena poznavanjem stvarnih vrednosti konstanti brzina svih reakcija na datoj temperaturi. Kako je to kod ovako složenih sistema veliki problem, neke od njih se obično pretpostavljaju.

Tabela 1. Model Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije

Reakcije			Brzine reakcije	Br.
$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{HIO} + \text{HIO}_2$	$r_1 = k_1 [\text{I}^-]$ $r_{-1} = k_{-1} [\text{HIO}] [\text{HIO}_2]$	(R1) (R-1)
$\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+$	\longrightarrow	$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$r_2 = k_2 [\text{HIO}_2] [\text{I}^-]$	(R2)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	2HIO	$r_3 = k_3 [\text{I}_2\text{O}]$ $r_{-3} = k_{-3} [\text{HIO}]^2$	(R3) (R-3)
$\text{HIO} + \text{I}^- + \text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_4 [\text{HIO}] [\text{I}^-]$ $r_{-4} = k_{-4} [\text{I}_2]$	(R4) (R-4)
$\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2$	\longrightarrow	$\text{I}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$r_5 = k_5 [\text{HIO}] [\text{H}_2\text{O}_2]$	(R5)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	\longrightarrow	$\text{HIO} + \text{HIO}_2$	$r_6 = k_6 [\text{I}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}_2]$	(R6)
$\text{HIO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	\longrightarrow	$\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$r_7 = k_7 [\text{HIO}_2] [\text{H}_2\text{O}_2]$	(R7)
$\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2$	\longrightarrow	$\text{HIO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$r_8 = k_8 [\text{H}_2\text{O}_2]$	(R8)
$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{in}}$	\longrightarrow	H_2O_2	$r_9 = j_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{in}}$	(R9)
H_2O_2	\longrightarrow	$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{out}}$	$r_{10} = j_0 [\text{H}_2\text{O}_2]$	(R10)
I^-	\longrightarrow	$(\text{I}^-)_{\text{out}}$	$r_{11} = j_0 [\text{I}^-]$	(R11)
HIO	\longrightarrow	$(\text{HIO})_{\text{out}}$	$r_{12} = j_0 [\text{HIO}]$	(R12)
HIO_2	\longrightarrow	$(\text{HIO}_2)_{\text{out}}$	$r_{13} = j_0 [\text{HIO}_2]$	(R13)
I_2O	\longrightarrow	$(\text{I}_2\text{O})_{\text{out}}$	$r_{14} = j_0 [\text{I}_2\text{O}]$	(R14)
I_2	\longrightarrow	$(\text{I}_2)_{\text{out}}$	$r_{15} = j_0 [\text{I}_2]$	(R15)

Dinamika razmatranog sistema opisana je sa šest diferencijalnih jednačina:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -r_5 - r_6 - r_7 - r_8 + j_0 ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{O}_2])$$

$$d[\text{I}_2]/dt = r_4 - r_{-4} - j_0 [\text{I}_2]$$

$$d[\text{I}^-]/dt = -r_1 + r_{-1} - r_2 - r_4 + r_{-4} + r_5 - j_0 [\text{I}^-]$$

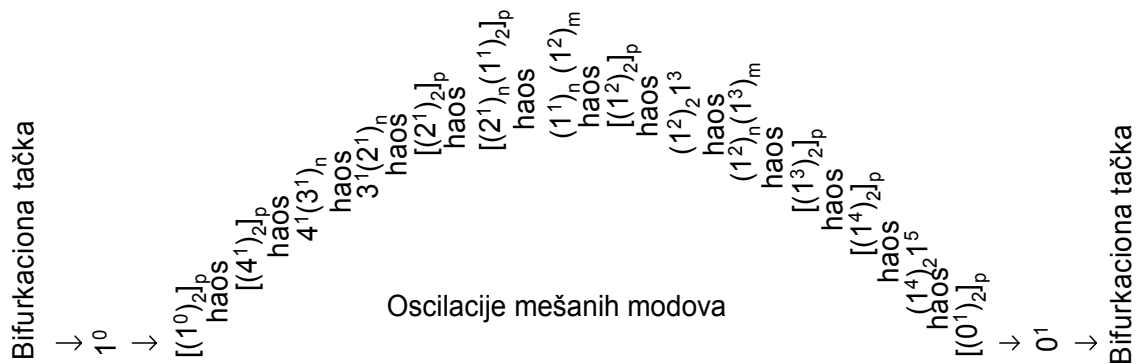
$$d[\text{HIO}]/dt = r_1 - r_{-1} + 2r_3 - 2r_{-3} - r_4 + r_{-4} - r_5 + r_6 - j_0 [\text{HIO}]$$

$$d[\text{HIO}_2]/dt = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_6 - r_7 + r_8 - j_0 [\text{HIO}_2]$$

$$d[\text{I}_2\text{O}]/dt = r_2 - r_3 + r_{-3} - r_6 - j_0 [\text{I}_2\text{O}].$$

Ovde r_i i r_{-i} označavaju brzine reakcija i , u oba smera. S obzirom na to da su koncentracije jodata i vodoničnih jona značajno veće nego koncentracije drugih reakcionih vrsta, mogu se smatrati konstantama i neće kvalitativno uticati na rezultat.

Integracijom diferencijalnih jednačina na osnovu predloženog reakcionog modela može se dobiti veliki broj periodičnih i aperiodičnih dinamičkih stanja. Sa povećanjem protoka j_0 , u numeričkim simulacijama, zasnovanim na modelu u tabeli 1., između dve oblasti u kojima postoji isključivo jedinstveno stabilno stacionarno stanje, postoji središnja oblast u kojoj se mogu uočiti različite jednostavne, kompleksne i haotične oscilacije koje se nalaze u uzanom opsegu parametra, pa se stoga ne mogu sva stanja prikazati. Sa obe strane ove oblasti, na granicama između stabilnog i nestabilnog stacionarnog stanja, može se naći superkritična Hopfova (Hopf) bifurkacija. Generalna šema evolucije je sledeća:

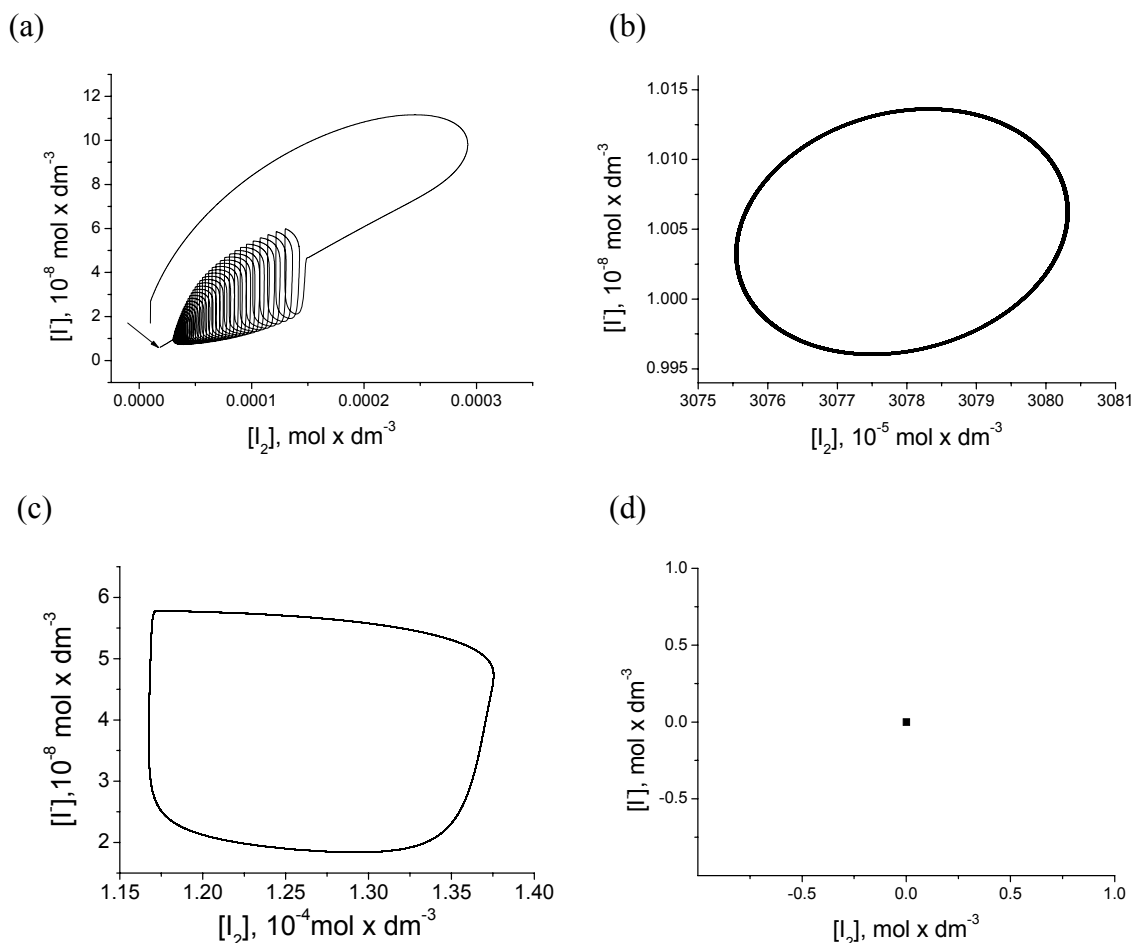


Slika 3. Generalna šema različitih kompleksnih i haotičnih oscilacija između dva stabilna stacionarna stanja. Sa p je obeleženo jednostruko ili višestruko udvajanje perioda oscilacija, dok je sa n , m obeležena elementarna celina (obrazac ponavljanja).

Pri protocima manjim od $j_0 = 0.299 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ javlja se samo stabilno stacionarno stanje koje se na atraktoru vidi kao tačka, slika 4.(a). Na ovoj slici su radi ilustracije prikazana i tranzijentna stanja u faznoj ravni, koja prethode ulasku u stabilno stacionarno stanje, a u konkretnom slučaju to su tranzijentne oscilacije. Zatim, super kritična Hopfova bifurkacija je uočena između $j_0 = 0.299 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $j_0 = 0.300 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, kada stabilno stacionarno stanje postaje nestabilno i formira se stabilan granični krug, slika 4.(b). Nakon toga, sa porastom protoka sistem ima pravilne male oscilacije koje se pojavljuju iz Hopfove bifurkacije. Udaljavanjem od bifurkacije pri porastu vrednosti protoka amplitude rastu dok se granični krug uvećava i transformiše poprimajući oblik tipičan za relaksacione

oscilacije, slika 4.(c). Protoke veće od $j_0 = 5.120 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ karakteriše pojava novog stabilnog stacionarnog stanja, slika 4.(d).

Pri malim protocima j_0 , pravilne male oscilacije koje se pojavljuju iz Hopfove bifurkacije vrlo brzo rastu do velikih relaksacionih, dok se pri velikim protocima male oscilacije pojavljuju unutar haotičnog regiona.



Slika 4. (a) Stabilno stacionarno stanje koje odgovara protoku $j_0 = 0.299 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (atraktor), (b) granični krug (atraktor) koji odgovara protoku $j_0 = 0.300 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, (c) atraktor koji odgovara protoku $j_0 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa rastućom amplitudom i (d) stabilno stacionarno stanje koje odgovara protoku $j_0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (atraktor je tačka).

Prelazak oscilacija u kaos odvija se preko niza oscilacija mešanih modova. Oscilacijama mešanih modova koje zauzimaju centralni deo regiona odgovaraju stanja l^1 , gde se oznaka l^s koristi da označi broj velikih (l) i broj malih oscilacija (s) u jednom

periodu. Na početku sistem se sastoji od nekoliko velikih oscilacija i samo jedne male l^1 . Sa povećanjem protoka j_0 broj velikih oscilacija opada do stanja 1^1 . Sa daljim povećanjem protoka j_0 , javljaju se male oscilacije sa samo jednom velikom 1^s . Međutim, unutar celog regiona javljaju se i kaskade udvojenih perioda i haotični prozori. Kako protok raste, velike oscilacije unutar haotičnih regiona nestaju i ostaju samo male i kvazi-sinusoidne i sistem prolazi kroz novu Hopfov bifurkaciju.

Prelazak sistema u kaos putem udvajanja perioda, može se predstaviti na dva načina. U regionu koji ima nekoliko velikih i samo jednu malu oscilaciju, promena dinamičkog stanja sa povećanjem protoka ima sledeći trend:

$$[l^1] \rightarrow [(l^1)_2] \rightarrow [(l^1)_4] \rightarrow [(l^1)_8] \rightarrow \dots \rightarrow \text{haos} \rightarrow \dots \rightarrow [(l^1)_3(l-1)^1] \rightarrow [(l^1)_2(l-1)^1] \rightarrow [l^1(l-1)^1] \rightarrow \dots \rightarrow [l^1((l-1)^1)_2] \rightarrow [l^1((l-1)^1)_3] \rightarrow \dots \rightarrow [(l-1)^1]$$

Ili u regionu sa jednom velikom i nekoliko malih oscilacija⁶³:

$$[1^s] \rightarrow [(1^s)_2] \rightarrow [(1^s)_4] \rightarrow [(1^s)_8] \rightarrow \dots \rightarrow \text{haos} \rightarrow \dots \rightarrow [(1^s)_3 1^{s+1}] \rightarrow [(1^s)_2 1^{s+1}] \rightarrow [1^s 1^{s+1}] \rightarrow [1^s (1^{s+1})_2] \rightarrow [1^s (1^{s+1})_3] \rightarrow \dots \rightarrow [1^{s+1}]$$

1.3. PRIMENA BL OSCILATORNE REAKCIJE

Kako se oscilatorni procesi javljaju svuda oko nas, a i u nama samima, fundamentalna istraživanja na jednostavnijim sistemima, kao što je to BL oscilatorna reakcija, su od velikog interesa za definisanje složenijih sistema. Na primer, oscilatorne reakcije se veoma često sreću u biohemijskim reakcijama u živim organizmima, a takođe i na površini heterogenih katalizatora.

Zahvaljujući bogatstvu informacija sadržanih u ispoljenim fenomenima dinamike, BL reakcija se pokazala kao pogodna za testiranje reaktivnosti katalizatora⁶⁴⁻⁶⁹. Ovakvi testovi izvođeni su perturbovanjem dinamike BL reakcije pri dodavanju u sistem malih količina katalizatora: polimernog katalizatora na bazi polivinilpiridina, i prirodnog enzima peroksidaze dobijene iz korena rena (HRP).

Istraživanja oscilatornih procesa imaju praktičan značaj kao matrice u ispitivanju karakteristika drugih reakcionih sistema ili u analitičke svrhe za kvantitativna određivanja datih vrsta⁷⁰⁻⁸⁰.

1.4. ISPITIVANJE POJAVE HAOSA NUMERIČKOM SIMULACIJOM BL REAKCIJE U PROTOČNOM REAKTORU

Veliki broj periodičnih i aperiodičnih dinamičkih stanja dobijenih simulacijom BL reakcije u otvorenom reaktoru, gde se kao kontrolni parametar uzima brzina protoka, ispitivan je numerički⁶³. Međutim, kompleksne oscilacije i haos, otkrivene su i ispitivane u ovom sistemu tek od skora. Cilj ovih ispitivanja je bio da se odredi da li model korišćen u referencama^{38, 53, 54} može dobro simulirati kompleksnu dinamiku BL reakcije u otvorenom reaktoru. Pri konstantnim vrednostima parametara $[H_2O_2]_{in} = 0,155 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$; $[IO_3^-] = 0,0474 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ i $[H^+] = 0,0958 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, haos je dobijen za sledeće vrednosti brzine protoka:

Tabela 2. Vrednosti protoka pri kojima je dobijen haos⁵⁵.

$j_0 (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	opis
4,82480 - 4,82592	mikroskopski haos *
4,82925 - 4,8296	haos udvojenih perioda
4,8366 - 4,837	haos udvojenih perioda
4,8503	oblik 1^2 , bez periodičnosti
4,8504	smeša 2^1 i 1^1
4,8832 - 4,8848	intermitentni haos
4,907	smeša $1^1(1^2)_4$ i $1^1(1^2)_5$
4,92015 - 4,9202	oblik 1^2 , bez periodičnosti
4,9210 - 4,9225	smeša 1^2 i 1^3
4,925	smeša 1^2 i 1^3
4,9464 - 4,9466	haos udvojenih perioda
4,967	smeša 1^4 i 1^5

*kada se atraktor nalazi u uzanom regionu faznog prostora

Veoma komplikovane promene periodičnih i haotičnih sekvenci su uočene u funkciji protoka. Između prozora periodične evolucije nalaze se prozori haosa. Haotična dinamika u ovim prozorima ima strukturu koja odražava osobine susednih prozora periodičnosti.

Na ovaj način je potvrđeno da model M(1-8) (tabela 1.) može da opiše i ove najsloženije forme nelinearne dinamike oscilatorne reakcije BL. Slaganje između numeričkih i eksperimentalnih rezultata je za sada kvalitativno i radi se na daljim modifikacijama modela da bi se postiglo kvantitativno slaganje. U tom cilju, izuzetno korisne mogu biti metode kvantifikacije haosa⁸¹.

1.5. ATRAKTORI

Da bi se objasnio pojam atraktora neophodno je prvo objasniti pojam disipativnih sistema za koje su oni karakteristični. Disipativni sistemi su dinamički sistemi kod kojih se zapremina faznog prostora koju obuhvataju trajektorije smanjuje sa vremenom i teži nuli kada $t \rightarrow \infty$. Na taj način dolazi do zgušnjavanja trajektorija i njihovog privlačenja ka nekom geometrijskom objektu u faznom prostoru dinamičkog sistema. Ti objekti nazivaju se atraktorima^{6,10}. Drugim rečima, atraktor je skup tačaka na kojima se akumuliraju trajektorije dinamičkog sistema. Geometrijska struktura atraktora može biti vrlo jednostavna, kao što je to slučaj kada se formira stacionarna ili fiksna tačka koja predstavlja atraktor stabilnog dinamičkog sistema. Stacionarna tačka može biti stabilna i nestabilna. Stabilna je ukoliko sebi privlači sve trajektorije iz domena atrakcije. Ukoliko nije stabilna, fiksna tačka može biti izvor u faznom prostoru ili sedlasta tačka. Granični ciklus, kao posebni oblik atraktora, predstavlja zatvorenu liniju u faznom prostoru, kojoj u vremenskoj dimenziji odgovara pravilno periodično kretanje, odnosno periodične promene koncentracija reakcionih vrsta - oscilacije. Granični ciklus obično nastaje gubitkom stabilnosti fiksne tačke tako što ponor sa promenom parametra postane izvor, a oko njega se formira granični krug. S druge strane, geometrijska struktura atraktora može biti i vrlo složena, što je karakteristika dinamičkih sistema u kojima se pojavljuju oscilacije mešanih modova i deterministički haos. U poslednjem slučaju trajektorije dinamičkog sistema se grupišu na tzv. čudnom atraktoru koji ima fraktalnu strukturu. Fraktali koji će biti

detaljnije objašnjeni u daljem tekstu, predstavljaju geometrijske objekte sa razlomljenom dimenzijom.

Kao što je već rečeno, kod disipativnih sistema ukupna zapremina koju obuhvataju trajektorije u faznom prostoru dinamičkog sistema se smanjuje, ali to ne mora biti slučaj u svim pravcima. Na primer, ukoliko se u prostoru R^3 , zapremina kontrahuje u dva pravca, a u trećem se ne menja, lokalni atraktor će biti sličan duži. Najjednostavniji geometrijski objekat koji je kompaktan i lokalno liči na duž je krug, pa se takav atraktor naziva graničnim krugom. Granični krug je najjednostavniji primer periodičnog kretanja kada postoji samo jedna perioda i jedna frekvencija. Kako haotično kretanje nije periodično i nije stacionarno, njemu odgovaraju čudni atraktori.

1.5.1. OSOBINE ČUDNOG ATRAKTORA

Haotično kretanje nije periodično i nije stacionarno. Takvom kretanju odgovaraju posebni atraktori čudnih osobina tzv. čudni atraktori. Čudni atraktor (fraktalni atraktor) predstavlja beskonačno kretanje sistema u ograničenom prostoru koje se nikada ne ponavlja. Grafički bi se moglo predstaviti kao beskonačna linija u konačnom prostoru koja nikada ne seče samu sebe. Ova vrsta atraktora je stabilna, niskodimenzionalna i neperiodična.

Čudni atraktor je kompaktan - ne može se razbiti na odvojene delove. Dalje, čudni atraktor mora biti strukturno stabilan. To znači da male promene kontrolnih parametara treba da izazovu male promene na atraktorima. Zatim, tokom dovoljno duge vremenske evolucije, tipična trajektorija mora jednom da poseti svaku tačku atraktora. U slučaju determinističkog haosa, neophodno je da ovaj vremenski period bude beskonačno dug.

Osnovna karakteristika haotičnih dinamičkih sistema je da su veoma osetljivi na početne uslove. To znači da ukoliko, bar u jednom pravcu, umesto kontrakcije dođe do istežanja faznog prostora inicijalno bliske tačke će se tokom vremena naći proizvoljno daleko jedne od drugih, što ima za posledicu principijelnu neodređenost njihovog položaja u budućnosti i pojavu haosa. Pošto su ovi sistemi disipativni, njihove trajektorije u faznom prostoru se ipak zadržavaju u ograničenoj zapremini, odnosno na atraktoru, a osetljivost na početne uslove čini da ovi atraktori imaju kompleksnu, fraktalnu geometriju. Pojava čudnog atraktora u dinamici sistema označava pojavu haosa.

1.6. ODREĐIVANJE DIMENZIJE ATRAKTORA IZ VREMENSKOG SIGNALA

Nelinearni dinamički sistemi koji prolaze kroz oscilacije i kaos, po pravilu su višedimenzionalni sistemi. Njihova dinamika je determinisana stanjem sistema u početnom trenutku, ako su poznate vrednosti svih funkcija stanja. Zato je i za identifikaciju dinamičkog sistema najbolje istovremeno meriti sve promenljive, ali to gotovo nikada nije moguće. Ipak, mnoge važne osobine dinamičkog sistema i njegovog atraktora se mogu odrediti i kvalitetnim merenjem samo jedne funkcije stanja. Piter Grasberg (Peter Grassberger) i Itamar Prokača (Itamar Procaccia)^{6,10,82}, 1983. godine su pokazali da se iz jednog vremenskog signala mogu odrediti:

- korelaciona dimezija atraktora D_2
- najniža celobrojna dimenzija m faznog prostora u kome se može smestiti ceo atraktor, tzv. prekrivajuća (embedding) dimenzija
- korelaciona entropija K_2 sistema

Grasberg - Prokača (GP) procedura se sastoji u sledećem.

Neka postoji niz ekvidistantnih eksperimentalnih tačaka $\{x(t_i)\}$ merenih dovoljno gusto da definišu skalarni vremenski signal $x(t)$. Zatim se formiraju d - dimenzionalni vektori $\{\xi(t_i)\}$ koristeći tačke iz datog niza na sledeći način:

$$\xi_i = \xi(t_i) \equiv \{x(t_i), x(t_i+\tau), \dots, x(t_i+(d-1)\tau)\} \quad (1.6.1)$$

Pritom parametar τ može biti bilo koji celobrojni umnožak vremenskog intervala između uzastopnih merenja: $\tau = n(t_{i+1} - t_i)$.

Pomoću ovih vektora ξ se može obrazovati korelaciona funkcija $C_d(k)$ sa nekom rezolucijom k :

$$C_d(k) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^2} \sum_{i \neq j} \theta(k - |\xi_i - \xi_j|) \quad (1.6.2)$$

gde je θ Hevisajdova jedinična funkcija, N je broj tačaka ispitivane trajektorije.

Korelaciona funkcija $C(k)$ meri broj svih mogućih parova vektora čije je međusobno rastojanje manje od k . Nagib krive $\ln C(k)$ u funkciji $\ln k$ određuje korelacionu dimenziju atraktora D_2 . Prema Takensovoj teoremi prekrivanja, korelaciona funkcija definisana jednačinom (1.6.2) daje istu vrednost za korelacionu dimenziju kao i korelaciona funkcija

zadana na originalnom faznom prostoru, kada dimenzija d prekrivajućeg prostora postane dovoljno velika.

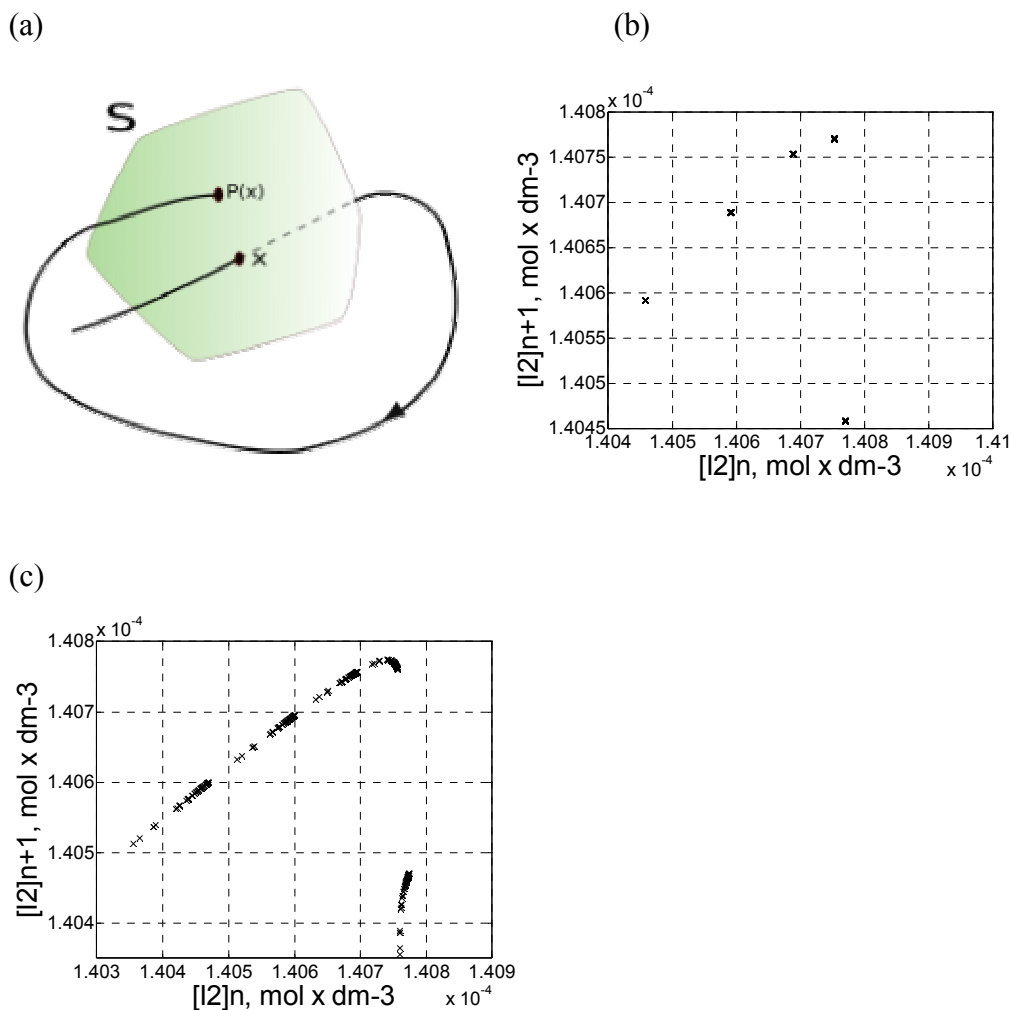
Značajno je napomenuti da teorema prekrivanja u bilo kojem obliku nudi samo dovoljan uslov za veličinu d ; neophodan broj dimenzija, može biti i manji. U principu, variranjem dimenzije d u definiciji (1.6.2) dolazi se do takve njene vrednosti posle koje se za niz vrednosti d nagib krive $C_d(k)$ u funkciji k u log-log skali praktično ne menja. Najniža takva vrednost određuje prekrivajuću dimenziju atraktora, odnosno minimalnu dimenziju vektorskog prostora koji sadrži celokupan atraktor.

Sa smanjenjem k , dolazi se do granice, posle koje se više ne meri korelaciona dimenzija atraktora, nego korelaciona dimenzija šuma. Sa smanjenjem k dolazi do povećanja nagiba krivih $\ln C$ u funkciji $\ln k$. Skala k na kojoj to počinje da se dešava određuje amplitudu eksperimentalnog šuma. Nasuprot tome, sa povećanjem k doći će se do skale na kojoj se više ne razaznaje fina struktura atraktora. To je skala lineranih dimenzija atraktora, na kojoj dolazi do opadanja nagiba krive $\ln C$. Sa daljim povećanjem k , atraktor se sve više smanjuje, (u relativnom odnosu prema vrednosti k) kontrahuje u tačku i nagib korelacione funkcije pada na nulu.

1.7. POENKAREOVI PRESECI

Kvalitativni pokazatelj pojave haosa u sistemu je Poenkareov presek. Uveo ga je veliki francuski matematičar s početka prošlog veka Anri Poenkare (Henri Poincaré)^{6,9,19}.

Neka se posmatra trajektorija u m - dimenzionalnom faznom prostoru i neka je presečena sa nekom $(m - 1)$ - dimenzionalnom hiperpovršu koja ne mora biti ravan; važno je da je transverzalna na tok. Skup tačaka u preseku, pri čemu se u obzir uzimaju samo ulazne tačke trajektorije sa jedne strane površi, zove se Poenkareov presek slika 5.(a). Formiranjem Poenkareove mape diskretizuje se operator dinamike. Preslikavanje koje vodi duž trajektorije od jedne tačke preseka do druge zove se Poenkareovo preslikavanje. Ono zamenjuje vremenski kontinuiranu evoluciju diskretnim preslikavanjem. Uobičajeno je da se struktura Poenkareovog preseka prikazuje preko iteracionih mapa slika, 5.(b) i (c).



Slika 5. (a) Poenkareov presek, (b) Poenkareova mapa koja odgovara vremenskoj seriji koja ima četiri velike i jednu malu oscilaciju u jednom periodu (pravilne oscilacije) i (c) Poenkareova mapa koja odgovara haotičnoj vremenskoj seriji Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije.

Pogodnost Poenkareovog preseka ogleda se u tome što se iz njegovog izgleda u dvodimenzionalnoj ravni može odrediti karakter kretanja koje ga generiše u višedimenzionalnom faznom prostoru. Svi preseci su u ograničenom delu ravni Poenkareovog preseka. Bez obzira na tip dinamike, trajektorija između dva uzastopna prolaska kroz datu površ pravi jedan ciklus. Dakle, granični krug periodičnog kretanja generiše u Poenkareovom preseku samo jednu tačku, dok pojava udvajanja perioda generiše dve tačke. Kvaziperiodično kretanje sa dve nesamerljive frekvencije na torusu ostavlja otisak kruga. Kod haotičnog kretanja nikakve figure se ne mogu razaznati u preseku zato što se haotična trajektorija nikada ne vraća u istu tačku.

1.8. SPEKTAR SNAGE I AUTOKORELACIJA

Spektar snage predstavlja kvadrat modula Furijeove transformacije duž trajektorije:

$$P(\omega) = |\bar{x}(\omega)|^2, \text{ gde je } \bar{x}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} x(t) dt \quad (1.8.1)$$

Spektar je pogodan za kvalitativno razlikovanje periodičnog kretanja sa više frekvencija od haotičnog kretanja. Naime, u spektru periodičnog kretanja vide se samo oštre linije koje odgovaraju određenim frekvencijama, dok u spektru haosa preovladava širok, ravan kontinuum. Budući da su spektri snage kvadrati modula, oni ne poseduju informaciju o fazama, koja može biti važna za razumevanje onoga što se dešava na čudnim atraktorima.

Spektar snage određuje sadržaj frekvencija u nekom signalu. Ako je signal periodičan ili kvaziperiodičan, spektar snage će se sastojati od jasnih pikova na osnovnim frekvencijama, njihovih harmonika i frekvencija koje su suma ili razlika različitih frekvencija. Ključna tačka je da se spektar sastoji od diskretnog seta frekvencija. Međutim, ukoliko je signal haotičan, spektar snage će biti kontinualan. Prema tome, iznenadna pojava kontinualnog spektra snage iz diskretnog, sa promenom kontrolnog parametra, jeste dokaz postojanja haosa u sistemu^{6,10}.

Kao i spektar snage, autokorelaciona funkcija takođe predstavlja rezultat integracije neke funkcije signala u odnosu na vreme, ali za razliku od spektra snage, autokorelaciona funkcija meri korelaciju (sličnost) signala sa samim sobom u različitim vremenskim intervalima. Korelacija je visoka za regularna kretanja, dok za haotična kretanja ona brzo opada na nulu. Opadanje autokorelacione funkcije na nulu je jedan od kvalitativnih pokazatelja determinističkog haosa.

1.9. LJAPUNOVLJEVI EKSPONENTI

Postoji nekoliko metoda za nalaženje numeričke vrednosti Ljapunovljevih eksponenata. Numeričko određivanje Ljapunovljevog eksponenta, već je razvijeno od strane Benetina i sar.⁸³ (Benettin), Volfa i sar.⁸⁴ (Wolf) i Geica i sar.⁸⁵ (Geist). Takođe, predloženi su i neki novi algoritmi za određivanje spektra Ljapunovljevih eksponenata⁸⁶⁻⁸⁹, ali se Volfov metod i dalje široko koristi^{84,90-93}, zbog svoje pouzdanosti u radu i jednostavnosti izračunavanja najvećeg pozitivnog Ljapunovljevog eksponenta, kao mere

postojanja haosa u sistemu. Metod se uglavnom koristi za određivanje pozitivnih Ljapunovljevih eksponenata, ali se može koristiti i za određivanje negativnih.

Ljapunovljev eksponent pokazuje kako se menja rastojanje dve početno bliske tačke tokom evolucije dinamičkog sistema. Ove veličine variraju od tačke do tačke na atraktoru ali je njihova srednja vrednost invarijantna. Osim toga, dinamički sistem je okarakterisan sa onoliko vrednosti Ljapunovljevog eksponenta kolika je dimenzionalnost njegovog atraktora, jer se dve podjednako bliske tačke na atraktoru međusobno udaljavaju različitim brzinama, zavisno od pravca na kome su inicijalno pozicionirane. Na kraju, ukoliko je srednja vrednost najvećeg Ljapunovljevog eksponenta pozitivna sistem je haotičan^{6,10}.

Neka se vremenska serija obeleži sa $x(t_0), x(t_1), x(t_2), \dots$ kao x_0, x_1, x_2, \dots . Radi jednostavnosti, pretpostavlja se da je vremenski interval između uzoraka jednak, tako da se može pisati:

$$t_n - t_0 = n\tau \quad (1.9.1)$$

gde je τ vremenski interval između dva uzorka.

Ako se sistem ponaša haotično, manifestovaće se divergencija (razilaženje) bliskih trajektorija. Da bi se ova pojava opisala prvo se odabere neka vrednost iz vremenske serije vrednosti x_i i obeleži sa x_i , zatim se u vremenskoj seriji traži druga vrednost, koja je bliska sa x_i i obeležena je sa x_j . Nakon toga se formira niz razlika:

$$\begin{aligned} d_0 &= |x_j - x_i| \\ d_1 &= |x_{j+1} - x_{i+1}| \\ d_2 &= |x_{j+2} - x_{i+2}| \\ d_n &= |x_{j+n} - x_{i+n}|. \end{aligned} \quad (1.9.2)$$

Za ovaj niz se pretpostavi da opada eksponencijalno, sa porastom vrednosti n .

Formalno se može napisati:

$$d_n = d_0 e^{\lambda n}, \quad (1.9.3)$$

ili nakon logaritmovanja u obliku:

$$\lambda = \frac{1}{n} \ln \frac{d_n}{d_0} \quad (1.9.4)$$

U praksi, jednačina (1.9.4) predstavlja definiciju Ljapunovljevog eksponenta. Ljapunovljevi eksponenti se ređaju u opadajućem nizu, $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_m$. Ljapunovljevih eksponenata ima onoliko, koliko ima dimenzija u faznom prostoru i oni sačinjavaju

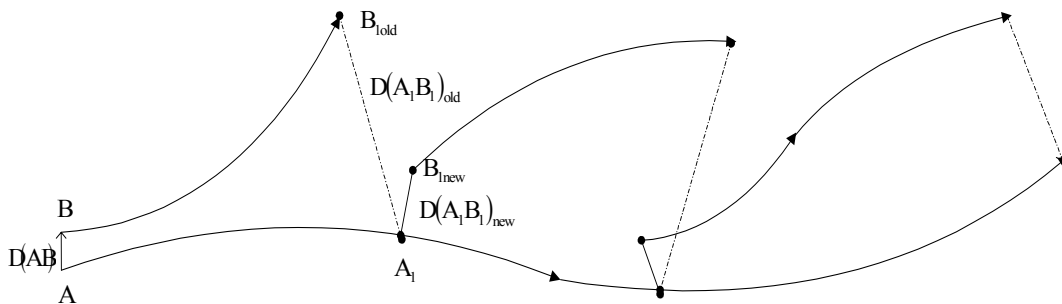
Ljapunovljev spektar dinamičkog stanja. Ljapunovljev spektar je isti u svim tačkama atraktora, kao i u svim tačkama iz domena atrakcije. Ukoliko je makar jedan od eksponenata pozitivan, sistem je haotičan. Zbog toga su Ljapunovljevi eksponenti pogodni za klasifikaciju atraktora. Najpre, za bilo koji atraktor (prema definiciji disipativnih sistema) ukupna kontrakcija mora biti veća od ukupne ekspanzije, tako da je $\sum \lambda_i < 0$. Za granični krug je $\lambda_1 = 0$, dok su ostali $\lambda_i < 0$; za torus je $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$, a ostali eksponenti su negativni $\lambda_i < 0$. U slučaju čudnih atraktora, najmanje jedan eksponent mora biti veći od nule.

Gore opisana procedura za određivanje Ljapunovljevih eksponenata odnosi se na algoritam preuzet iz knjige *Chaos and Nonlinear Dynamics*⁶. Primena ove metode pokazana je samo na jednom primeru iz više razloga. Problemi same metode sastoje se u sledećem: čitav postupak dugo traje, jer se trajektorije koje se porede biraju interaktivno uz učešće procene važenja aproksimacije eksponencijalnog porasta od strane operatera. Zatim, često dolazi do velikog rasipanja tačaka iz čijeg se nagiba računa Ljapunovljev eksponent, i na taj način se povećava greška u radu. Dalje, neophodno je izvršiti usrednjavanje dobijenih vrednosti Ljapunovljevog eksponenta, ali tako da uzorak na kome se usrednjavanje vrši zaista reprezentuje zastupljenost odgovarajuće vrednosti u ukupnom vremenskom nizu. Na kraju, neohodno je obratiti pažnju i na to da trajektorije koje se porede ne budu suviše blizu u vremenskom nizu, što bi dovelo do pogrešnog rezultata.

Pored ovog, značajno je pomenuti i algoritam autora Volfa i sar.,⁸⁴ koji se podjednako uspešno može primeniti kako na eksperimentalno dobijenim rezultatima, tako i na rezultate dobijene simulacijom.

Suština Volfvog modela je da se primenom Takensove teoreme, od polazne vremenske serije za zadanu vrednost vremena kašnjenja τ , formira matrica trajektorije. Zatim se definiše polazna tačka A za $t = 0$ (Slika 6). Na osnovu zadatih parametara, traži se u vremenskoj seriji najbliža tačka u n - dimenzionalnom prostoru, B. Neka je D_{AB} Euklidovo rastojanje između tačaka A i B, u multidimenzionalnom rekonstruisanom prostoru, pošto je atraktor smešten u fazni prostor reakcionih vrsta. Zatim se u vremenskoj seriji pronade položaj sistema nakon pomeranja za vrednost t_{evol} (vreme pomeranja koje se preporučuje da bude oko $\frac{1}{2}$ srednjeg orbitalnog perioda), polazeći od obe tačke A i B. Nakon toga ponovo se računa rastojanje između tako dobijenih tačaka A_1 i B_{old} koje se označava sa $D(A_1 B_{old})$. Iz promene rastojanja računa se početna vrednost

Ljapunovljevog eksponenta po formuli $\frac{\log \frac{D_{A_1 B_{1old}}}{D_{AB}}}{t_{evol} \cdot DT \cdot \log 2}$, gde je DT vreme između dve susedne tačke u vremenskoj seriji. Sledeći korak je usrednjavanje vrednosti Ljapunovljevog eksponenta po čitavom atraktoru. Zatim, procedura se ponavlja od tačke do tačke kroz čitavu vremensku seriju i usrednjene vrednosti se ažuriraju. Međutim, eksponencijalna zavisnost divergencije među susednim tačkama na atraktoru primenljiva je samo za jako mala rastojanja. Zbog toga, umesto tačke B_{1old} traži se nova tačka u prostoru stanja koja će biti najbliža tački A_1 , ali tako da se nalazi na istom pravcu u odnosu na tačku A_1 . Ako se nađe odgovarajuća zamena, nova tačka se proglašava za B_{1new} i ponavlja se prethodna procedura, nakon koje se dobija nova vrednost Ljapunovljevog eksponenta. Ove vrednosti se sabiraju i računa se srednja vrednost. Ako se odgovarajuća zamena ne nađe, postupak se nastavlja sa starom B_{1old} . Procedura se ponavlja duž čitave trajektorije dok početna tačka A ne dođe do kraja vremenske serije⁶.



Slika 6. Šematski prikaz evolucije i procedure zamene koji je korišćen za određivanje

Ljapunovljevog eksponenta. Sa $D(AB)$ je označeno početno rastojanje tačaka u prostoru stanja. Sa $D(A_1 B_{1old})$ je označeno rastojanje tačaka nakon pomeranja obe tačke za vrednost t_{evol} , dok je sa $D(A_1 B_{1new})$ označeno rastojanje tačaka u prostoru stanja koje se dobija kada se umesto tačke B_{1old} traži nova tačka u prostoru stanja koja će biti najbliža tački A_1 , ali tako da se nalazi na istom pravcu u odnosu na tačku A_1 .

Iz spektra Ljapunovljevih eksponenata moguće je izračunati druge dinamičke karakteristike atraktora, kao što su Kolmogorovljeva entropija (K - entropija) i Ljapunovljeva (fraktalna) dimenzija.

Pored ovog tradicionalnog ali veoma pouzdanog postupka određivanja Ljapunovljevih eksponenata, u skorije vreme razvijeni su brži algoritmi, od kojih se neki zasnivaju na metodi razlaganja po singularnim vrednostima, SVD⁹⁴.

Ljapunovljevi eksponenti su našli široku primenu u medicini u analizi signala koji su haotični; elektrokardiografskih promena kod pacijenata sa epilepsijom; signala očnog pritiska, srčanog ritma^{95,96}, u ekonomiji u analizi berze⁹⁷, u analizi složenih dinamičkih sistema, kao što su Bray-Liebhafsky i Belousov-Zhabotinski oscilatornim reakcijama^{80,98}; u kvantnoj mehanici⁹⁹....

1.10. KOLMOGOROVLJEVA ENTROPIJA (K - entropija)

K - entropija meri koliko je neuređen, odnosno haotičan neki sistem. Po Šenonovoj interpretaciji, neuređenost je usko povezana sa količinom informacija koju posedujemo o sistemu na nekom nivou rezolucije^{6, 10, 82}.

Neka se sa $I(s, T)$ označi količina informacije dobijena praćenjem trajektorije u intervalu vremena T sa preciznošću s . Iako se tehnički s može defnisati na više načina, u ovom slučaju će se izvršiti podela faznog prostora na ćelije zapremine s^m , i podela vremena na intervale osmatranja τ . Neka su sa $p_{s_0} p_{s_1 \dots s_N}$ označene zajedničke verovatnoće da se $x(t)$ u trenutku $t = 0$ nađe u ćeliji s_0 , zatim u trenutku $t = \tau$ u ćeliji s_1 , itd., i u trenutku $t = N\tau = T$ u ćeliji s_N . Tada je informacioni sadržaj:

$$I(s, T) = - \sum_{s_0 \dots s_N} p_{s_0} p_{s_1 \dots s_N} \ln p_{s_0} p_{s_1 \dots s_N} \quad (1.10.1)$$

Kolmogorovljeva entropija data kao granična vrednost:

$$K = \lim_{s \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} I(s, T) \quad (1.10.2)$$

gde je $I(s, T)$ količina informacije dobijena praćenjem trajektorije u intervalu T sa preciznošću s .

Dakle, K - entropija meri količinu informacije potrebnu za precizno određivanje trajektorije u faznom prostoru. Takođe, K - entropija se može shvatiti i kao brzina gubljenja neke početne informacije o položaju sistema u faznom prostoru.

Pogodnost K - entropije u razlikovanju haotičnog kretanja od regularnog ili slučajnog sastoji se u sledećem: za regularna kretanja $K = 0$; za slučajna kretanja $K \approx \ln N \rightarrow \infty$.

Haotična kretanja su u odnosu na vrednost K negde između regularnih i slučajnih. Bitno je napomenuti da je kod jednodimenzionalnih haotičnih sistema, k - entropija jednaka Ljapunovljevom koeficijentu. U više dimenzija, ukoliko je više od jednog Ljapunovljevog eksponenta pozitivno, važi da je K jednako sumi pozitivnih eksponenata, $K = \sum \lambda_i^+$.

1.11. FRAKTALI I FRAKTLANA DIMENZIJA^{6,10}

Veštački objekti pravilnog oblika (napravljeni ljudskom rukom) mogu se predstaviti Euklidovom geometrijom i opisani su jednačinama (funkcijama). Tako se dobijaju glatki pravilni objekti: lopte, mnogouglovi.... Prirodni objekti nepravilnog oblika (oblaci, lišće, stene) bolje se modeliraju korišćenjem fraktalne geometrije. Pojam fraktala prvi je uveo Mandelbrot 70-tih godina prošlog veka¹⁰⁰⁻¹⁰². Geometrija ovih objekata se predstavlja efikasnije iteracionim procedurama, nego jednačinama. Ponavljanjem procedure generisanja fraktala dobijaju se sve kompleksniji detalji. Generisanje fraktala je neograničen proces ponavljanih transformacija invarijantne geometrijske forme. U svakoj tački fraktala ima beskonačno mnogo detalja. Postoji sličnost između delova objekata i objekata kao celine i to se naziva samosličnost. Fraktali nemaju određenu veličinu ili skalu. Fraktali se generišu uzastopnim ponavljanjem određene transformacije. Transformacija se može primeniti na set tačaka, linija, krivih ili na bilo šta drugo. Teorijski, procedura se primenjuje beskonačno mnogo puta. Praktično se vrši iteracija konačan broj puta do određene granice.

Osim samo-sličnih fraktala, postoji još jedna klasa fraktala koji se nazivaju autoafini fraktali. Njih karakteriše osobina da se u jednom pravcu vrši skaliranje jednim eksponentom, a u drugom pravcu drugim. Konačno, treću grupu fraktala čine tzv. slučajni fraktali, generisani iz stohastičkih procesa. Dobijaju se kada se u inače determinističko pravilo unese slučajnost. Samo-sličnost slučajnih fraktala zahteva statistički opis.

Disipativni dinamički sistemi koji ispoljavaju haotično ponašanje, uglavnom sadrže čudan atraktor u faznom prostoru. Čudni atraktori su tipično okarakterisani fraktalnom dimenzijom koja je manja od broja stepena slobode. Međutim, različiti delovi atraktora mogu biti okarakterisani različitom vrednošću fraktalne dimenzije. Takvi objekti su multifraktali. U takvim situacijama, pojedinačna vrednost neke fraktalne dimenzije nije dovoljna da adekvatno opiše čitav atraktor.

1.11.1. FRAKTALNA STRUKTURA ČUDNIH ATRAKTORA

Ako je atraktor fiksna tačka, njegova dimenzija je jednaka nuli, zato što je tačka nula-dimenzionalni objekat u geometriji. Ako je atraktor linija ili prosta zatvorena kriva može se reći da mu je dimenzija jedan, zato što su linija ili kriva jednodimenzionalni objekti. Slično tome, površina ima dimenziju dva, zapremina dimenziju tri. Ova intuitivna definicija dimenzionalnosti odgovara definiciji topološke dimenzionalnosti^{6,10}.

Dimenzionalnost faznog prostora je blisko povezana sa dinamikom. Dimenzionalnost je važna u određivanju oblasti mogućeg dinamičkog ponašanja. Slično tome, dimenzionalnost atraktora govori o stvarnoj post-tranzijentnoj ili stacionarnoj dinamici sistema. Na primer, dimenzionalnost atraktora daje ograničenje broja stvarnih stepena slobode za sistem.

Za disipativne dinamičke sisteme, poznato je da zapremina d -dimenzionalnog elementa prostora koji ograničava oblast početnih uslova mora nakon tranzijentnog perioda opasti na nulu.

1. Kod disipativnih sistema, fazna zapremina teži nuli kada $t \rightarrow \infty$. Tada dolazi do zgušnjavanja trajektorija i njihovog privlačenja ka nekom geometrijskom objektu - atraktoru. Zbog toga, dimenzionalnost atraktora, D , mora biti manja od dimenzionalnosti, d , celog prostora stanja. (Dimenzionalnost prostora stanja d , određena je minimalnim brojem promenljivih potrebnih da se opiše stanje sistema.) Atraktor može biti „površina” dimenzije $d-1$ ili neki drugi niže-dimenzionalni objekat. Jedini uslov je da atraktor zauzima 0 zapremine u prostoru stanja.

2. Ako se ispituje Poenkareov presek, dimenzionalnost D^* Poenkareovog preseka atraktora biće manja od dimenzionalnosti D , kompletnog prostora stanja atraktora ($D = D^* + 1$), pošto tehnika određivanja Poenkareovog preseka oduzima (izostavlja) jednu dimenziju prostora stanja.

Ako neki atraktor disipativnog sistema ima necelobrojnu (fraktalnu) vrednost dimenzije, onda kažemo da takav sistem ima čudan atraktor. Dimenzionalnost atraktora se može određivati različitim postupcima i rezultat će u određenoj meri uvek zavisiti od primenjene metode, pa se zato u teoriji fraktala definišu različite forme dimenzionalnosti zavisno od primenjenog postupka određivanja.

1.11.2. DIMENZIJA PREBROJAVANJA ČELIJA (BOX-COUNTING DIMENZIJA)

Merenje dimenzije prebrojavanjem ćelija je relativno jednostavno za razumevanje, ali se ispostavilo da nije toliko efikasno za određivanje dimenzionalnosti u više-dimenzionalnim prostorima stanja.

Određivanje dimezije prebrojavanjem ćelija se sastoji u sledećem: konstruišu se d -dimenzionalni elementi prostora (ćelije) veličine R , tako da pokriju prostor ispitivanog geometrijskog objekta - atraktora. Za jedno-dimenzionalni set (kao što je niz x vrednosti za jedno-dimenzionalnu trajektoriju prostora stanja) ćelije su ustvari dužni segmenti dužine R (R je uvek linearna dimenzija). Za dvo-dimenzionalni set, to će biti dvo-dimenzionalni kvadrati. Za tro-dimenzionalni set će biti kocke. Zatim, izbroji se minimalan broj ćelija $N(R)$ koji sadrži sve tačke datog geometrijskog objekta. Kako se smanjuje veličina ćelija, R opada i može se očekivati da $N(R)$ raste, zato što je potreban veći broj manjih ćelija da prekrije sve tačke objekta. Dimenzija prebrojavanja ćelija, D_b je definisana na sledeći način:

$$N(R) = \lim_{R \rightarrow 0} kR^{-D_b} \quad (1.11.1)$$

gde je k konstanta proporcionalnosti. U praksi, D_b se nalazi logaritmovanjem obe strane jednačine (1.11.1), tako da se dobija:

$$D_b = \lim_{R \rightarrow 0} \left\{ -\frac{\log N(R)}{\log R} + \frac{\log k}{\log R} \right\}, \quad (1.11.2)$$

kako R postaje jako malo, drugi član u jednačini (1.11.2) postaje nula, pa se dobija konačna jednačina:

$$D_b = -\lim_{R \rightarrow 0} \frac{\log N(R)}{\log R} \quad (1.11.3)$$

Ispravnost jednačine se može pokazati na sledećem primeru: neka se posmatra dvo-dimenzionalni geometrijski prostor i neka je geometrijski objekat tačka. U tom slučaju ćelija je kvadrat veličine R . Samo je jedna ćelija dovoljna da se prekrije tačka, tako da je $N(R) = 1$ za bilo koju vrednost R . Koristeći jednačinu (1.11.3), dobija se da je $D_b = 0$, što se i može očekivati za tačku.

U slučaju da objekat sadrži određeni broj izolovanih tačaka sledi da će D_b i tada biti jednako nuli. Da bi se to pokazalo, može se uzeti da je N broj izolovanih tačaka. Ako je R dovoljno malo (manje od najmanjeg rastojanja između dve susedne tačke), postojaće jedna ćelija oko svake tačke. Kada R postane manje od ove vrednosti, brojilac u jednačini

(1.11.3) postaje fiksna, (koliko god da se smanjuje veličina R ona će uvek da sadrži samo jednu tačku i broj $N(R)$ se više ne menja) dok imenilac raste do beskonačnosti (negativan je), tako da je opet D_b nula. Potrebno je naglasiti da izbor mere za R ne pravi razliku u numeričkoj vrednosti za D_b .

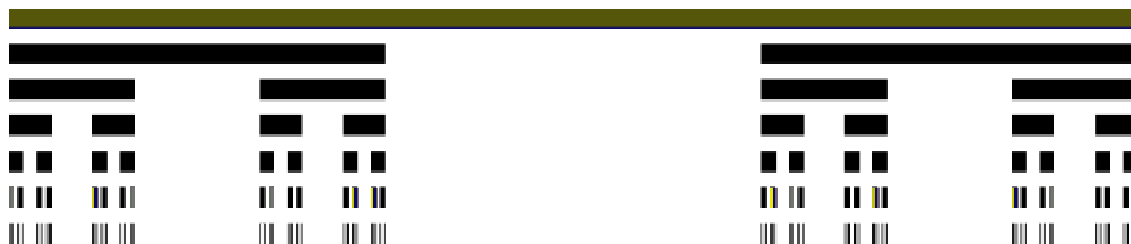
U slučaju kada je geometrijski objekat linija dužine L potrebno je $N(R)=L/R$ ćelija da se prekrije taj segment. (Kada je N dovoljno veliko, može se zanemariti bilo koje deljenje ćelije u računanju $N(R)$ i pošto je L konstantno, sa smanjenjem R taj odnos će da teži jako malom broju pa će logaritam težiti nuli). U tom slučaju za dimenziju prebrojavanja ćelija dobijaju se sledeći izrazi:

$$D_b = -\lim_{R \rightarrow 0} \frac{\log\left(\frac{L}{R}\right)}{\log R} = -\lim_{R \rightarrow 0} \frac{\log L - \log R}{\log R} = 1 \quad (1.11.4)$$

$$D_b = -\lim_{R \rightarrow 0} \frac{\log L - \log R}{\log R} = -\lim_{R \rightarrow 0} \frac{\log L}{\log R} + \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\log R}{\log R} = 1$$

1.11.2.1. Određivanje dimezije prebrojavanja ćelija za Kantorov skup

Zanimljivo je da je nemački matematičar Džordž Kantor (Georg Cantor) (1845-1918) definisao ovaj skup mnogo pre nego što je uveden pojam fraktala, (ref 6, strana 344). Kantorov set se konstruiše tako što se polazi od linije jedinične dužine, slika 7. U prvoj fazi konstrukcije, linija se podeli na tri dela i izbriše se srednji deo koji predstavlja $1/3$ ukupnog objekta. Nakon toga, ostaju dva dela dužine po $1/3$. U sledećem koraku, briše se srednja trećina svakog od ova dva dela iz prethodne faze, i dobijaju se četiri nova dela, svaki dužine $1/9$. Nakon M -te iteracije, ukloni se srednja trećina od svakog od nastalih segmenata i dobija se 2^M segmenata, svaki dužine $(1/3)^M$. Sada treba odrediti dimenziju prekrivanja ćelija ovog seta, ali pritom treba biti oprezan. Ako se prestane sa deljenjem u nekom konačnom M , broj segmenta je 2^M , a njihova dimenzija je $D_b = 1$ zato što su ovi segmenti duži, a njihova dimenzija je 1. Takođe, ako $M \rightarrow \infty$, dolazi se do segmenata koji sadrže samo tačku, pa će biti $D_b=0$. Zbog svega toga, mora biti zadovoljen uslov da $M \rightarrow \infty$, a $R \rightarrow 0$ istovremeno. To se može postići stavljanjem da $N(R)$ bude minimalan broj ćelija potrebnih da prekriju dati objekat u datoj fazi konstrukcije (pri datoj iteraciji). Tada se može odrediti kako $N(R)$ i R zavisi od M . Tako da kako M postaje veoma veliko, R postaje jako malo, i mogu se primeniti oba limesa istovremeno.



Slika 7. Kantorov set

Za Kantorov set, pri M -toj iteraciji, potrebno je minimalno 2^M ćelija sa $R=(1/3)^M$. Kada se to uvrsti u jednačinu (1.11.3), dobija se:

$$D_b = -\frac{\log 2^M}{\log \left(\frac{1}{3}\right)^M} = \frac{\log 2}{\log 3} = 0.63... \quad (1.11.5)$$

Jednačina (1.11.5) pokazuje da je za Kantorov set fraktalna dimezija D_b necelobrojna i da se nalazi između 0 i 1. Kantorov set je više nego skup tačaka, a manje nego linija. To je fraktalan objekat.

Postavlja se pitanje, kolika je dužina linije kada $M \rightarrow \infty$? Ova dužina se naziva merom Kantorovog seta i može se izračunati na sledeći način: nakon M -te iteracije dužina linije m je:

$$m = 1 - 1\left(\frac{1}{3}\right) - 2\left(\frac{1}{3}\right)^2 - 2^2\left(\frac{1}{3}\right)^3 - \dots - 2^{M-1}\left(\frac{1}{3}\right)^M$$

nakon određivanja limesa, preostala dužina je:

$$m = 1 - \frac{1}{3} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{2}{3}\right)^i \right]$$

$$\left[\sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{2}{3}\right)^i \right] = 1 + \frac{2}{3} + \left(\frac{2}{3}\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\right)^3 + \dots + \left(\frac{2}{3}\right)^{\infty} = 1 + \frac{\frac{2}{3}}{1 - \frac{2}{3}} = 1 + 2 = 3$$

kako je suma jednaka 3, to je m Kantorovog seta jednako nuli.

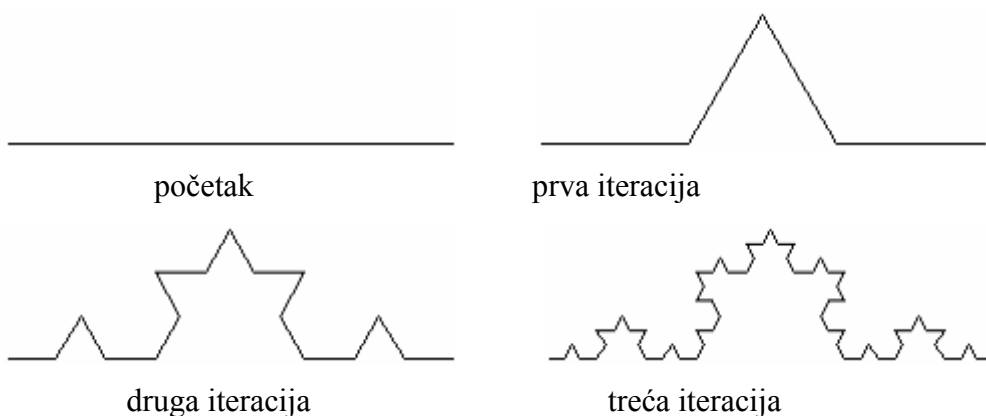
1.11.2.2. Konstrukcija Košove (Koch) krive

Košova kriva je primer fraktala čija je dimenzija veća od jedinice. Definisao ju je švedski matematičar Helge von Koš (Helge von Koch) 1904. godine. Konstrukcija

započinje linijom jedinične dužine, slika 8, (ref 6., strana 346). Zatim se ukloni 1/3 iz sredine i zameni sa dve iste dužine koje formiraju ugao od 60°. Pri sledećoj iteraciji, ponavlja se isti postupak tako što se ukloni 1/3 nove dužine i zameni sa dve iste koje grade ugao od 60°. Nakon M-te iteracije postoji 4^M segmenata, i svaki je dužine $(1/3)^M$.

Kada se to uvrsti u jednačinu (3) dobija se da je:

$$D_b = -\frac{\log 4^M}{\log \left(\frac{1}{3}\right)^M} = \frac{\log 4}{\log 3} = 1.26\dots$$



Slika 8. Konstrukcija Košove krive

Košova kriva je više od krive, čija bi dimezija bila jedan, ali manje od površine, čija bi dimezija bila dva.

Dužina Košove krive je $\left(\frac{4}{3}\right)^M L$, (gde je L dužina početne krive koja iznosi jedan) i teži beskonačnosti.

Prethodno opisani fraktali pripadaju grupi samo-sličnih fraktala koje karakteriše osobina da su njihovi delovi umanjene verzije celog objekta. U opštem slučaju, za različite delove se mogu koristiti različiti faktori skaliranja. Mogu se koristiti za modelovanje nepravilnih poroznih materijala kao što su katalizatori^{103,104}.

1.11.3. FRAKTALNA DIMEZIJA ČUDNIH ATRAKTORA U PROSTORU STANJA

Ako se primeni procedura određivanja dimezije prekrivanjem ćelija na trajektoriju nekog dinamičkog sistema, bilo da je eksperimentalni ili teorijski, može se odrediti

dimenzija za taj atraktor. Ako je dimenzija atraktora necelobrojna, za takav atraktor se kaže da je čudan. U slučaju kada fraktal nema jednostavnu samo-sličnu strukturu, vrednost dimenzije prekrivanja ćelija zavisi od oblika ćelije koja je korišćena za prekrivanje.

1.11.4. KORELACIONA DIMENZIJA

Dimenzija prekrivanja ćelija zahteva deljenje prostora stanja na ćelije određene veličine. Zatim se lociraju ćelije koje sadrže tačke trajektorije i odbacuju se sve prazne ćelije i prosek se ponavlja smanjivanjem dimenzije ćelije. Grasberg i Prokača su predložili računski sličnu proceduru određivanja dimenzije za atraktor i definisali odgovarajuću veličinu, koja je nazvana korelaciona dimenzija i koja je zasnovana na ponašanju tzv. korelacione sume. Korelaciona dimenzija je široko korišćena za karakterizaciju haotičnih atraktora^{105, 106}. Prednost u odnosu na fraktalnu dimeziju se ogleda u tome što ona koristi tačke direktno iz vremenske serije i ne zahteva deljenje prostora stanja. Zatim, broj operacija koje zahteva metoda prekrivanja ćelija raste eksponencijalno sa povećanjem dimenzije faznog prostora, što naravno nije slučaj sa korelacionom metodom.

1.11.5. KORELACIONA DIMENZIJA ZA JEDNO-DIMENZIONALNI SISTEM^{6,82}

Da bi se definisala korelaciona dimenzija potrebna je dovoljno duga trajektorija sa N tačaka. Zatim, za svaku tačku na trajektoriji, traži se koliko ima tačaka koje se nalaze unutar rastojanja R u odnosu na datu tačku, (u zadatom okruženju R), ne računajući rastojanje tačke sa samom sobom. Neka je taj broj $N_i(R)$. Zatim se definiše $p_i(R)$, kao relativan broj tačaka unutar rastojanja R i -te tačke: $p_i(R) = N_i / (N - 1)$. Deljenje sa $N-1$ je potrebno zato što postoji najviše $N-1$ drugih tačaka u okruženju pored tačke i .

Konačno, korelaciona suma se računa na sledeći način:

$$C(R) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i(R) \quad (1.11.6)$$

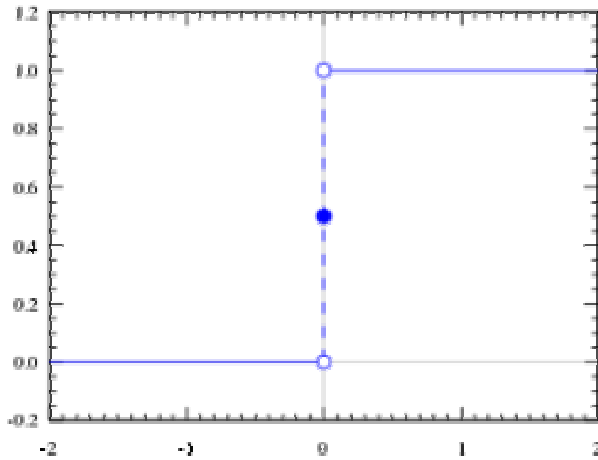
$C(R)$ je definisano tako da je $C(R) = 1$, ako se sve tačke međusobno nalaze unutar rastojanja R (tada je $p_i = N$). Ako je R manje od najmanjeg rastojanja između dve tačke, tada je $p_i = 0$ za svako i , pa je samim tim $C(R) = 0$.

U slučaju ako su samo dve tačke na međusobnom rastojanju unutar R, dobiće se najmanja ne nula vrednost $C(R)$ koja će biti jednaka $2/[N(N - 1)]$. Ako se desi da neke tačke imaju istu numeričku vrednost, najmanja vrednost koju $C(R)$ ima je $N^*(N^* - 1)/[N(N - 1)]$, gde je N^* broj tačaka koje imaju tu istu vrednost.

Relativan broj p_i može se napisati u nešto formalnijem obliku pomoću Heavisidev step funkcije $\Theta^{107, 108}$ na sledeći način, slika 9.

$$\Theta(x) = 0 \text{ ako je } x < 0, \quad (1.11.7)$$

$$\Theta(x) = 1 \text{ ako je } x > 0.$$



Slika 9. Heavisidev step funkcija Θ .

Koristeći ovu funkciju može se napisati:

$$p_i(R) = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1, j \neq i}^N \Theta(R - |x_i - x_j|) \quad (1.11.8)$$

U jednačini (1.11.7), Heavisidev funkcija Θ obezbeđuje da suma bude jedan za svako x_j unutar rastojanja R od x_i (isključujući $j = i$). U suprotnom je nula. Korelaciona suma se sada može napisati na sledeći način:

$$C(R) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Theta(R - |x_i - x_j|) \quad (1.11.9)$$

Trebalo bi da važi uslov da $N \rightarrow \infty$ da bi se obezbedila karakterizacija celog atraktora.

Korelaciona dimenzija D_c se može definisati kao broj koji zadovoljava sledeće:

$$C(R) = \lim_{R \rightarrow 0} kR^{D_c} \quad (1.11.10)$$

a nakon logaritmovanja dobija se:

$$D_c = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\log C(R)}{\log R} \quad (1.11.11)$$

D_c se ponekad zove korelacioni skalirajući index umesto korelaciona dimenzija, pošto on daje informaciju o tome kako se $C(R)$ skalira sa R . U praksi se korelaciona funkcija računa tako što se za različite vrednosti R crta grafik zavisnosti $C(R)$ u funkciji od R i iz nagiba se određuje dimenzija.

Postoje određeni problemi u korišćenju jednačine (1.11.11) za određivanje korelacione dimenzije: nemoguće je dostići limit $R \rightarrow 0$. Svaka realna serija podataka sadrži konačan broj tačaka, tako da postoji neko minimalno rastojanje između tačaka trajektorije. Kada je R manje od tog minimalnog rastojanja, korelaciona suma je jednaka nuli i ne može se više skalirati sa R kako to zahteva jednačina (1.11.11). Takođe i ako je R isuviše veliko, sve tačke će se naći u jednom intervalu i $C(R)$ će biti jedan. Zbog toga treba voditi računa o izboru R . Interval R u kome se može određivati korelaciona dimenzija naziva se skalirajući region i iz nagiba sa tog dela određuje se korelaciona dimenzija.

Na žalost, za veliki broj eksperimentalnih serija podataka, određivanje skalirajućeg regiona je više subjektivno nego objektivno, pošto u većini slučajeva kriva $\log C(R)$ u funkciji $\log R$ nije prava linija u veoma velikom intervalu R . Takođe, potrebno je izračunati određenu grešku za vrednost D_c tokom variranja R .

Kod računanja korelacione dimenzije potrebno je uzimati duže serije sa većim brojem tačaka. Na taj način se dobija bolja prava linija između $\log C(R)$ i $\log R$.

1.11.6. LJAPUNOVLJEVA DIMENZIJA

Kaplan (Kaplan) i Jork (Yorke)¹⁰⁹ su predložili da se dimenzija atraktora u višedimenzionalnom prostoru može definisati u funkciji srednjeg Ljapunovljevog eksponenta u tom prostoru. Treba imati u vidu da Ljapunovljevih eksponenata ima onoliko kolika je dimenzionalnost sistema. Ako su Ljapunovljevi eksponenti poređani od najvećeg ka najmanjem čineći spektar Ljapunovljevih eksponenta: $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_d$, i ako je j najveći ceo broj za koji važi $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_j > 0$, Ljapunovljeva dimenzija se definiše na sledeći način:

$$D_L = j + \frac{\sum_{i=1}^j \lambda_i}{-\lambda_{j+1}} \quad (1.11.12)$$

Postoje dokazi¹¹⁰ da je dimenzija D_L numerički bliska dimenziji prekrivanja ćelija i korelacionoj dimenziji.

1.11.7. GENERALIZOVANA DIMENZIJA I GENERALIZOVANA KORELACIONA SUMA¹¹¹

Generalizovana dimenzija sadrži detaljnije informacije o multifraktalnoj geometriji atraktora i definiše se na sledeći način. Pretpostavi se da postoji N tačaka trajektorije na atraktoru. Zatim, prostor stanja atraktora se подели na ćelije veličine R kojima je pridružen indeks $i=1, 2, \dots, N(R)$. U opštem slučaju, $N \neq N(R)$.

Broj tačaka trajektorije u i - toj ćeliji obeležen je sa N_i . Definiše se verovatnoća p_i kao relativan broj tačaka trajektorije u i - toj ćeliji: $p_i = N_i/N$. Generalizovana dimenzija prebrojavanja ćelija D_q je definisana kao:

$$D_q = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(R)} p_i^q}{\ln R} \quad (1.11.13)$$

Definicija za D_q omogućuje da se primeni bilo koja realna vrednost za q . (Kao što je ranije objašnjeno, u praksi se ne može postići uslov $R \rightarrow 0$. Umesto toga, traži se nagib grafika brojioca jednačine (1.11.13) u funkciji $\ln(R)$).

Faktor $q - 1$ je uključen u imenilac iz razloga što se za $q = 0$ dobija jednačina:

$$D_0 = -\lim_{R \rightarrow 0} \frac{\ln N(R)}{\ln R} \quad (1.11.14)$$

na osnovu koje se može zaključiti da je D_0 ista kao i dimenzija prekrivanja ćelija.

Osnovne osobine ovih dimenzija.

Ako $q \rightarrow \infty$, najveća vrednost verovatnoće, p_{\max} dominiraće sumom, tako da sledi:

$$D_\infty = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\ln p_{\max}}{\ln R} \quad (1.11.15)$$

S druge strane, za $q \rightarrow -\infty$, vrednost najmanje verovatnoće p_{\min} će dominirati sumom, tako da sledi:

$$D_{-\infty} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\ln p_{\min}}{\ln R} \quad (1.11.16)$$

Gornje jednačine pokazuju da je D_∞ povezana sa najgušće zauzetim regionima atraktora, dok je $D_{-\infty}$ povezana sa najsiromašnijim (najmanje posećenim) regionima atraktora.

Sledeći slučaj je za $q = 1$. S obzirom na to da je tada $q-1 = 0$, potrebno je primeniti dodatne matematičke operacije da bi se sprečilo deljenje sa nulom. Postojeći problem se može prevazići ako se dopusti da q teži, odnosno da se približava jedinici.

Prvi korak se sastoji u uvođenju nove funkcije $y(q)$:

$$y(q) \stackrel{\text{def}}{=} \ln \sum_{i=1}^{N(R)} p_i^q \quad (1.11.17)$$

Zatim se funkcija $y(q)$ razvija u Tejlorov red u okolini tačke $q = 1$:

$$y(q) = y(1) + \frac{dy}{dq}(q-1) + \dots \quad (1.11.18)$$

Kako je $y(1) = 0$, potrebno je naći prvi izvod funkcije po q :

$$\frac{dy}{dq} = \frac{\sum_i p_i^q \ln p_i}{\sum_i p_i^q} = \sum_i p_i \ln p_i, \quad (1.11.19)$$

gde je korišćena formula:

$$\frac{da^x}{dx} = a^x \ln a \quad (1.11.20)$$

Zamenom u jednačini (1.11.16) dobija se izraz za D_1 u slučaju kada $q \rightarrow 1$:

$$D_1 = \lim_{R \rightarrow 0} \lim_{q \rightarrow 1} \frac{q-1}{q-1} \frac{\sum_i p_i \ln p_i}{\ln R} \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\sum_i p_i \ln p_i}{\ln R} \quad (1.11.21)$$

Dimenzija D_1 naziva se informaciona dimenzija koja predstavlja prosečnu informaciju potrebnu da se identifikuje okupiranost (zauzetost) ćelije veličine R . Može se pokazati da je D_2 u stvari korelaciona dimenzija. Da bi se to pokazalo potrebno je definisati sumu verovatnoće:

$$S_q(R) = \sum_{i=1}^{N(R)} p_i^q \quad (1.11.22)$$

U jednačini (1.11.22) suma pokriva sve $N(R)$ ćelije uniformno se raspoređujući duž čitavog regiona atraktora u faznom prostoru. Potrebno je sumu napisati u funkciji ćelija koje su centrirane na tačkama trajektorije. Prvo, potrebno je sumu verovatnoće napisati u nešto drugačijem obliku:

$$S_q(R) = \sum_{i=1}^{N(R)} p_i p_i^{q-1} \quad (1.11.23)$$

i može se uočiti da je verovatnoća p_i jednaka nuli ako trajektorija ne poseti svaku ćeliju i .

Suma po i može biti napisana kao suma ćelija koje trajektorija poseti. Još preciznije, prvi faktor p_i se piše za posećene ćelije kao $1/N$, gde je N broj tačaka trajektorije i odnosi se na slučaj kada svaka ćelija ima samo po jednu tačku, To znači da suma ide duž tačaka trajektorije i svaka tačka trajektorije doprinosi sa $1/N$ verovatnoćom. Zatim, verovatnoća p_i^{q-1} se zameni u jednačinu (1.11.23) sa Headvised funkcijom na sledeći način:

$$p_j^{q-1} = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{k=1, k \neq j}^N \Theta(R - |x_i - x_k|) \right]^{q-1} \quad (1.11.24)$$

što daje za sumu verovatnoće:

$$S_q(R) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{N-1} \sum_{k=1, k \neq j}^N \Theta(R - |x_i - x_k|) \right]^{q-1} \quad (1.11.25)$$

zatim se može definisati generalizaciona suma $C_q(R)$:

$$C_q(R) = \sum_{j=1}^N p_j p_j^{q-1} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{N-1} \sum_{k=1, k \neq j}^N \Theta(R - |x_i - x_k|) \right]^{q-1} \quad (1.11.26)$$

Za $q=1$, $C_1=1$, a za $q=2$, $C_2(R)$ je isto kao i korelaciona suma iz jednačine (1.11.9).

U opštem slučaju generalizaciona suma i suma verovatnoće su različite, zato što je S_q zasnovana na verovatnoći da je ćelija okupirana (zauzeta), dok je C_q zasnovana na korelaciji između tačaka trajektorije, ali dovoljno je da njihova zavisnost od R bude ista.

Zamenom jednačine (1.11.20) u jednačinu (1.11.13) dobija se generalizaciona dimenzija u funkciji generalizacione korelacione sume:

$$D_q = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\ln C_q(R)}{\ln R} \quad (1.11.27)$$

U praksi se gotovo uvek za računanje D_q iz eksperimentalnih podataka koristi generalizaciona korelaciona suma umesto box-counting metoda. Zatim, da bi se odredio D_q , crta se grafik zavisnosti $1/(q-1)\ln C_q(R)$ u funkciji $\ln R$ i traži se skalirajući region za D_q . Značajno je da se D_q može primeniti na više-dimenzionalne fazne prostore koristeći tehniku prekrivanja.

Veza između D_0 , D_1 i D_2 je sledeća $D_0 > D_1 > D_2$, dok je $D_0 = D_1 = D_2$ u slučaju samo-sličnih fraktala.

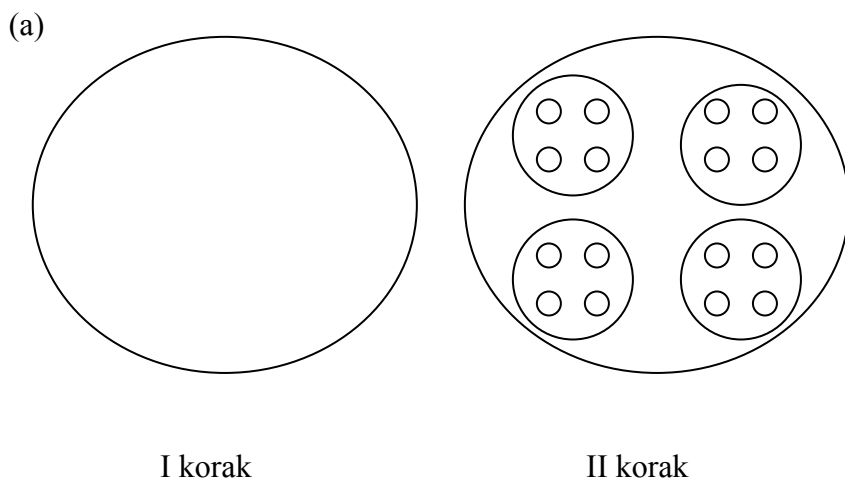
1.11.8. MULTIFRAKTALI I SPEKTAR $f(\alpha)^{6, 10}$

U opštem slučaju, može se očekivati da se različiti delovi atraktora mogu okarakterisati različitim vrednostima fraktalne dimenzije. U takvoj situaciji, jedna vrednost fraktalne dimenzije nije dovoljna da se atraktor adekvatno okarakteriše. Dva potpuno različita atraktora mogu, na primer, imati iste korelacione dimenzije, ali da su ipak vrlo različiti u svojoj pojavi. Objekat sa mnoštvom fraktalnih dimenzija naziva se multifraktal. Ovakav objekat se može posmatrati kao kolekcija (skup) preklapajućih fraktalnih objekata, svaki sa svojom fraktalnom dimenzijom.

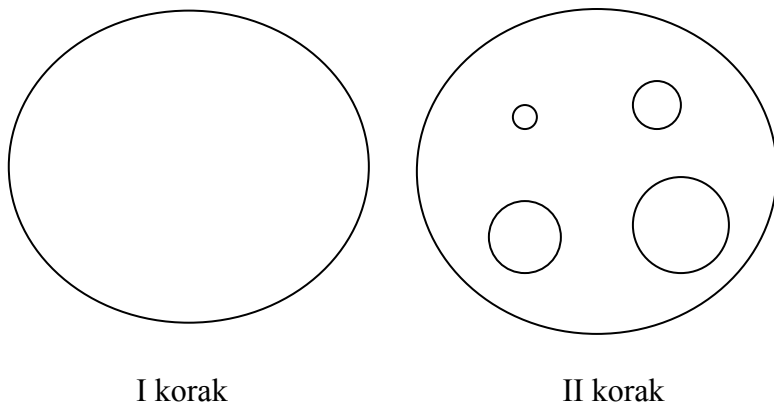
Čudni atraktori koji se javljaju kod haotičnih kretanja samo su jedan primer fraktala koji mogu biti višestruko skalirani fraktali, odnosno multifraktali. Razlika između fraktala na jednoj strani i multifraktala na drugoj strani najbolje se može uočiti na sledećem primeru.

Kod običnih fraktala počinje se od jednog objekta veličine L , koji se podeli na M identičnih delova, od kojih je svaki umanjena kopija početnog objekta. U sledećem koraku (iteraciji), na svakom od tih objekata ponavlja se ista procedura, slika 10 (a).

Osnovna razlika između fraktala i multifraktala je u tome što se u prvom koraku konstrukcije kod multifraktala stvara M kopija originalnog objekta, ali različite veličine i ta se procedura kasnije ponavlja, slika 10 (b).



(b)



Slika 10. Konstrukcija: (a) fraktala i (b) multifraktala

Odgovor na pitanje kako analizirati multifraktale zahteva uvođenje distribucione funkcije $f(\alpha)$ i skalirajućeg eksponenta α .

Neka je trajektorija podeljena na grupe ćelija veličine R sa indeksom i , $i=1, 2, \dots, N(R)$. Kao i do sada, trajektorija treba da bude dovoljno duga, i traži se verovatnoća da tačka trajektorije pripada i -toj ćeliji. Verovatnoća se tada definiše kao $p_i(R) = N_i/N$, gde je N_i broj tačaka trajektorije u i -toj ćeliji, a N ukupan broj tačaka trajektorije. Ako se posmatra stvaran geometrijski objekat, prekriva se objekat sa ćelijama veličine R i traži se frakcija mere objekta, koja se naziva frakcija p_i koja pada unutar i -te ćelije.

Neka se pretpostavi da $p_i(R_i)$ zadovoljava skalirajuću relaciju:

$$p_i(R_i) = kR_i^{\alpha_i} \quad (1.11.28)$$

gde je k konstanta proporcionalnosti, a R_i je veličina i -te ćelije; α_i je skalirajući indeks ćelije i . Kako se R smanjuje, raste broj ćelija $N(R)$ i postavlja se pitanje koliki je broj ćelija koje imaju skalirajući indeks u intervalu α i $\alpha+d\alpha$? Taj broj je obeležen sa $h(\alpha)d\alpha$.

Osnovna pretpostavka se sastoji u tome da se očekuje da se broj ćelija sa α u intervalu α i $\alpha + d\alpha$ skalira sa ćelijom određene veličine koja ima karakteristični eksponent, koji se obeležava $f(\alpha)$ i može se interpretirati kao fraktalna dimenzija seta tačaka sa skalirajućim indeksom α . Karakteristični eksponent je formalno definisan na sledeći način:

$$n(\alpha) = KR^{-f(\alpha)} \quad (1.11.29)$$

Generalizaciona dimenzija $f(\alpha)$ opisuje osobine multifraktala i međusobno su povezane. U praksi se $f(\alpha)$ računa tako što se prvo odredi generalizaciona dimenzija i sledi

se procedura. Veza između $f(\alpha)$ i D_q se najjednostavnije može uočiti preko sume verovatnoće (1.11.22):

$$S_q(R) = \sum_{i=1}^{N(R)} p_i^q \quad (1.11.30)$$

gde je suma po svakoj ćeliji obeležena indeksom i . $S_q(R)$ se ponekad naziva q -ta particiona funkcija, po analogiji sa particionom funkcijom koja se koristi u statističkoj mehanici. Vezu sa $f(\alpha)$, daje sledeća jednačina:

$$S_q(R) = C \int d\alpha R^{-f(\alpha)} R^{q\alpha} \quad (1.11.31)$$

gde je C konstanta proporcionalnosti. Prvi faktor u integralu govori o tome koliko ima ćelija sa skalirajućim indeksom α , dok je drugi faktor q -ti faktor verovatnoće povezane sa indeksom α .

Kako R treba da bude što manje, numerička vrednost integrala je veća što je eksponent od R , $q\alpha - f(\alpha)$, manji. To znači, da za svaku vrednost q , postoji odgovarajuća vrednost α , koju obeležavamo sa $\alpha_*(q)$ za koju je:

$$\left[\frac{d}{d\alpha} (q\alpha - f(\alpha)) \right]_{\alpha=\alpha_*} = 0 \quad (1.11.32)$$

$$\left[\frac{d^2}{d\alpha^2} (q\alpha - f(\alpha)) \right]_{\alpha=\alpha_*} < 0$$

$$\text{Iz jednačine (1.11.32) sledi da je } \left. \frac{d^2 f(\alpha)}{d\alpha^2} \right|_{\alpha=\alpha_*} < 0, \quad (1.11.33)$$

što ukazuje da kriva $f(\alpha)$ mora biti konkavna na dole.

Nakon integracije jednačine (1.11.31) dobija se sledeća jednačina:

$$S_q(R) = C' R^{q\alpha_* - f(\alpha_*)} \quad (1.11.34)$$

Kombinovanjem jednačina (1.11.13), (1.11.30) i (1.11.34) dobija se:

$$D_q = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\ln S_q(R)}{\ln R} \quad (1.11.35)$$

$$D_q = \frac{1}{q-1} \frac{\ln R^{q\alpha_* - f(\alpha_*)}}{\ln R} = \frac{1}{q-1} \frac{q\alpha_* - f(\alpha_*) \ln R}{\ln R} \quad (1.11.35a)$$

Nakon sređivanja jednačine (1.11.35a) sledi:

$$(q-1)D_q = q\alpha_* - f(\alpha_*) \quad (1.11.36)$$

gde je izostavljen donji indeks $*$ na promenljivoj α .

U praksi, postupak za određivanje α i $f(\alpha)$ se sastoji u diferenciranju jednačine (1.11.36) na sledeći način:

$$\frac{d}{dq} [(q-1)D_q] = \alpha + q \frac{d\alpha}{dq} - \frac{df}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dq} \quad (1.11.37)$$

što zajedno sa jednačinom (1.11.33) daje:

$$\alpha(q) = \frac{d}{dq} [(q-1)D_q] \quad (1.11.38)$$

nakon čega se dobija vrednost α . Kada se reši jednačina (1.11.36) po $f(\alpha)$ dobija se:

$$f(\alpha) = q \frac{d}{dq} [(q-1)D_q] - (q-1)D_q \quad (1.11.39)$$

Na osnovu izloženog vidi se da kada se jednom izračuna D_q u funkciji od q , može se odrediti $f(\alpha)$ i α iz jednačina (1.11.38) i (1.11.39). Prelazak sa promenljivih q i D_q na promenljive α i $f(\alpha)$ je primer Ležandrove (Legendre) transformacije.

2. NUMERIČKE SIMULACIJE

U radu su analizirane vremenske serije koje su dobijene simulacijom Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije. Simulacije su dobijene korišćenjem modela iz tabele 1., koji se sastoji od 8 reakcija M(1-8), gde su tri od njih povratne, sa setom konstanti brzina koje su optimalizovane za protočan reaktor. Izračunavanja su vršena korišćenjem programskog paketa MATLAB. Sistemi diferencijalnih jednačina dobijeni iz modela rešavani su numerički, pomoću algoritma ode15s.

Konstante brzina na temperaturi $T = 60^\circ$ su: $k_1 = 1.375 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$; $k_{-1} = 7.91 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \times \text{dm}^3 \times \text{min}^{-1}$; $k_2 = 4.79 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \times \text{dm}^3 \times \text{min}^{-1}$; $k_3 = 5.00 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$; $k_{-3} = 3.15 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \times \text{dm}^3 \times \text{min}^{-1}$; $k_4 = 3.00 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \times \text{dm}^3 \times \text{min}^{-1}$; $k_{-4} = 46.97 \text{ min}^{-1}$; $k_5 = 1.487 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{dm}^3 \times \text{min}^{-1}$; $k_6 = 5.00 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \times \text{dm}^3 \times \text{min}^{-1}$; $k_7 = 2.00 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \times \text{dm}^3 \times \text{min}^{-1}$; $k_8 = 2.2303 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

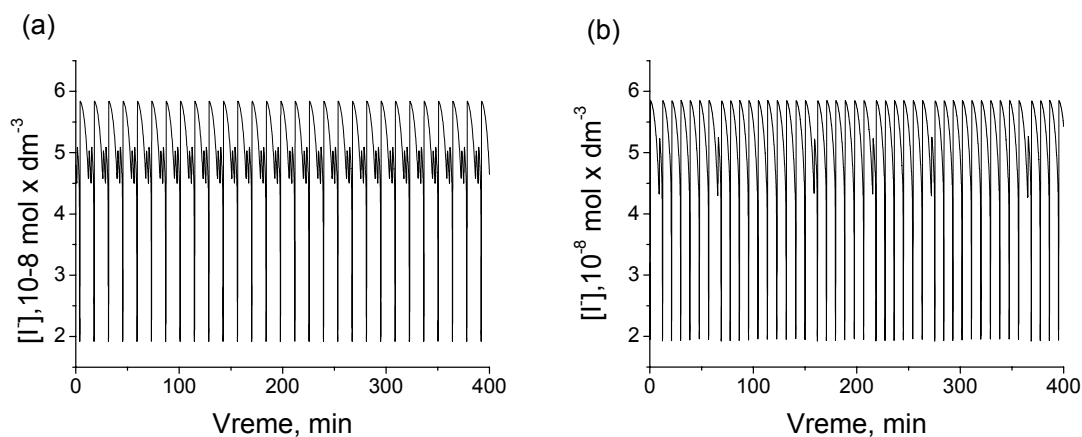
Vrednosti početnih koncentracija koje su korišćene u simulaciji su: $[\text{IO}_3^-] = 0.0474 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ i $[\text{H}^+] = 0.0958 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{po}} = 0.155 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{I}_2] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{I}^-] = 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{IOH}] = 9.20 \times 10^{-8} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{IO}_2\text{H}] = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{I}_2\text{O}] = 5.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$.

Variranjem brzine protoka u intervalu od $j_0 = 0.299 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 5.120 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dobijena su različita dinamička stanja. U radu su analizirane vremenske serije pri kojima je dobijena periodika, kaos mešanih modova i kaos udvajanja perioda.

3. KVALITATIVNE METODE U ANALIZI SLOŽENIH DINAMIČKIH SISTEMA

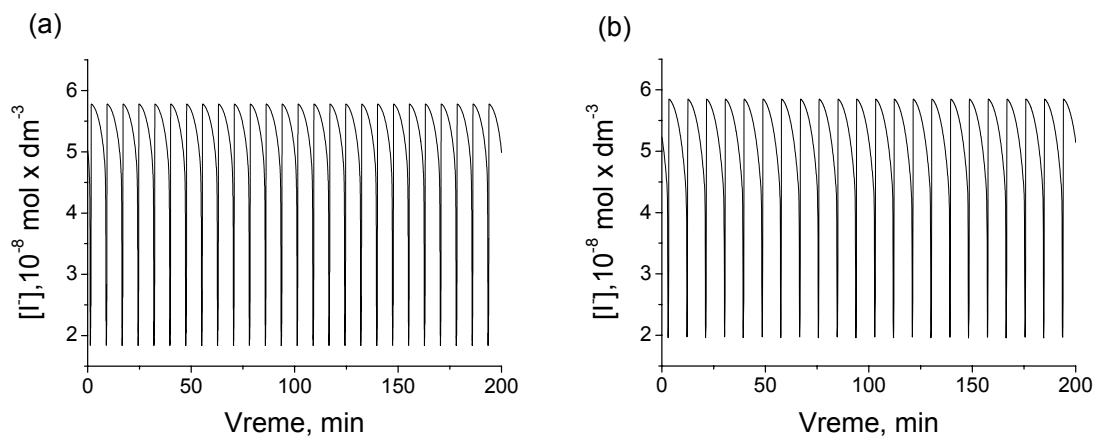
Vremenska serija

Prvo od čega se polazi u analizi dinamičkog sistema je vremenska serija. Ona daje početnu informaciju o tipu dinamike i ponekad se već na osnovu nje može jasno razlikovati uređeno stanje od stanja haosa. Na slici 11.(a) i (b)., prikazane su vremenske serije koje odgovaraju periodici i haosu. Pojava haosa se u ovom slučaju prepoznaje po neperiodičnoj smeni jedne male i neodređenog broja velikih oscilacija.



Slika 11. (a) Vremenska serija koja odgovara protoku $j_0 = 4.9111 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (periodika)
(b) vremenska serija koja odgovara protoku $j_0 = 4.82592 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (haos).

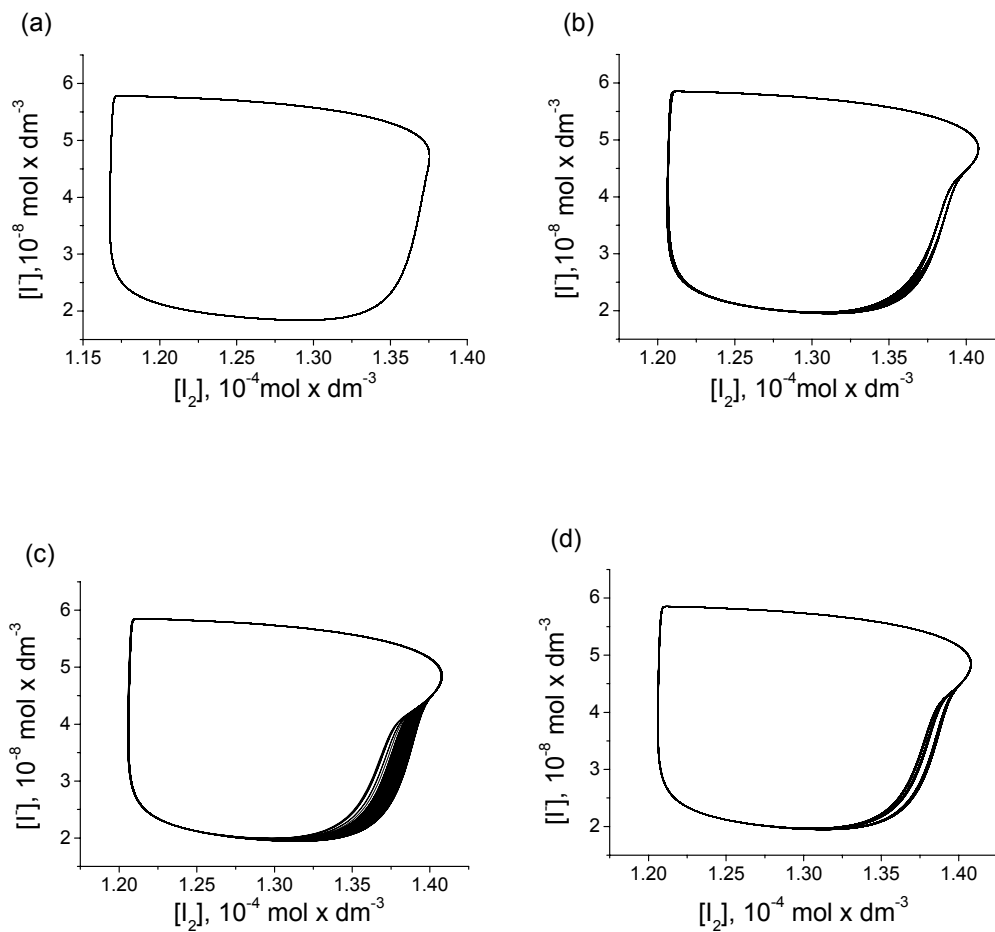
Međutim, pri nekim vrednostima protoka, bliska dinamička stanja se ne mogu razlikovati na osnovu vremenske serije, ali im se zato atraktori bitno razlikuju, slika 12.(a) i (b). Na slici 12.(a.), prikazana je vremenska serija koja odgovara protoku $j_0 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ za koji sistem ima samo jednu veliku oscilaciju u jednom periodu. Na slici 12.(b)., prikazana je vremenska serija koja odgovara protoku $j_0 = 4.824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ za koju sistem ima dve velike oscilacije u jednom periodu.



Slika 12. (a) Vremenska serija koja odgovara protoku $j_0 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema (1^0) za koju sistem ima jednu veliku oscilaciju u jednom periodu i (b) vremenska serija koja odgovara protoku $j_0 = 4.824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema $(1^0)_2$ za koju sistem ima dve velike oscilacije u jednom periodu.

Atraktor

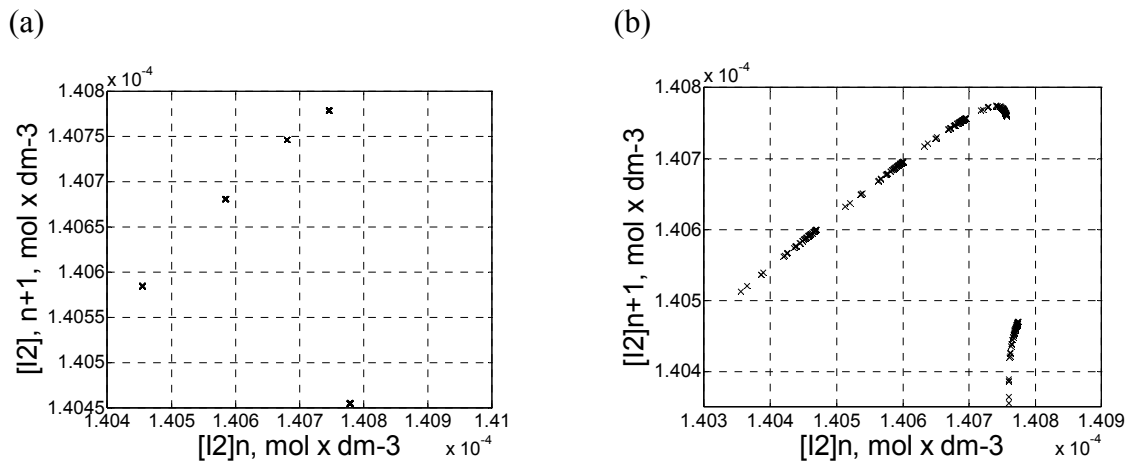
Kako se sa slike 12. ne mogu razlikovati bliska dinamička stanja, potrebna je analiza prostora stanja. Kako je prostor stanja 6-dimenzionalni, postavlja se pitanje, da li projekcija na 3-dimenzionalni i 2-dimenzionalni pod prostor daje jasniju sliku o realnoj trajektoriji. Interpretacija vremenskih serija pomoću atraktora, odnosno projekcijom 6 - dimenzionalnog prostora na 2-dimenzionalni pod prostor u nekim slučajevima daje dodatne informacije, slika 13.(a). Atraktor je veoma pogodan za kvalitativnu analizu dinamičkog sistema, pošto se iz njega može uočiti pojava udvajanja perioda, slika 13.(b), kao i pojava haosa, slika 13.(c) (kada linije atraktora popunjavaju prostor).



Slika 13. (a) Atraktor koji odgovara protoku $j_0 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema (1^0) , (b) atraktor koji odgovara protoku $j_0 = 4.824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema $(1^0)_2$, (c) atraktor koji odgovara protoku $j_0 = 4.825 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema (haos) i (d) atraktor koji odgovara protoku $j_0 = 4.82474 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema $(1^2)_n$.

Poenkareove mape

Može se desiti da je ipak pri nekim vrednostima kontrolnog parametra, (protoka j_0) dinamika sistema složena i da se pojava udvajanja perioda ne može jasno uočiti samo pomoću atraktora, slika 13.(d). U takvim slučajevima, potrebno je odrediti Poenkareove mape. One mogu biti jako korisne za karakterizaciju dinamike sistema. Ako su oscilacije jednostavnije, Poenkareove mape sastoje se od konačanog broja tačaka, dok se u slučaju haosa dobija komplikovana struktura tačaka na površi, slika 14.(a) i (b).



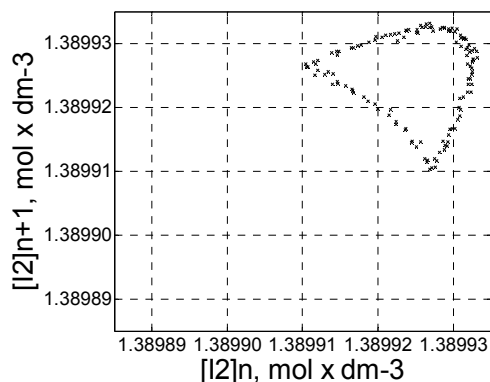
Slika 14. (a) Poenkareova mapa koja odgovara protoku $j_0 = 4.8270 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (periodika) i (b) Poenkareova mapa koja odgovara protoku $j_0 = 4.829255 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (haos).

Međutim, kod Poenkareovih mapa treba voditi računa o načinu dobijanja vremenske serije iz simulacije, jer se nepravilnom upotrebom ove metode mogu lako dobiti pogrešni rezultati. Naime, rezultat simulacije se uvek dobija u diskretnim vremenskim intervalima. Rastojanja između tačaka u vremenu se mogu unapred zadati, i za mnoge metode kao što su Furijeova transformacija (Spektar snage) i Ljapunovljevi eksponenti to je neophodno. Međutim, kod Poenkareovih mapa nemoguće je postići da se diskretna vremena poklope sa trenutkom kada tačke prolaze kroz presek. Zato je potrebno vršiti interpolaciju između dve tačke. Interpolacija je utoliko bolja što je rastojanje između dve tačke manje, odnosno ukoliko je veća gustina tačaka. Optimalna gustina tačaka se postiže kada se u programu za simulaciju izabere opcija sa automatskim izborom tačaka sa promenljivim korakom.

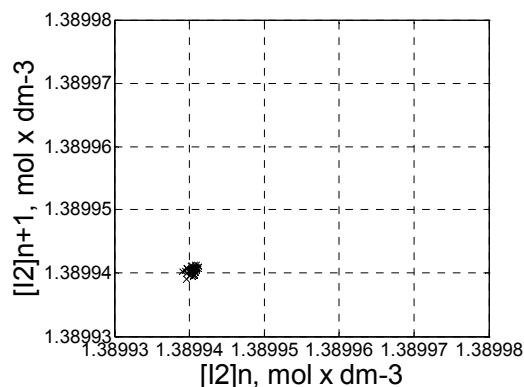
Na slici 15. prikazane su Poenkareove mape za tri slučaja: (a) kada je pri simulaciji vremenske serije uzeta opcija sa automatskim izborom tačaka sa fiksnim korakom, (b) kada je pri simulaciji vremenske serije uzeta opcija sa automatskim izborom tačaka sa promenljivim korakom i (c) kada je pri simulaciji vremenske serije gustina tačaka 5 puta veća u odnosu na slučaj (a) i uzeta opcija sa automatskim izborom tačaka sa fiksnim korakom.

Poenkareove mape prikazane na slici 15. dobijene su iz vremenske serije za vrednost protoka $j_0 = 4.8270 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ kojem odgovara dinamika 4^1 i radi jednostavnosti izabrano je da se prikaže samo presek male oscilacije.

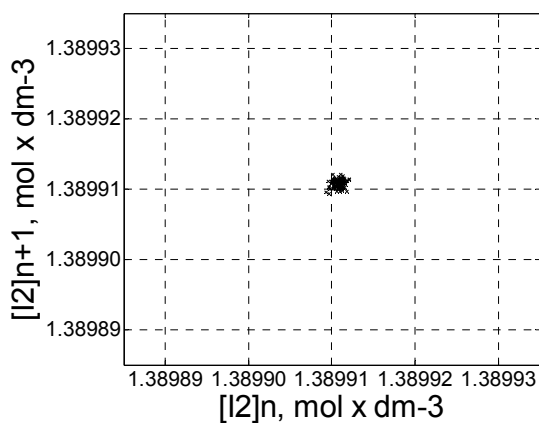
(a)



(b)



(c)



Slika 15. (a) Poenkareova mapa dobijena simulacijom vremenske serije sa opcijom automatski izbor tačaka sa fiksim korakom, (b) Poenkareova mapa dobijena simulacijom vremenske serije sa opcijom automatski izbor tačaka sa promenljivim korakom i (c) Poenkareova mapa dobijena simulacijom vremenske serije sa 5 puta većom gustinom tačaka u odnosu na slučaj (a) sa opcijom automatski izbor tačaka sa fiksim korakom.

Sa slike 15.(a), se može videti da Poenkareova mapa ima oblik potkovice, dok se na slici 15.(b) Poenkareova mapa sastoji od tačaka koje su grupisane na jako malom intervalu, reda veličine 1×10^{-8} , pa se zbog toga mogu posmatrati kao jedna tačka. Uočljivo blago rasipanje nastaje kao posledica numeričke greške. Naprotiv, primenom metode manje tačnosti koja daje rezultat na slici 15.(a) došli bismo do zaključka da je sistem u dinamičkom stanju kvaziperiodičnosti ili haosa, jer Poenkareova mapa odgovara preseku torusa - popunjava se cela zatvorena linija. Problem dobijanja torusa (slika 15.(a)), se može

prevazići korišćenjem opcije automatskog izbora tačaka u programu za numeričku integraciju, kao što se vidi na slici 15.(c).

Spektar snage

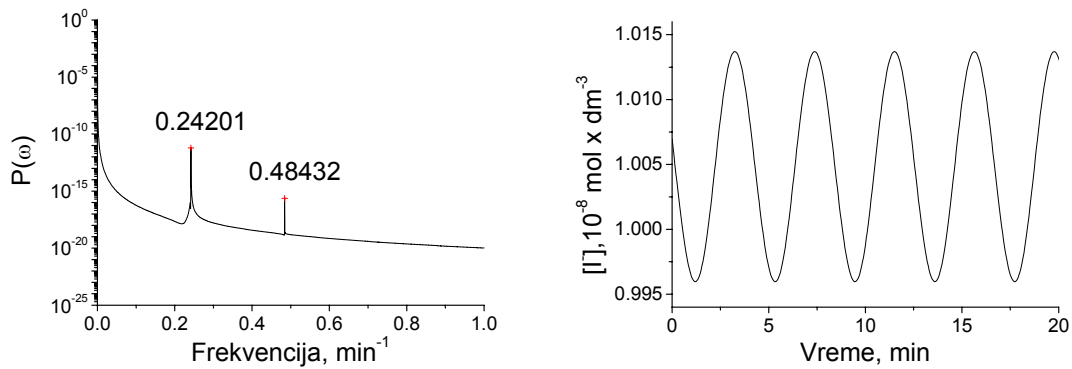
Pored Poenkareovih mapa, u kvalitativne pokazatelje haosa spadaju i spektri snage. Spektar snage je metoda, kojom često jednostavno može da se utvrdi da li u sistemu postoji pojava udvajanja perioda ili pojava haosa.

Spektar snage predstavlja zavisnost kvadrata amplitude od frekvencije signala. Kako vremenska serija Bray-Liebhaufsky oscilatorne reakcije ima i velike i male oscilacije, doprinos amplituda velikih oscilacija u signalu je mnogo veći od doprinosa malih, pa se iz spektra snage ne može uvek videti koji je tip oscilacija, ali se može zaključiti koliko različitih velikih oscilacija ima. Ako su harmonici celobrojni umnošci od prvog pika, to je dokaz da u sistemu postoji uređeno stanje, a ne kaos.

Određivanje broja velikih oscilacija se postiže na sledeći način. Na osnovu spektra snage se prvo određuje položaj glavnog pika. Pod glavnim pikom se podrazumeva pik kome odgovara najveća prednost $P(\omega)$ u spektru snage, (na slici 16. glavnom piku odgovara vrednost frekvencije 0.24201 min^{-1}). Pored glavnog pika u spektru se nalaze i njegovi harmonici koji su na višim frekvencijama, a koji su po veličini veoma bliski glavnom piku, (slika 16., pik kome odgovara vrednost frekvencije 0.48432 min^{-1}). Kada dođe do pojave prvog udvajanja perioda u spektru se to manifestuje pojavom povorke manjih pikova, na polovini frekvencija velikih. Sledeće udvajanje ima za posledicu pojavu nove povorke pikova još manjih u odnosu na prethodne koji se javljaju pri prvom udvajanju i koji su na četvrtinama frekvencije glavnog pika. Sa svakim sledećim udvajanjem, javlja se povorka novih sve manjih pikova i spektar snage postaje dosta složen.

Da bi se odredio broj velikih oscilacija u spektru snage, posmatra se glavni pik i broj velikih (njemu sličnih po veličini) pikova, ako ih ima, koji se nalaze pre njega, odnosno sa njegove leve strane, na manjim frekvencijama, slika 17. Njihov zbir daje broj velikih oscilacija u periodu.

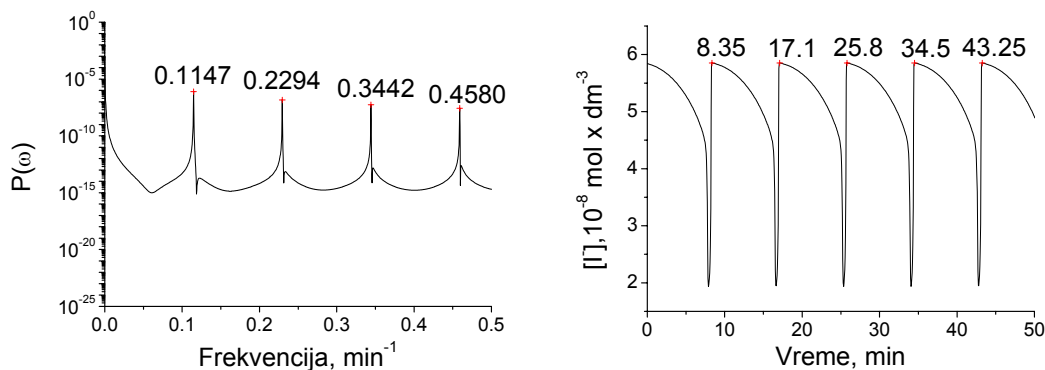
U primeni spektra snage poseban problem predstavlja pojava nesimetričnih, relaksacionih oscilacija. Da bismo tu pojavu ilustrovali na slici 16. prikazana je vremenska serija i spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 0.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Sa slike se može videti da su oscilacije približno simetrične, usled čega se u spektru snage nalaze samo dva pika.



Slika 16. Spektar snage i vremenska serija koji odgovaraju protoku $j_0 = 0.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

U sprektu snage se nalaze samo dva pika; glavnom piku odgovara vrednost frekvencije 0.24201 min^{-1} , dok se njegov harmonik nalazi na višoj frekvenciji 0.48432 min^{-1} . Vremenska serija se sastoji od simetričnih oscilacija.

Naprotiv, protoku $4.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ odgovaraju jako asimetrične oscilacije tipa 1^0 , slika 17., što znači da sistem ima samo velike oscilacije. Spektar snage sadrži glavni pik na 0.1147 min^{-1} i njegove jako izražene harmonike na višim frekvencijama. Recipročna vrednost glavnog pika jednaka je rastojanu između dve oscilacije koje u ovom slučaju odgovaraju i periodu. Takođe, svaki naredni harmonik je celobrojni umnožak glavnog, što je dokaz da je sistem periodičan, a pojava viših harmonika u spektru posledica je nesimetričnosti relaksacionih oscilacija.

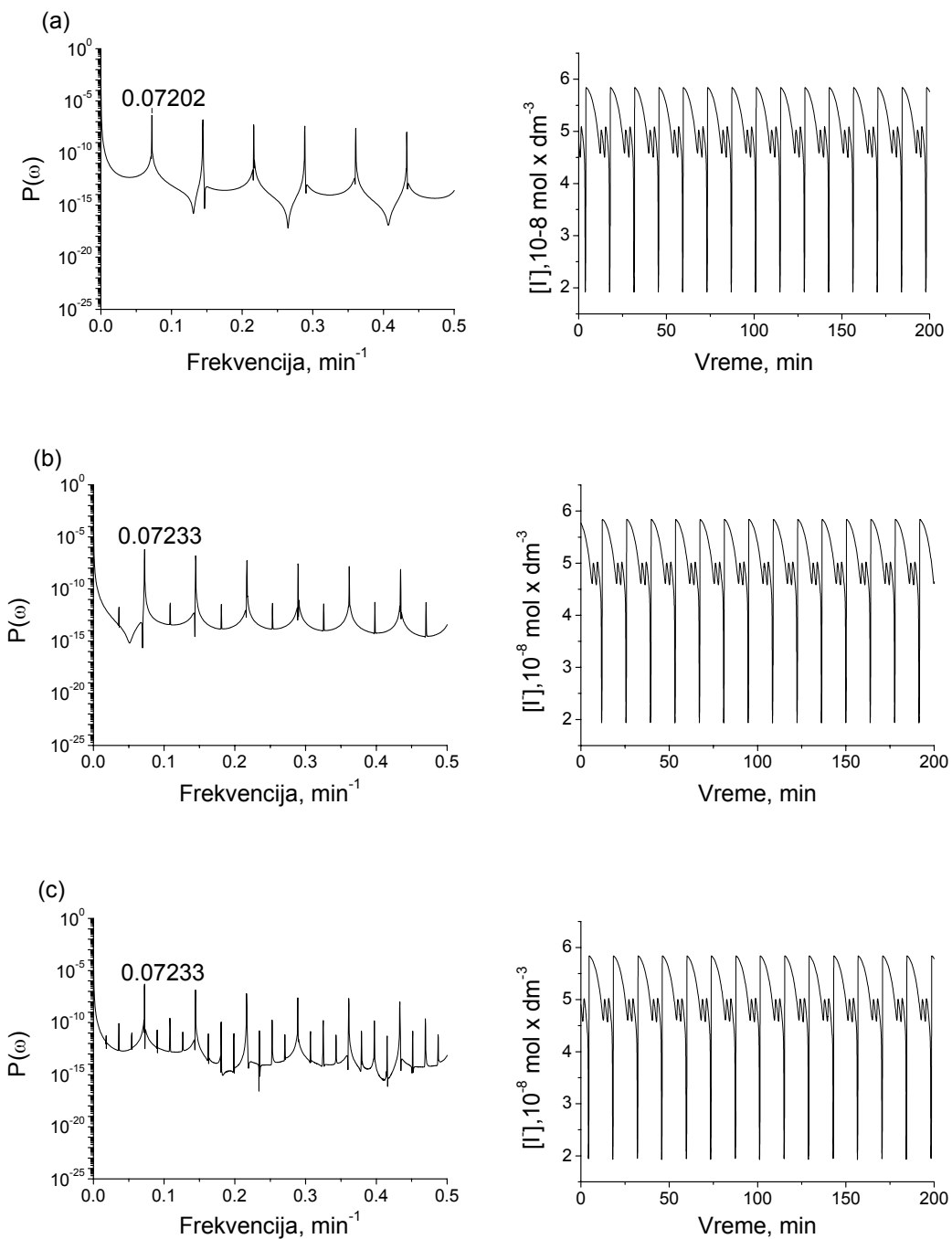


Slika. 17. Spektar snage i vremenska serija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

U spektru snage su predstavljeni glavni pik koji se nalazi na frekvenciji 0.1147 min^{-1} i njegovi harmonici koji se nalaze na višim frekvencijama. Vremenska serija se sastoji od asimetričnih oscilacija.

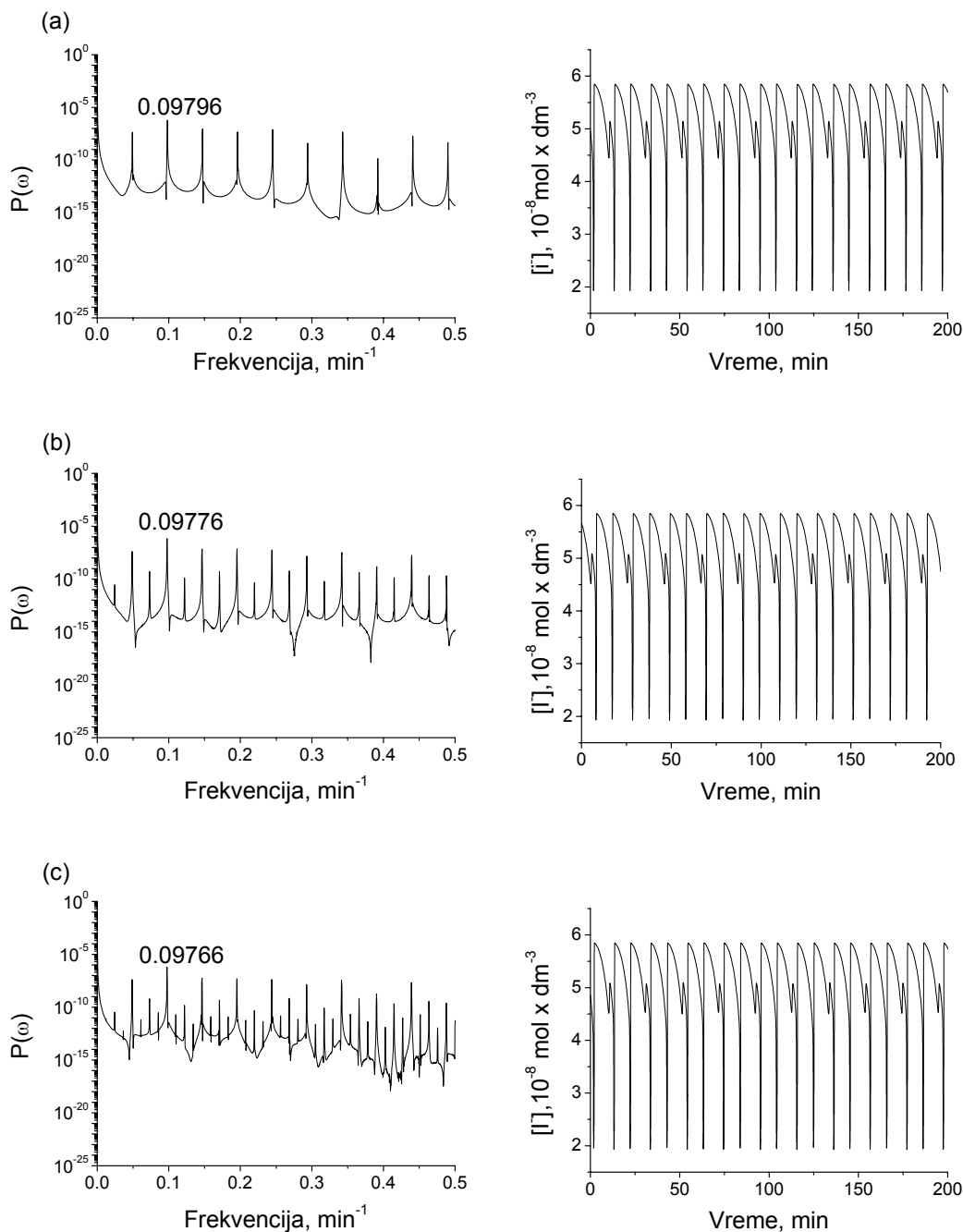
Slabost metode spektra snage jasno je uočljiva na sledećem primeru. Na slici 18., ilustrovani su sprektri snage i odgovarajuće vremenske serije za tri različita protoka, kojima odgovara dinamika tipa $(1^2)_n$, za vrednosti $n = 1, 2, 4$.

Za protok $j_0 = 4.9111 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ spektar snage pokazuje glavni pik na 0.07202 min^{-1} i njegove harmonike na višim frekvencijama, slika 18.(a). Pri sledećem protoku $j_0 = 4.9196 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ može se uočiti glavni pik na 0.07233 min^{-1} koji odgovara jednoj oscilaciji i manji pik na pola frekvencije koji odgovara periodu 2, slika 18.(b). Slično se može uočiti i kod protoka $j_0 = 4.9201 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ gde se na spektru snage vidi glavni pik na 0.07233 min^{-1} koji odgovara jednoj oscilaciji, i manji pikovi na četvrtinama ove frekvencije koji odgovaraju periodu 4, slika 18.(c). Broj velikih oscilacija je jedan, zato što se levo od glavnog pika ne nalazi ni jedan drugi pik koji je po veličini sličan njemu. Sa povećanjem protoka, glavni pik se pomera ka većim frekvencijama.



Slika. 18. Spektri snage i vremenske serije koji odgovaraju protocima: (a) $j_0 = 4.9111 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.07202 min^{-1} i dinamikom sistema (1^2) , (b) $j_0 = 4.9196 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.07233 min^{-1} i dinamikom sistema $(1^2)_2$ i (c) $j_0 = 4.9201 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.07233 min^{-1} i dinamikom sistema $(1^2)_4$.

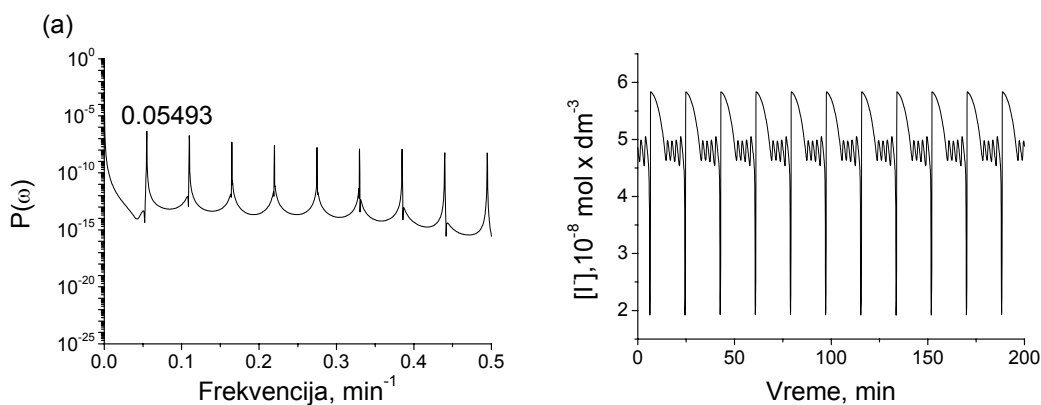
Na slici 19. ilustrirani su spektri snage za tri protoka, kojima odgovara dinamika $(2^1)_n$, za vrednosti $n = 1, 2, 4$.

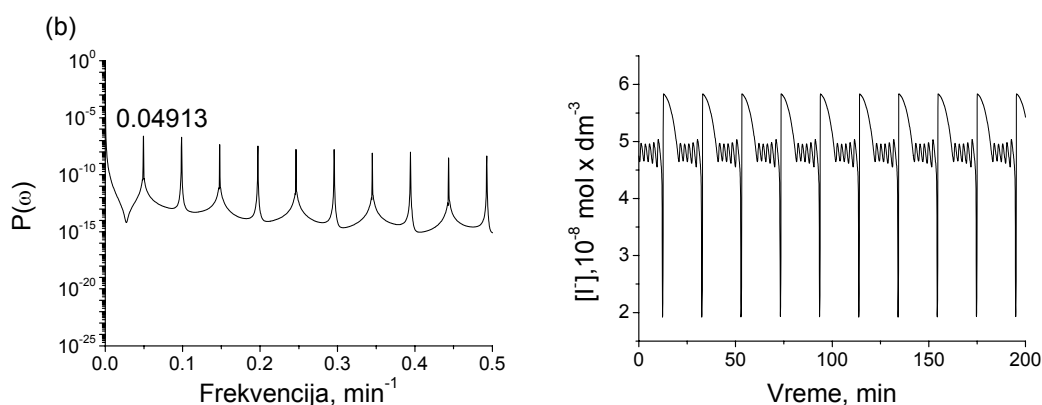


Slika 19. Spektri snage i vremenske serije koji odgovaraju protocima: (a) $j_0 = 4.8422 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.09796 min^{-1} i dinamikom sistema $(2^1)_1$, (b) $j_0 = 4.8501 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.09776 min^{-1} i dinamikom sistema $(2^1)_2$ i (c) $j_0 = 4.8502 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.09766 min^{-1} i dinamikom sistema $(2^1)_4$.

Na slici 19. predstavljeni su spektri snage za tri protoka, na osnovu kojih se takođe može uočiti pojava udvajanja perioda. Frekvencije na kojima se nalazi glavni pik su redom: (a) 0.09796 min^{-1} , (b) 0.09776 min^{-1} i (c) 0.09766 min^{-1} . Broj velikih oscilacija iznosi dva, pošto se levo od glavnog pika nalazi još jedan pik koji je po veličini sličan glavnom. Takođe, može se uočiti da se sa povećanjem protoka položaj glavnog pika pri udvajanju perioda u slučaju dinamike (2^1), pomera ka manjim frekvencijama, za razliku od dinamike (1^2).

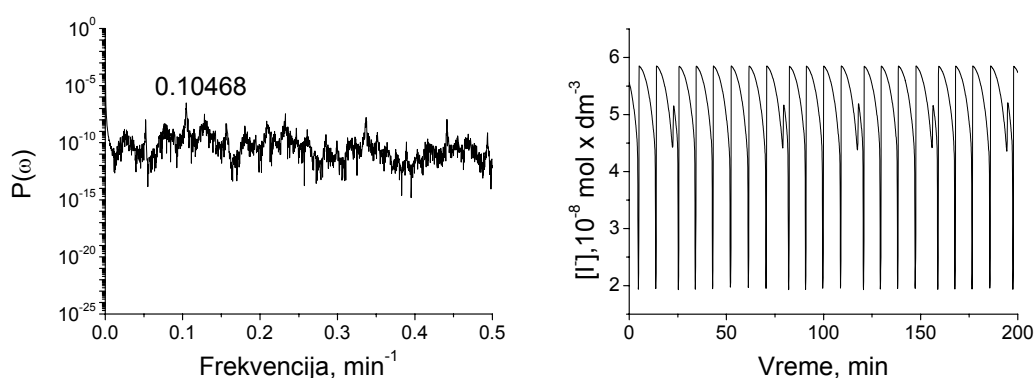
Već je rečeno da spektri snage nisu dovoljno osetljivi na promene broja malih oscilacija. Na slici 20. prikazani su spektri snage koji odgovaraju protocima $j_0 = 4.961 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (1^4) i $j_0 = 4.978 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (1^5). Na osnovu dobijenih spektara snage ne može se uočiti tip dinamike, već samo broj velikih oscilacija. Međutim, pri ovakvim tipovima dinamike, gde postoji jedna velika i više malih oscilacija, recipročna vrednost frekvencije glavnog pika odgovara jednom celom periodu u vremenskoj seriji. Nasuprot tome, u slučajevima kada imamo više velikih, a samo jednu malu oscilaciju, na osnovu spektra snage lako se može uočiti tip dinamike, dok se iz recipročne vrednosti frekvencije glavnog pika ne može izračunati dužina stvarnog perioda, već samo srednje rastojanje između dve velike oscilacije u vremenskoj seriji.





Slika 20. Spektri snage i vremenske serije koji odgovaraju protocima: (a) $j_0 = 4.961 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.05493 min^{-1} i dinamikom sistema (1^4) i (b) $j_0 = 4.978 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa položajem glavnog pika na frekvenciji 0.04913 min^{-1} i dinamikom sistema (1^5).

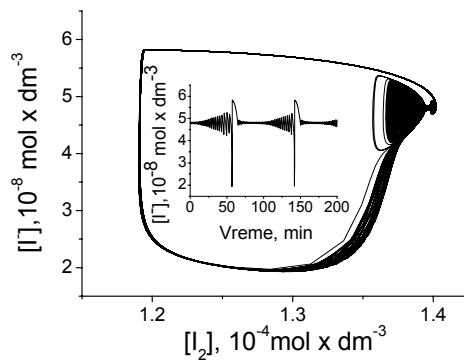
Pojava haosa na slici 21., koja predstavlja spektar snage za protok $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ potvrđena je time što između glavnog pika koji se nalazi na 0.10468 min^{-1} i njegovih harmonika imamo mnoštvo neuređenih pikova koji podsećaju na šum. Recipročna vrednost frekvencije glavnog pika predstavlja srednje vreme potrebno trajektoriji da opiše jedan ciklus na atraktoru i da se vrati u blizinu početnog stanja. Šum u spektru nastaje zato što trajektorija haotično kruži oko srednje krive koja potiče od izvornog nestabilnog graničnog kruga.



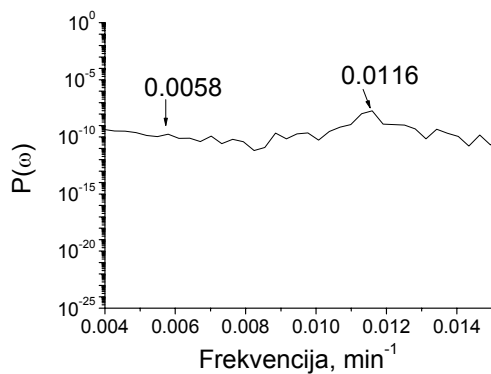
Slika 21. Spektar snage i vremenska serija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ Spektar snage sadrži glavni pik na frekvenciji 0.10468 min^{-1} i njegove harmonike na višim frekvencijama između kojih se nalazi mnoštvo neuređenih pikova koji podsećaju na šum.

Pri nekim protocima, dinamika sistema je složena i pojava udvajanja perioda se, umesto pomoću atraktora, jednostavnije može uočiti pomoću spektara snage. Na primer, protoku $j_0 = 5.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ odgovaraju oscilacije tipa 1^{35} , što znači da imamo jednu veliku i 35 malih oscilacija u jednom periodu, slika 22.(a). Atraktor ne daje informaciju o pojavi udvajanja perioda, ali se ona može videti kada se pogleda spektar snage, slika 22.(b) i (c).

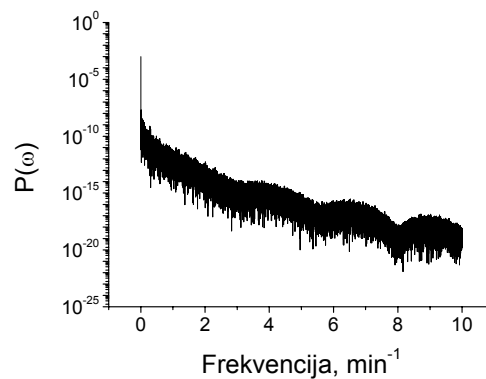
(a)



(b)



(c)



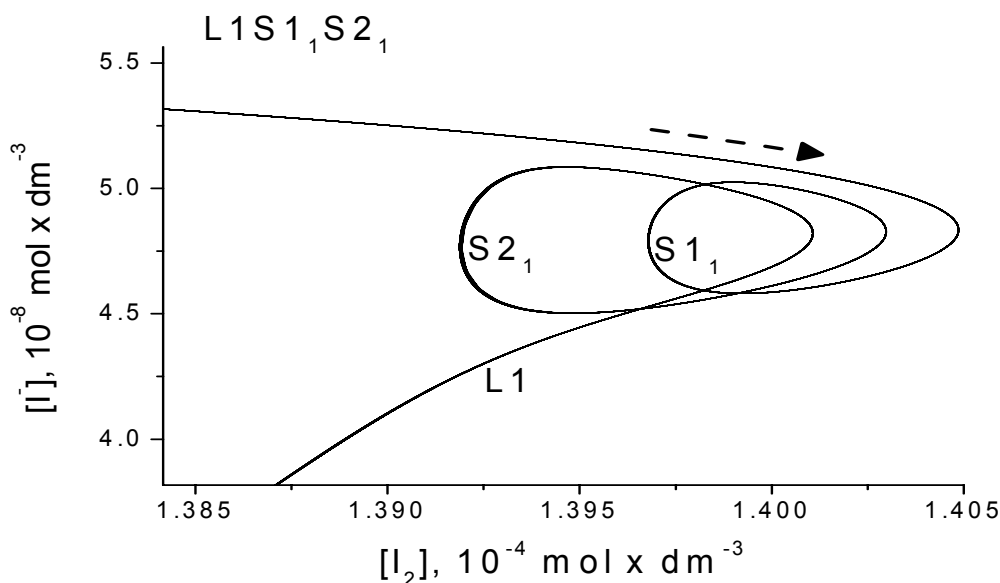
Slika 22. (a) Atraktor i vremenska serija i (b), (c) spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 5.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. U spektru snage glavni pik se nalazi na frekvenciji 0.0116 min^{-1} . Vremenska serija u jednom celom periodu se sastoji od jedne velike i 35 malih oscilacija. Recipročna vrednost pika koji se nalzi na frekvenciji 0.0058 min^{-1} podeljena sa jednim celim periodom u vremenskoj seriji ukazuje na pojavu udvajanja perioda.

Recipročna vrednost glavnog pika kojoj odgovara frekvencija od 0.0116 min^{-1} , predstavlja rastojanje između dve velike oscilacije, odnosno period. Pored glavnog pika, u spektru snage može se uočiti i pik na frekvenciji 0.0058 min^{-1} . Recipročna vrednost ove frekvencije podeljena sa periodom u vremenskoj seriji daje broj 2, što ukazuje da je pri ovom protoku došlo do pojave udvajanja perioda.

3.1. SIMBOLIČKA DINAMIKA

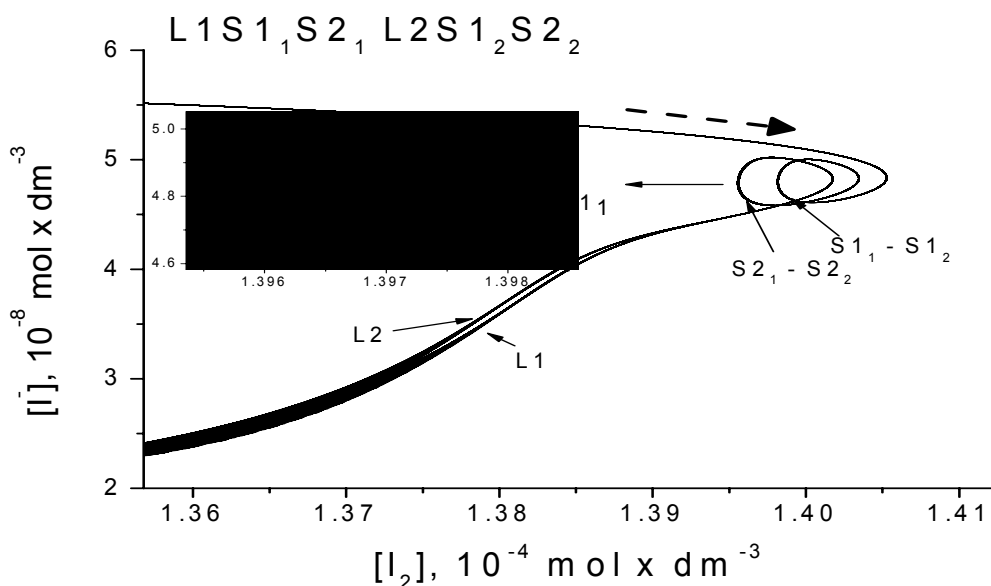
Kao što je već uočeno, simbolički zapis dinamičkog stanja u formi L^S , koji je do sada korišćen, nije uvek dovoljan. Zato su uvedene forme zapisa tipa $(L^S)_n$ koje bliže opisuju različite oblike dinamike kod udvajanja perioda. Međutim, ni ovaj oblik zapisa nam ne govori dovoljno o strukturi atraktora i rasporedu malih i velikih oscilacija u faznom prostoru kao ni o redosledu kojim se one smenjuju u vremenu. Da bi se jasnije sagledala zakonitost redosleda pojavljivanja ovih oscilacija uvedena je nova forma simboličkog zapisa, zasnovana na numeraciji u jedinstvenom nizu tačaka u Poenkareovoj mapi. Izabrano je da redosled odgovara opadajućem redosledu vrednosti koncentracije joda, što u slučaju malih oscilacija odgovara rastućim amplitudama. Osim toga, zbog posebnog značaja su izdvojene trajektorije prvog udvajanja u poseban indeks n , dok su sve ostale grupisane po redosledu u indeks m , tako da je konačni zapis u formi $L_n S_m S_n$.

Sa slike 23. može se zaključiti da protoku $j_0 = 4.9111 \times \text{min}^{-1}$ odgovara dinamika sistema koji se sastoji od jedne velike i dve male oscilacije u jednom periodu. Zakonitost redosleda pojavljivanja ovih oscilacija u faznom prostoru je sledeća: sistem se najpre kreće po velikoj trajektoriji koja odgovara velikoj oscilaciji $L1$. Zatim, prelazi na malu kojoj odgovara oscilacija $S1_1$, odnosno veća koncentracija joda, i nakon toga posećuje trajektoriju koja odgovara oscilaciji $S2_1$, odnosno manjoj koncentraciji joda i nešto većoj amplitudi. Nakon toga, sistem prelazi ponovo na veliku trajektoriju i niz se ponavlja.



Slika 23. Deo atraktora sa simboličkim opisom dinamičkog stanja (1^2) koji odgovara protoku $j_0 = 4.9111 \times \text{min}^{-1}$. Isprekidana strelica sa spoljašnje strane atraktora označava pravac kretanja trajektorije pri formiranju atraktora. Sa L1 je obeležena trajektorija velike oscilacije, dok su trajektorije malih oscilacija obeležene redom: S1₁ koja odgovara višoj vrednosti koncentracije joda, i S2₁ koja odgovara nižoj vrednosti koncentracije joda.

Sa slike 24. može se zaključiti da protoku $j_0 = 4.9196 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ odgovara dinamika sistema koji se sastoji od dve velike i četiri male oscilacije u jednom periodu, koje nastaju kao posledica udvajanja perioda. Za razliku od prethodnog protoka, gde su postojale dve male oscilacije, sada je svaka od njih udvostručena i obeležene su sa S1₁ i S1₂, odnosno S2₁ i S2₂. Takođe, i broj velikih oscilacija je udvostručen u odnosu na prethodi broj i one su obeležene sa L1 i L2. Zakonitost redosleda pojavljivanja ovih oscilacija u faznom prostoru je sledeća: sistem se najpre kreće po velikoj trajektoriji L1, koja odgovara velikoj oscilaciji i većoj vrednosti koncentracije joda. Zatim, sa nje prelazi na malu (spoljašnju) S1₁, nakon koje posećuje ponovo malu (spoljašnju) S2₁. Sledeći korak je prelazak na veliku trajektoriju koja odgovara drugoj velikoj oscilaciji L2, odnosno manjoj koncentraciji joda. Sa trajektorije koja odgovara oscilaciji L2, sistem prelazi na malu oscilaciju kojoj odgovara trajektorija S1₂, nakon koje se posećuje trajektorija S2₂ druge male oscilacije. Niz se nakon toga ponavlja na isti način.

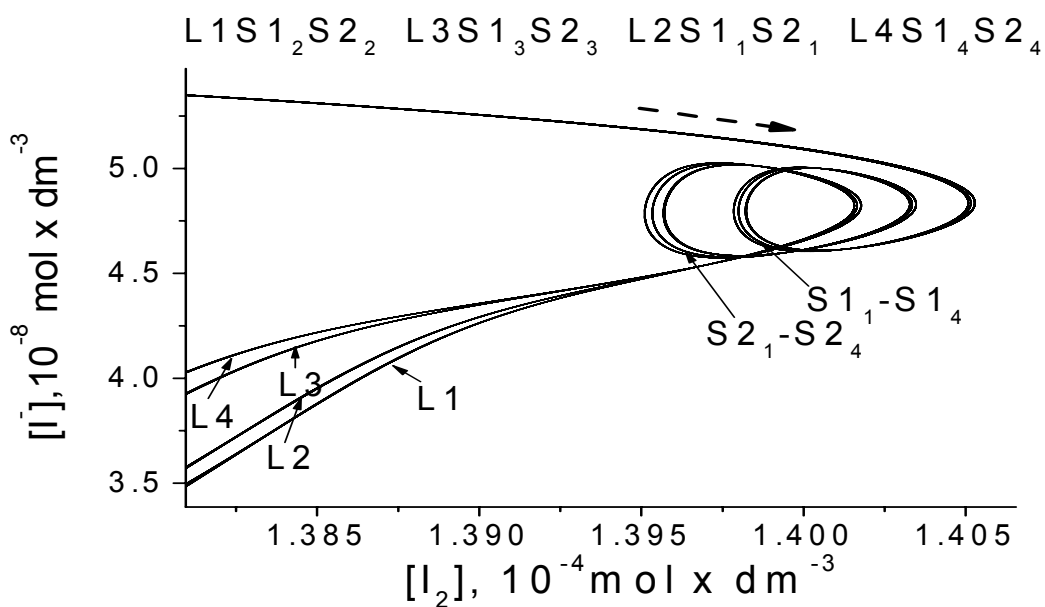


Slika 24. Deo atraktora sa simboličkim opisom dinamičkog stanja $(I^2)_2$ koji odgovara protoku $j_0 = 4.9196 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Isprekidana strelica sa spoljašnje strane atraktora označava pravac kretanja trajektorije pri formiranju atraktora. Sa L1 i L2 su obeležene trajektorije velikih oscilacija. Da bi se jasnije uočile, trajektorije malih oscilacija su uvećane i označene su redom: S1₁, S1₂ koje odgovaraju višim vrednostima koncentracija joda, i S2₁, S2₂ koje odgovaraju nižim vrednostima koncentracija joda.

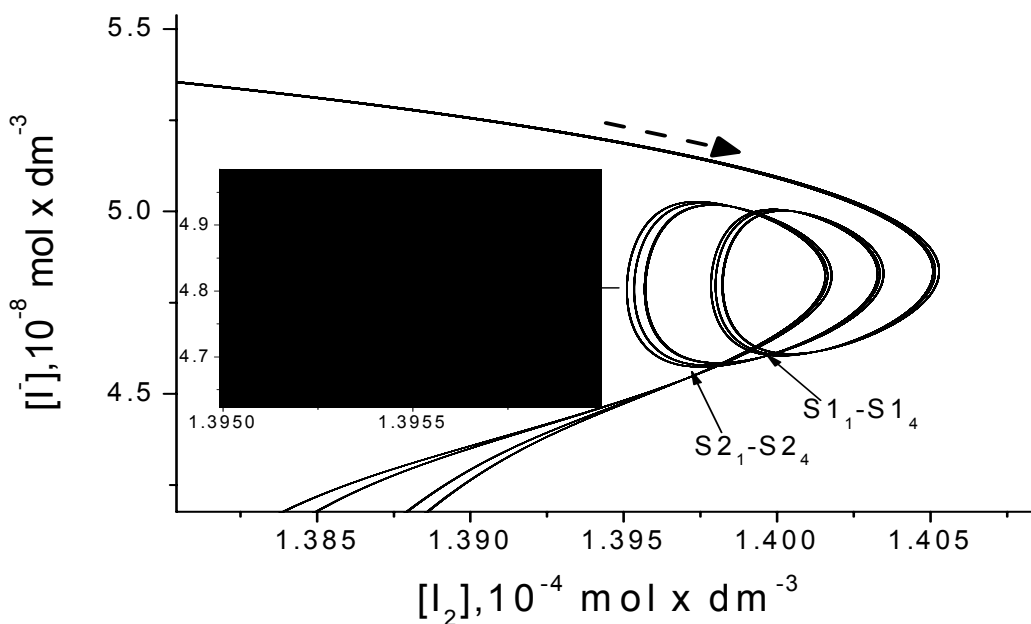
Sa slike 25. može se zaključiti da protoku $j_0 = 4.9201 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ odgovara dinamika sistema koji se sastoji od četiri velike i osam malih oscilacija u jednom periodu, koje nastaju kao posledica udvajanja perioda. Male oscilacije su ponovo grupisane u dve grupe, ali se sada u svakoj grupi nalaze po četiri koje su obeležene redom: S1₁, S1₂, S1₃, S1₄, odnosno S2₁, S2₂, S2₃, S2₄. Velike oscilacije su označene redom: L1, L2, L3 i L4. Zakonitost redosleda pojavljivanja ovih oscilacija u faznom prostoru je sledeća: sistem se najpre kreće po velikoj trajektoriji L1, koja odgovara velikoj oscilaciji i većoj vrednosti koncentracije joda. Zatim sa nje prelazi na trajektoriju S1₂, koja odgovara maloj oscilaciji, nakon koje posećuje drugu malu S2₂. Sledeći korak je prelazak na trajektoriju koja odgovara velikoj oscilaciji L3. Sa nje sistem prelazi na trajektoriju koja odgovara maloj

oscilaciji $S1_3$, nakon koje sledi ponovo mala $S2_3$. Zatim, sistem posećuje sledeću trajektoriju koja odgovara velikoj oscilaciji $L2$, nakon koje prelazi na trajektoriju koja odgovara maloj oscilaciji $S1_1$, i sledećoj maloj oscilaciji $S2_1$. Poslednji krug podrazumeva ponovni prelazak na trajektoriju kojoj odgovara velika oscilacija $L4$, nakon koje sledi poseta trajektoriji koja odgovara maloj oscilaciji $S1_4$ i na kraju poseta poslednjoj trajektoriji koja odgovara maloj oscilaciji $S2_4$. Nakon toga, niz se ponavlja na istovetan način.

(a)



(b)



Slika 25. (a) Deo atraktora sa simboličkim opisom dinamičkog stanja $(I^2)_4$ koji odgovara protoku $j_0 = 4.9201 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Isprekidana strelica sa spoljašnje strane atraktora označava pravac kretanja trajektorije pri formiranju atraktora. Sa $L1 - L4$ su obeležene trajektorije velikih oscilacija. Trajektorije malih oscilacija su grupisane u dve grupe i obeležene redom: $S1_1 - S1_4$ koje odgovaraju višim vrednostima koncentracije joda i $S2_1 - S2_4$ koje odgovaraju nižim vrednostima koncentracije joda (b) uvećani deo atraktora koji odgovara protoku $j_0 = 4.9201 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ na kojem su posebno izdvojene i uvećane trajektorije malih oscilacija $S2_1 - S2_4$ da bi se uočio njihov redosled pojavljivanja.

Sa daljim povećanjem protoka dolazi do narednog udvajanja perioda. Tako dobijena struktura je dosta složena, a rastojanja između trajektorija su sve manja i zato se ovom metodom više ne može uočiti zakonitost redosleda pojavljivanja velikih i malih oscilacija u faznom prostoru. Ova pojava predstavlja jednu formu haosa, a metoda simboličkog zapisa predstavlja mogući postupak za dokazivanje haosa ili identifikaciju tipa haosa kod koga nema više pravilnosti u redosledu posećivanja određenih oblasti atraktora.

4. KVANTITATIVNE METODE U ANALIZI SLOŽENIH DINAMIČKIH STANJA

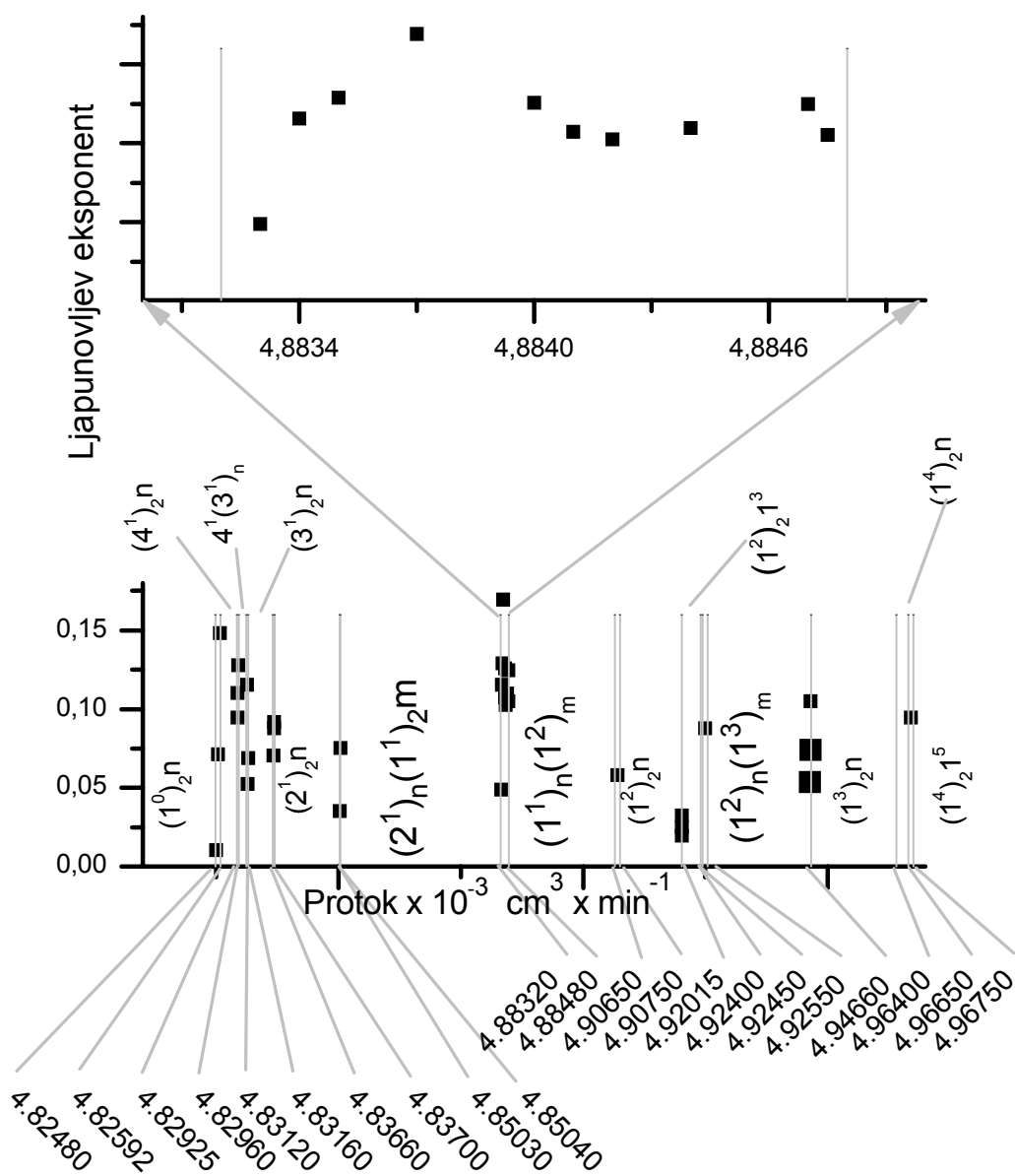
4.1. LJAPUNOVLJEVI EKSPONENTI

U slučaju kada sa povećanjem kontrolnog parametra sistem iz uređenog stanja (stanja periodike) prelazi u kaos, potrebno je odrediti najveći Ljapunovljev eksponent, pošto nije preporučljivo oslanjati se samo na kvalitativne metode (atraktor, vremensku seriju, spektar snage, Poenkareove mape). Pozitivna vrednost najvećeg Ljapunovljevog eksponenta ukazuje na pojavu haosa, dok negativna ukazuje na uređeno, odnosno periodično stanje.

Volfova metoda, kojom se određuje najveći Ljapunovljev eksponent, primenjena je na oscilatornu reakciju Bray-Liebhafsky. Dobijene pozitivne vrednosti Ljapunovljevog eksponenta za određeni opseg protoka kao kontrolnog parametra ukazuju na postojanje haotičnog ponašanja u sistemu. Pojava haosa ispitivana je u širokom opsegu kontrolnog parametra (protoka), od $j_0 = 4.8248 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.9675 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Na slici 26. prikazana je zavisnost najvećeg pozitivnog Ljapunovljevog eksponenta u funkciji protoka.

Zbog veoma uzanih haotičnih prozora, stiče se utisak da nekoliko različitih vrednosti Ljapunovljevog eksponenta odgovaraju istoj vrednosti kontrolnog parametra. Međutim, ako se pogleda jedan uvećan haotičan prozor, slika 26., može se uočiti fina struktura distribucije Ljapunovljevih eksponenata duž haotičnog prozora, koja prikazuje da vrednosti eksponenata jednoznačno zavise od protoka, kao kontrolnog parametra.

Fina struktura spektra Ljapunovljevih eksponenata, dobijenih determinističkom simulacijom, koja je zasnovana na modelu u tabeli 1., pokazuje da ekstremno male fluktuacije mogu uticati na pomeranje sistema sa atraktora i dovesti do nepredvidivih promena u dinamici sistema.



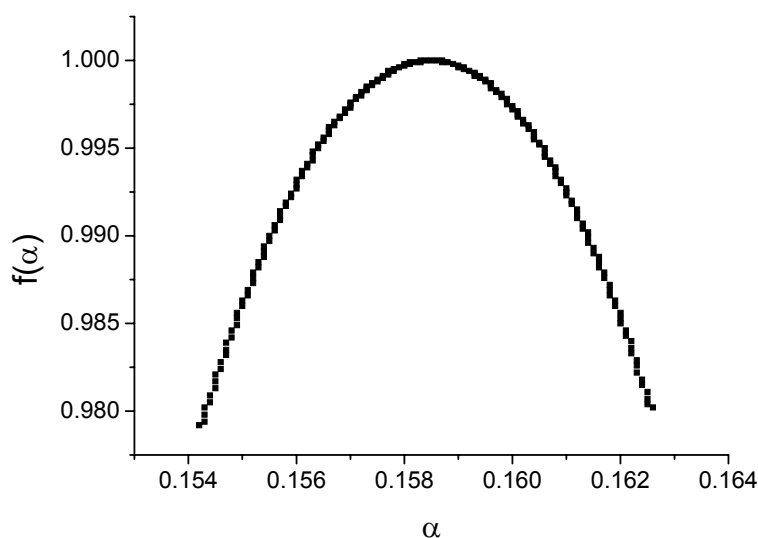
Slika 26. Zavisnost najvećeg pozitivnog Ljapunovljeveg eksponenta u funkciji protoka u intervalu protoka od $j_0 = 4.82480 \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.96750 \text{ min}^{-1}$. Uspravnim linijama su predstavljeni haotični prozori. Intervali protoka u kojima se pojavljuje kaos su jako uzani, tako da je u gornjem delu slike uvećan jedan haotičan prozor. Tačke predstavljaju vrednosti Ljapunovljeveg eksponenta za odgovarajuće vrednosti protoka.

4.2. FRAKTALI

Multifraktalna analiza je metod koji se primenjuje u analizi vremenskih serija sa veoma nepravilnim oscilacijama i amplitudama koje variraju u širokom opsegu. Bray-Liebhafsky reakcija u haotičnom režimu takođe ima nepravilan redosled ponavljanja oscilacija različitih amplituda, ali sa dva tipa oscilacija i potpuno različitim periodima i amplitudama. Osim toga, amplitude velikih oscilacija su gotovo iste, dok se amplitude malih oscilacija razlikuju među sobom.

Multifraktalna analiza je primenjena na oscilatornu reakciju Bray-Liebhafsky. Analizirane su vremenske serije kojima odgovaraju različiti tipovi dinamike.

Postupak dobijanja multifraktalnog spektra sastoji se iz nekoliko koraka. Najpre se pomoću programa Matlab, simulacijom pod određenim uslovima datim u tabeli 1, za određenu vrednost kontrolnog parametra (u našem slučaju protoka), dobija vremenska serija koncentracija svih hemijskih vrsta iz datog modela. Formiranjem Poenkareove mape dobija se slika atraktora diskretizovanog operatora dinamike originalnog dinamičkog sistema. Za potrebe multifraktalne analize, ovde je vremenska serija formirana izdvajanjem jedne od koncentracija – koordinata tačaka u Poenkareovoj mapi (u našem slučaju to je koncentracija jodida). Zatim se dobijene vrednosti podataka obrađuju u programu Fraclab¹¹². Fraclab je deo Matlab-a (Matlab programskog paketa) koji se koristi za ispitivanje fraktalnih i multifraktalnih osobina sistema. Skup podataka na koje se primenjuje multifraktalna analiza sadrži samo jednu kolonu. Dobijeni multifraktalni spektar je uglavnom konveksnog oblika, slika 27. U poglavlju 1.11.8 rečeno je da se $f(\alpha)$ može interpretirati kao fraktalna dimenzija seta tačaka sa skalirajućim indeksom α , što je prikazano u jednačini (1.11.28) kojom se opisuju osobine multifraktala.



Slika 27. Multifraktalni spektar dobijen programom Fraclab koja odgovara protoku $j_0 = 4.88320 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Sa $f(\alpha)$ je označena fraktalna dimenzija seta tačaka sa skalirajućim indeksom α .

Sledeći korak je određivanje nula funkcije i položaja maksimuma, radi poređenja spektara dinamičkih sistema kojima odgovaraju različite vrednosti kontrolnog parametra. U tom cilju je neophodno pronaći funkciju koja se podešavanjem vrednosti parametara može u zadovoljavajućem stepenu prilagoditi dobijenim tačkama. Karakteristične vrednosti, maksimum i nule funkcije dobijaju se interpolacijom ili ekstrapolacijom. Ukoliko je moguće izborom optimalnih parametara dobiti zadovoljavajući nivo slaganja oblika prilagođene funkcije i tačaka funkcije spektra, oblik izabrane funkcije nije suštinski bitan. U slučaju Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije dobijene multifraktalne slike su zadovoljavajuće opisane prilagođavanjem neke od tri funkcije:

1. kvadratna

$$y = ax^2 + bx + c \quad (2.3.1)$$

2. kvadratno-kvadratna

$$y = \frac{(a + cx + ex^2)}{(1 + bx + dx^2)} \quad (2.3.2)$$

3. kubno-kubna

$$y = \frac{(a + cx + ex^2 + gx^3)}{(1 + bx + dx^2 + fx^3)} \quad (2.3.3)$$

Za prvu i drugu jednačinu, nule funkcija i položaji maksimuma, \max_{α} , su određivani analitički, dok su za treću funkciju određivani pomoću programa Matlab. Dobijene vrednosti predstavljaju osnovne podatke potrebne za određivanje multifraktalnih osobina - asimetrije (B) i širine (W)¹¹³.

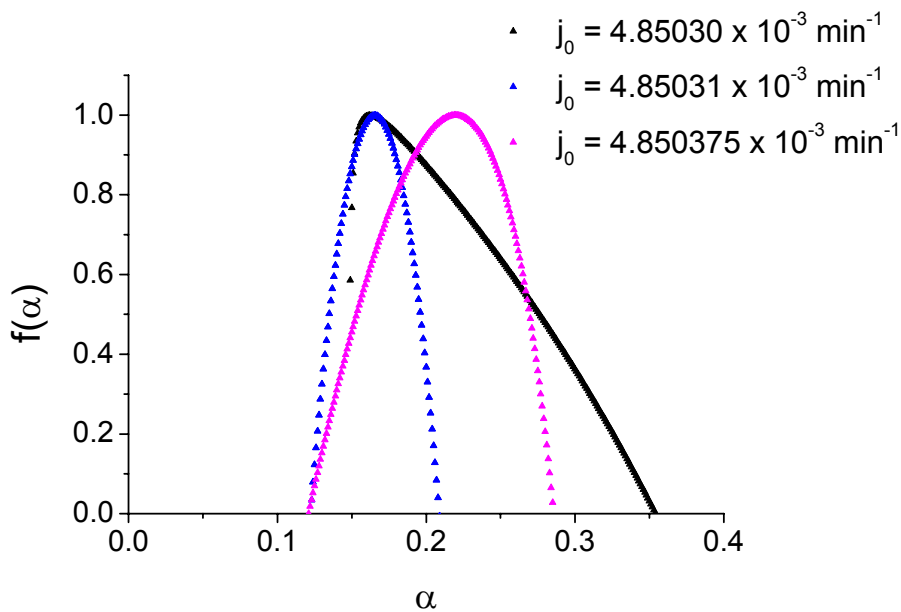
Ti parametri zajedno sa položajem maksimuma \max_{α} predstavljaju meru kompleksnosti signala. Ako je \max_{α} malo, signal je korelisan i gubi se fina struktura, tako da postaje više regularan. Širina W meri širinu opsega vrednosti Holderovog eksponenta u kojem se javlja fraktalnost. Što je W veće, signal je fraktalniji, odnosno struktura je bogatija. Asimetrija B daje informaciju o dominaciji manjeg i većeg eksponenta. Ako je spektar/maksimum pomeren na desnu stranu to ukazuje na dominaciju veće vrednosti fraktalnog eksponenta, što odgovara finoj strukturi, a suprotni slučaj odgovara glatkim funkcijama.

Da bi se izračunala vrednost asimetrije B, potrebne su vrednosti nula funkcija kao i vrednost maksimuma funkcije, \max_{α} . Kako postoje dve nule funkcija, manja je obeležena kao nula1, a veća kao nula2. Formula po kojoj se dobija asimetrija B je sledeća:

$$\text{Asimetrija B} = \text{Log}_{10}((\text{nula1} - \text{maksimum}) / (\text{maksimum} - \text{nula2})) \quad (2.3.4)$$

Što je brojna vrednost asimterije veća, to je multifraktalni spektar asimetričniji. Zatim, desno orijentisani spektri imaju negativne vrednosti asimetrije B, dok levo orijentisani spektri imaju pozitivne vrednosti asimetrije B, pomoću kojih je lakše upoređivati različite oblike dinamike koji se javljaju u sistemu, umesto da se posmatraju celi multifraktalni spektri.

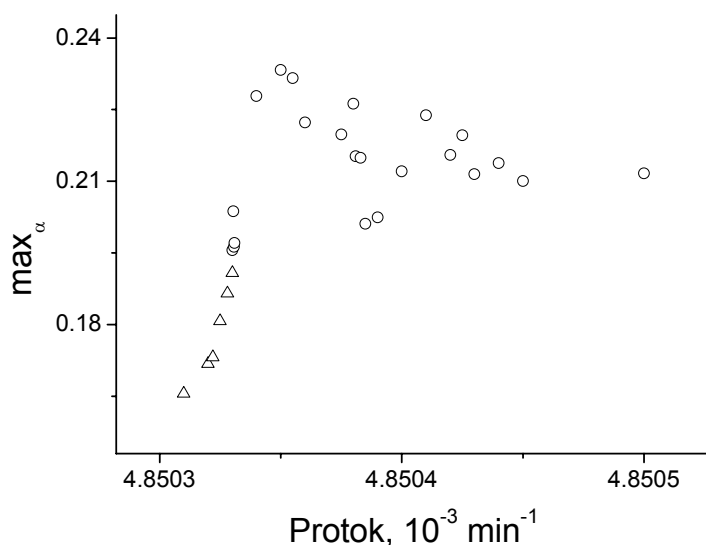
Multifraktalna analiza je primenjena na oscilatornu reakciju Bray-Liebhafsky, za interval protoka od $j_0 = 4.8503 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.85045 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, kojem odgovaraju oscilacije tipa 2^1 , kao i oscilacije tipa $2^1 1^1$, slika 28.



Slika 28. Multifraktalni spektar dobijen programom Fraclab koji odgovara protocima: $j_0 = 4.85030 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $j_0 = 4.85031 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $j_0 = 4.850375 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Sa $f(\alpha)$ je označena fraktalna dimenzija seta tačaka sa skalirajućim indeksom α .

Sa slike 28. se može videti da da je multifraktalni spektar koji odgovara protoku $j_0 = 4.850375 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ desno orijentisan, što znači da njemu odgovaraju negativne vrednosti asimetrije B. Zatim, spektar koji odgovara protoku $j_0 = 4.85031 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ je levo orijentisan i njemu odgovaraju pozitivne vrednosti asimetrije B, dok je spektar koji odgovara protoku $j_0 = 4.85030 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ potpuno simetričan i njemu odgovaraju nulte vrednosti asimetrije B.

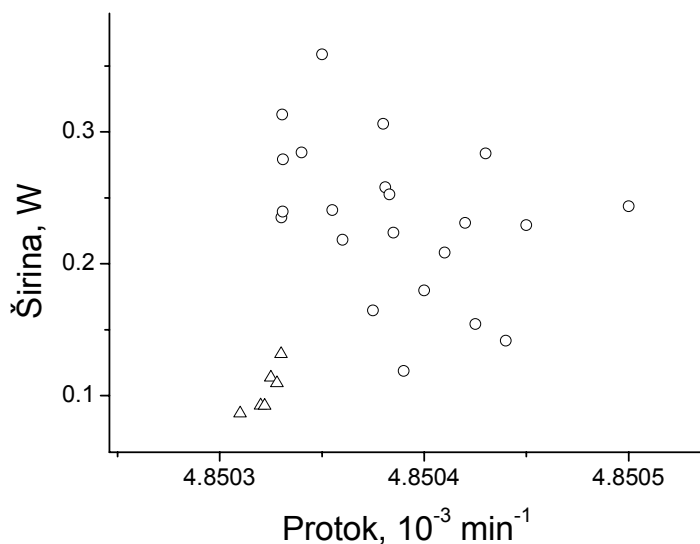
Da bi se jasnije uočili parametri koji opisuju kompleksnost signala (položaj maksimuma \max_{α} , širina W i asimetrija B, njihove zavisnosti u funkciji protoka predstavljene su na slikama 29., 30. i 31.



Slika 29. Zavisnost \max_{α} od protoka koji odgovaraju intervalu protoka od $j_0 = 4.8503 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.85045 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Troglovima su označeni rezultati dinamičkih sistema koje karakteriše haos udvojenih perioda, dok su krugovima označeni rezultati dinamičkih sistema koje karakteriše haos mešanih modova.

Na slici 29. prikazane su zavisnosti \max_{α} u funkciji protoka, za interval protoka od $j_0 = 4.8503 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.85045 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ kojem odgovaraju oscilacije tipa 2^1 i oscilacije tipa $2^1 1^1$. Takođe, trouglovima odgovaraju protoci haosa udvojenih perioda, dok krugovima odgovara haos mešanih modova. Sa slike se može uočiti da haosu udvajanja perioda generalno odgovaraju niže vrednosti \max_{α} , što znači da je dinamika koja odgovara ovim protocima regularnija. Takođe je uočeno da sa porastom protoka haos udvojenih perioda postaje složeniji. Zatim, kako sa povećanjem protoka raste i \max_{α} , jasno se može uočiti gde prestaje haos udvajanja perioda, a gde počinje haos mešanih modova. Kako se ulazi u haos mešanih modova, taj trend se nastavlja do vrednosti protoka $j_0 = 4.85035 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, nakon kog se uočava niz diskontinualnih skokova. Haos mešanih modova se sastoji od različitog broja malih i velikih oscilacija. Složenost dinamičkih struktura koja se javlja u ovom intervalu dosta se menja sa malom promenom kontrolnog parametra i ne može se uočiti pomoću prethodno opisanih metoda.

Pored položaja \max_α , ispitivana je i zavisnost širine W u funkciji protoka. Širina W meri širinu opsega vrednosti Holderovog eksponenta u kojem se javlja fraktalnost. Što je širina W veća, signal je fraktalniji, odnosno struktura je bogatija, slika 30.

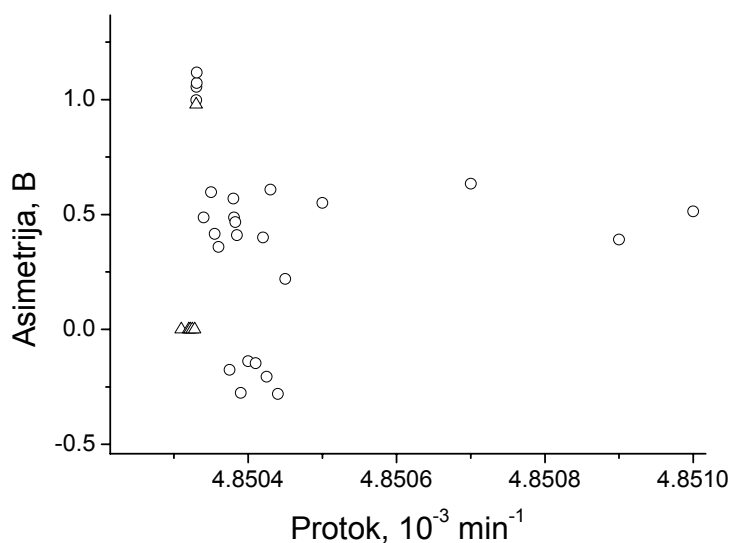


Slika 30. Zavisnost širine W od protoka koji odgovaraju intervalu protoka od $j_0 = 4.8503 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.85045 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Trouglovima su označeni rezultati dinamičkih sistema koje karakteriše haos udvojenih perioda, dok su krugovima označeni rezultati dinamičkih sistema koje karakteriše haos mešanih modova.

Kada se posmatra grafik zavisnosti širine W od protoka, slika 30., može se zaključiti da haosu udvojenih perioda odgovaraju niže vrednosti širine W , odnosno da je dinamika koja odgovara ovim protocima regularnija, ali da sa povećanjem protoka koji je praćen porastom širine i ona postaje složenija. Takođe, kao i u slučaju zavisnosti položaja maksimuma, \max_α u funkciji protoka, može se razdvojiti haos udvojenih perioda od haosa mešanih modova. Sa ulaskom u haos mešanih modova, taj trend se ponovo nastavlja do vrednosti protoka $j_0 = 4.85035 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, nakon kog opet dolazi do niza diskontinualnih skokova. Kao što se može i očekivati širina W prati \max_α u opštem trendu promena. Što je širina W veća, signal je bogatiji, odnosno fraktalniji, a što je \max_α veće, struktura je složenija.

Asimetrija B daje informaciju o dominaciji manjeg i većeg eksponenta. Ako je spektar/maksimum pomeren na desnu stranu to ukazuje na veće vrednosti fraktalnog

eksponenta, što odgovara finoj strukturi, (negativne vrednosti B), a suprotni slučaj odgovara glatkim strukturama, (pozitivne vrednosti B), slika 31.



Slika 31. Zavisnost asimetrije B od protoka koji odgovaraju intervalu protoka od $j_0 = 4.8503 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.85045 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Trouglovima su označeni rezultati dinamičkih sistema koje karakteriše haos udvojenih perioda, dok su krugovima označeni rezultati dinamičkih sistema koje karakteriše haos mešanih modova.

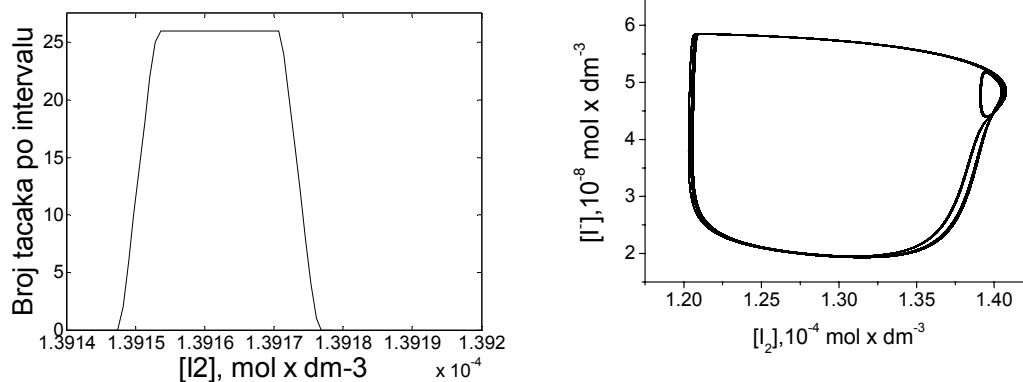
Negativne vrednosti asimetrije B odgovaraju desno orijentisanim, što znači da oni imaju finiju strukturu i veće vrednosti fraktalnog eksponenta. Pozitivnim vrednostima asimetrije B odgovaraju levo orijentisani i oni imaju manje složenu strukturu. Na slici 31. može se uočiti da su protoci koji odgovaraju haosu udvajanja perioda potpuno simetrični, tako da je njihova vrednost asimetrije nula. Izuzetak se zapaža kod protoka $j_0 = 4.85033 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ koji predstavlja granicu prelaska haosa udvojenih perioda u haos mešanih modova. Njemu odgovara pozitivna vrednost asimetrije B, što znači da je levo orijentisan i da ima jednostavniju strukturu. Na osnovu dobijenih vrednosti asimetrije B, može se zaključiti da se u veoma uzanom intervalu protoka, sa malim promenama kontrolnog parametra složenost sistema dosta menja.

4.3. KVANTITATIVNA ANALIZA LOKALNE ŠIRINE ATRAKTORA U ZONI POENKAREOVOG PRESEKA

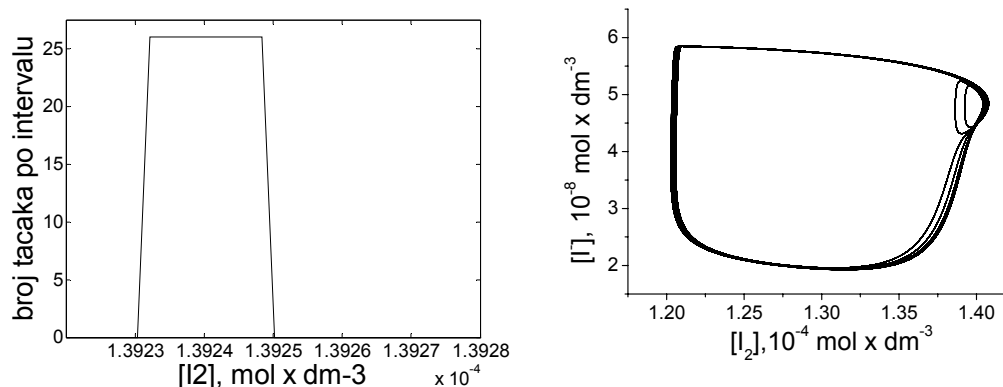
Posmatranjem atraktora dinamičkog sistema Bray-Liebhaafsky oscilatorne reakcije za niz vrednosti protoka, uočeno je da udvajanju perioda prethodi pojava promene strukture atraktora. Naime, uzane linije periodičnog atraktora sa malim promenama protoka postaju difuzno raspodeljene u maloj oblasti faznog prostora. Ova pojava je detaljnije proučavana postupkom koji je ovde definisan i razvijen.

Širina atraktora je kvantitativno analizirana na delu Poenkareovog preseka na vrednosti koncentracije jodida $4.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ koji odgovara malim oscilacijama. Ceo interval koncentracija joda koji je analiziran iz Poenkareovog preseka podeljen je na određeni broj intervala i prebrojavanjem tačaka u svakom od tih intervala utvrđena je raspodela gustine trajektorija po intervalima koncentracije joda. Grafici koji ilustruju ovu metodu prikazani su na slici 32.

(a)



(b)



Slika 32. Broj tačaka po intervalu u funkciji koncentracije joda i odgovarajući atraktori koji odgovaraju protocima (a) $j_0 = 4.82911 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (haos) i (b) $j_0 = 4.8292 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (periodika).

Sa slike 32. može se uočiti da sa povećanjem protoka dolazi do širenja linija atraktora, odnosno promene oblika raspodele. Širina je određivana na polovini visine. Periodična stanja su reprezentovana pravougaonom raspodelom koja usled pojave haosa poprimaju oblik Gausove raspodele.

4.4. OPŠTI POSTUPAK KVANTIFIKACIJE HAOSA

U prethodnom tekstu rečeno je da se dinamika Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije u CSTR reaktoru ispoljava u obliku velikog broja prostih, kompleksnih ili haotičnih oscilacija. Direktno vizuelno razlikovanje haotičnih i regularnih oscilacija moguće je samo u retkim slučajevima i sa velikom dozom nepouzdanosti. Zbog toga je neophodno primeniti odgovarajuće kvalitativne i kvantitativne metode pomoću kojih se pouzdano može identifikovati oblik dinamike.

Kada su u pitanju regularne oscilacije, prvo od čega se polazi u analizi dinamike je vremenska serija. Ona daje početnu informaciju o dinamici sistema. Zatim, potrebno je izvršiti projekciju 6-dimenzionalnog prostora na 2-dimenzionalni potprostor, odnosno konstruisati atraktor. U slučaju periodičnih oscilacija linije atraktora se ne rasipaju, odnosno tačke trajektorije se nalaze na jednoj zatvorenoj liniji u 2-dimenzionalnom prostoru. Zatim, pored atraktora regularna kretanja se mogu potvrditi i pomoću

Poenkareovih mapa koje se za regularna kretanja sastoje od konačnog broja tačaka. Osim, toga bitan kvalitativni pokazatelj dinamike sistema je i spektar snage. U slučaju regularnih kretanja, u spektru snage viši harmonici se nalaze na položajima koji odgovaraju celobrojnim umnošcima glavnog pika.

Pored kvalitativnih pokazatelja, značajno mesto u analizi regularnih kretanja zauzimaju kvantitativne metode. Ljapunovljev eksponent kod regularnih kretanja je negativan, dok grafik raspodele ima oblik pravougaonika.

Simulacijom Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije pri određenim vrednostima kontrolnog parametra, u našem slučaju protoka, uočena je pojava haosa udvajanja perioda. Haos udvajanja perioda podrazumeva da se broj oscilacija (i malih i velikih) u sistemu sa povećanjem protoka udvostručuje, ali tako da između svaka dva periodična prozora koja odgovaraju jednom udvajanju postoji i jedan interval vrednosti kontrolnog parametra u kome se ispoljava haotična dinamika. Ovaj oblik haosa je karakterističan po širenju linija trajektorije dinamičkog sistema u faznom prostoru. Prisustvo haosa se određuje primenom kvalitativnih i kvantitativnih metoda. U slučaju haosa udvojenih perioda izgled vremenske serije ne daje informacije o pojavi udvajanja i ne može se efikasno koristiti u tumačenju dinamike sistema. Međutim, pored vremenske serije, atraktor i Poenkareove mape daju informaciju o broju velikih i malih oscilacija i u slučaju haosa, tačke na trajektoriji atraktora ne leže na jednoj liniji, odnosno dolazi do njihovog manjeg ili većeg rasipanja. Kod ovakvih sistema u spektrima snage se udvajanje perioda vidi tako što se pored glavnog pika javljaju povorke manjih pikova koje se nalaze na polovinama (odnosno četvrtinama, osminama, itd.) frekvencija glavnog pika. Takođe, pojava haosa se može potvrditi činjenicom da se viši harmonici ne nalaze na položajima celobrojnih umnožaka glavnog pika. Haos udvojenih perioda karakteriše i pozitivna vrednost Ljapunovljevog eksponenta, dok grafik raspodele poprima oblik Gausove (Gauss) raspodele.

Pored haosa udvajanja perioda koji se još može definisati i kao strukturni haos, simulacijom BL reakcije uočen je i tzv. nestrukturni haos. Naziv potiče od činjenice da se struktura ovog haosa ne može jasno definisati (u smislu udvajanja perioda) primenom kvalitativnih i kvantitativnih metoda. Naime, vremenska serija koja odgovara ovom tipu haosa skoro je identična vremenskoj seriji koja odgovara haosu udvojenih perioda kao i periodičnim oscilacijama. Međutim, atraktor se sastoji od velikog broja linija koje odgovaraju malim i velikim oscilacijama i iz njega se ne može uočiti struktura sistema. Poenkareove mape se sastoje od velikog broja neuređenih tačaka, dok se u spektrima snage

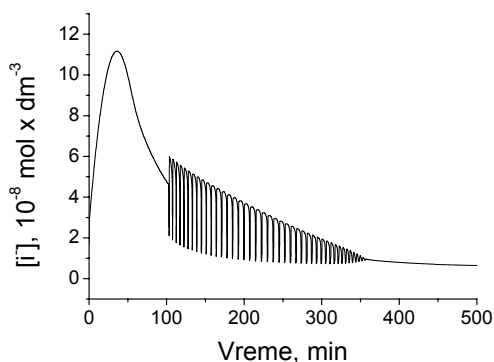
između glavnog pika i njegovih harmonika nalazi šum. Metoda raspodele daje grafik koji ima dosta složen oblik. Pozitivna vrednost Ljapunovljevog eksponenta ukazuje na pojavu haosa. Iako prethodno opisane metode u ovom slučaju ne mogu poslužiti za identifikaciju tipa dinamike, upravo one pokazuju da je došlo do promene dinamike i da je ovaj tip dinamike složeniji od haosa udvajanja perioda.

Pored haosa udvajanja perioda i nestrukturnog haosa, simulacijom BL reakcije pri određenim vrednostima protoka javlja se i haos mešanih modova. Ovaj haos se karakteriše nepravilnim ponavljanjem velikih i malih oscilacija u sistemu. Pri analizi ovog haosa treba biti jako oprezan zato što su atraktor, Poenkareove mape, sprektri snage i metoda raspodele jako slični kao u slučaju nestrukturnog haosa. Zbog toga se pojava ovog tipa haosa najbolje vidi iz vremenske serije. Vrednost Ljapunovljevog eksponenta je pozitivna.

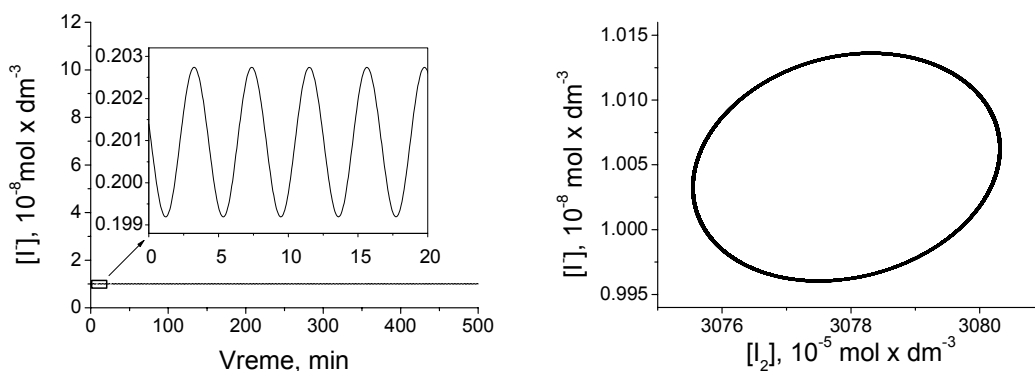
5. KVANTIFIKACIJA HAOSA NA PRIMERU SISTEMA BRAY LIEBHAFSKY OSCILATORNE REAKCIJE

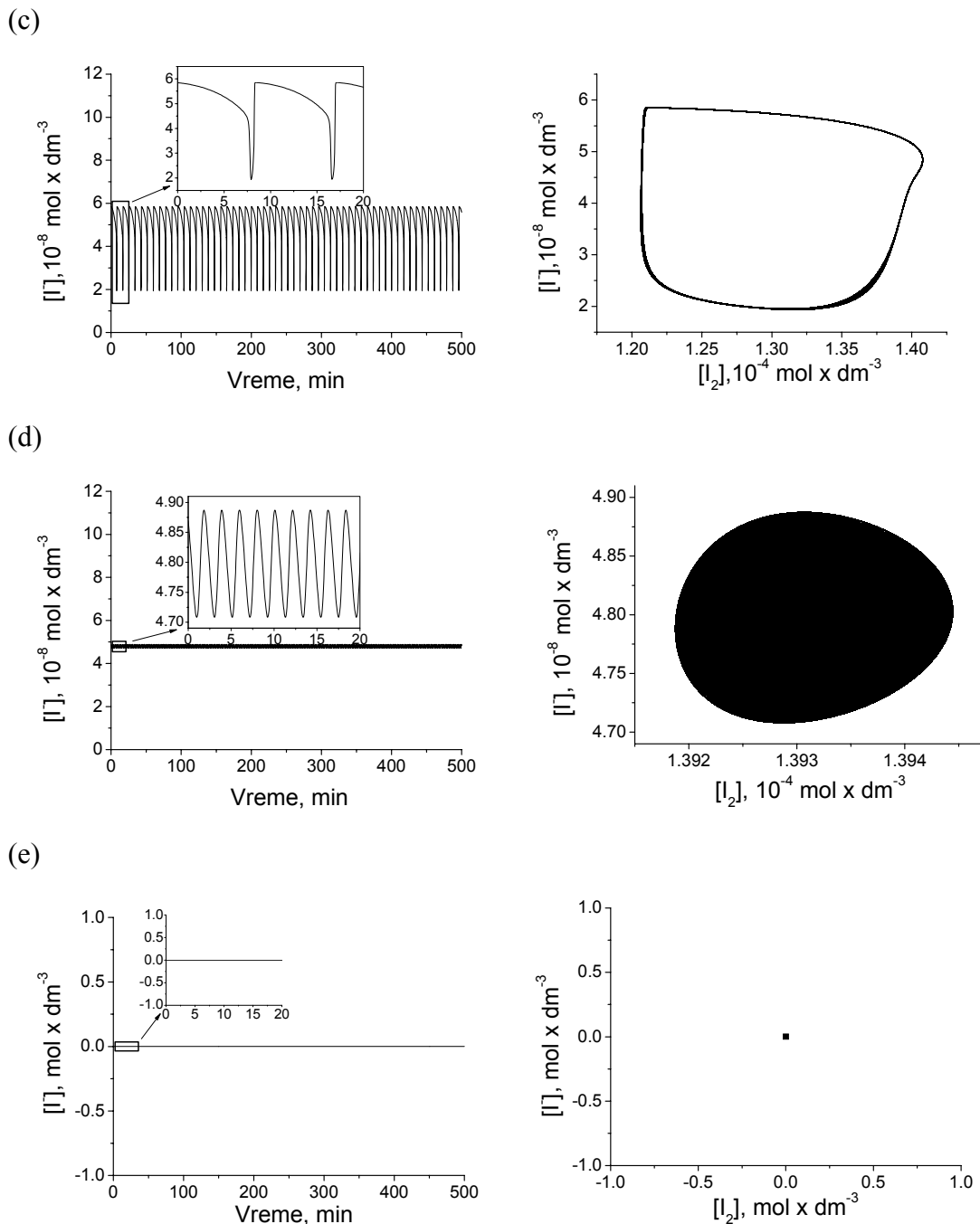
Pri protocima manjim od $j_0 = 0.299 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ javlja se samo stabilno stacionarno stanje, slika 33.(a). Superkritična Hopfova bifurkacija je uočena između $j_0 = 0.299 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $j_0 = 0.300 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, kada stabilno stacionarno stanje postaje nestabilno i formira se stabilan granični krug, slika 33.(b). Pri većim vrednostima protoka sistem ima pravilne oscilacije čije amplitude rastu sa daljim povećavanjem protoka dok se granični krug uvećava i transformiše poprimajući oblik tipičan za relaksacione oscilacije, slika 33.(c). Sa povećanjem protoka dinamika sistema se menja sve do protoka bliskog $j_0 = 5.120 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, kada se javlja inverzna Hopfova bifurkacija. U neposrednoj okolini ove bifurkacije pri vrednostima protoka manjim od bifurkacionog, sistem ima samo male oscilacije, slika 33.(d). Protoke veće od $j_0 = 5.120 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ karakteriše pojava novog stabilnog stacionarnog stanja, slika 33.(e).

(a)



(b)





Slika 33. (a) Stabilno stacionarno stanje koje odgovara protoku $j_0 = 0.299 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, vremenska serija i fazna trajektorija koja se završava na atraktoru, (strelica na slici ukazuje na atraktor koji je, ustvari, tačka), (b) granični krug (vremenska serija i atraktor) koji odgovara protoku $j_0 = 0.300 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, (c) vremenska serija i atraktor koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa velikom amplitudom, (d) vremenska serija i atraktor koji odgovaraju protoku $j_0 = 5.115 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa malom amplitudom i (e) vremenska serija i atraktor koji odgovaraju protoku $j_0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (atraktor je ponovo tačka).

U poglavlju 1.2.3. rečeno je da između dve oblasti u kojima postoji isključivo jedinstveno stacionarno stanje postoji i središnja oblast u kojoj se mogu uočiti različite jednostavne, kompleksne i haotične oscilacije, slika 3.

U regionu koji ima nekoliko velikih i samo jednu malu oscilaciju, promena dinamičkog stanja sa povećanjem protoka ima sledeći trend:

$$[l^1] \rightarrow [(l^1)_2] \rightarrow [(l^1)_4] \rightarrow [(l^1)_8] \rightarrow \dots \rightarrow \text{haos} \rightarrow \dots \rightarrow [(l^1)_3(l-1)^1] \rightarrow [(l^1)_2(l-1)^1] \rightarrow [l^1(l-1)^1] \rightarrow [l^1((l-1)^1)_2] \rightarrow [l^1((l-1)^1)_3] \rightarrow \dots \rightarrow [(l-1)^1]$$

Dok se u regionu sa jednom velikom i nekoliko malih oscilacija promena dinamičkog stanja odvija na sledeći način:⁶³

$$[1^s] \rightarrow [(1^s)_2] \rightarrow [(1^s)_4] \rightarrow [(1^s)_8] \rightarrow \dots \rightarrow \text{haos} \rightarrow \dots \rightarrow [(1^s)_3 1^{s+1}] \rightarrow [(1^s)_2 1^{s+1}] \rightarrow [1^s 1^{s+1}] \rightarrow [1^s (1^{s+1})_2] \rightarrow [1^s (1^{s+1})_3] \rightarrow \dots \rightarrow [1^{s+1}]$$

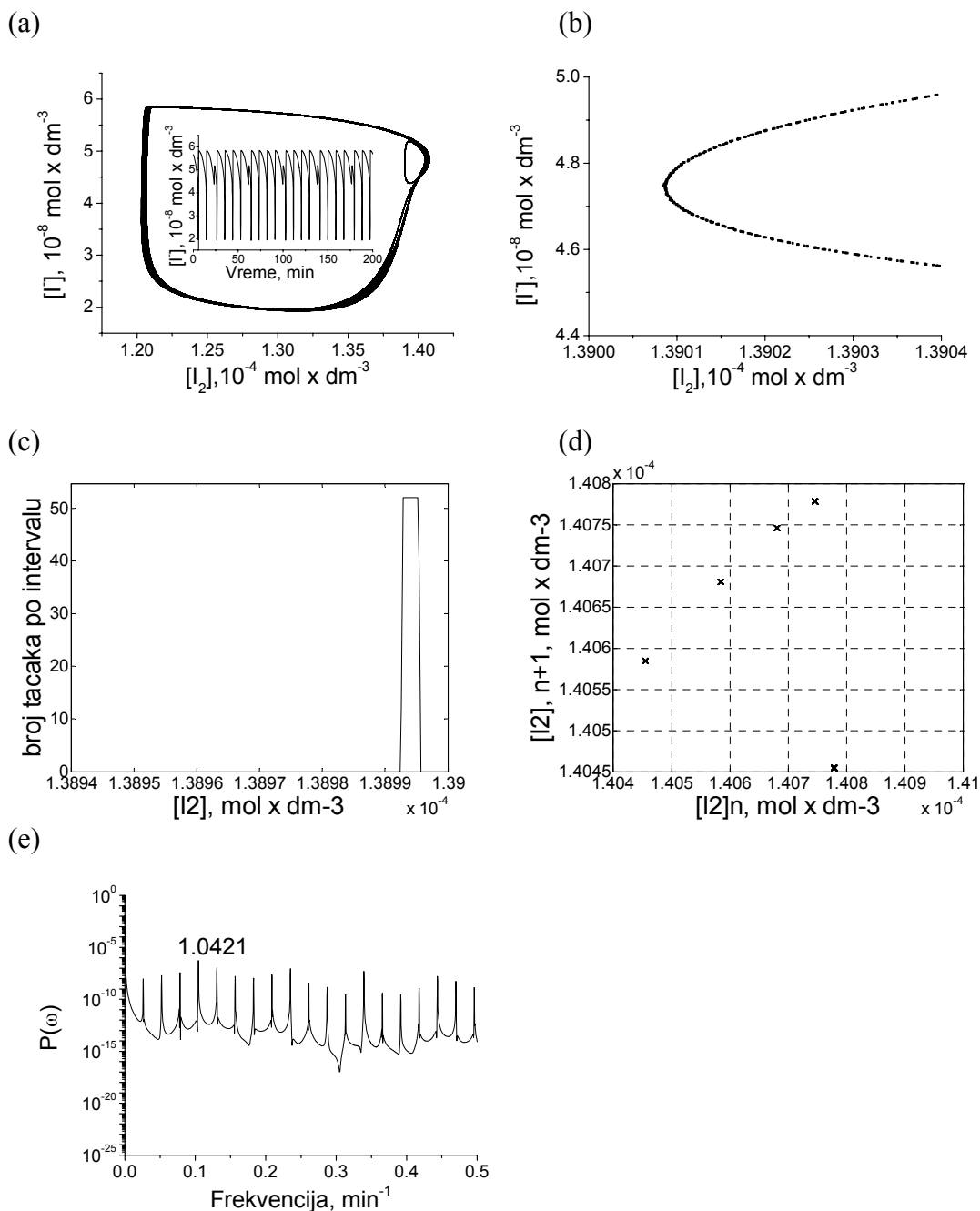
Poznato je da se generalano dinamika javlja u gore predstavljenim sekvencama, ali je uočeno da postoji i fina struktura bifurkacionog dijagrama ovih dinamičkih stanja u parametarskom prostoru, pri čemu se javljaju oblici haosa između svakog od ovih periodičnih stanja.

Pored ove opšte strukture haosa uočeno je da u modelu BL reakcije postoji i fina struktura. Fina struktura različitih dinamičkih stanja kroz koja sistem prolazi, biće predstavljena na primeru oscilacija tipa 4^1 .

Tabela 3. Vrednosti protoka, tip dinamike i vrednosti najvećeg Ljapunovljevog eksponenta

Protok $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Tip dinamike	Ljapunovljev eksponent
4.827000	(4^1) periodika	-0.0085
4.829050	(4^1) kaos	0.00424
4.829080	(4^1) kaos	0.00215
4.829084	$(4^1)_2$ kaos	0.00417
4.829110	$(4^1)_2$ kaos	0.01494
4.829150	$(4^1)_2$ kaos	0.00184
4.829200	$(4^1)_2$ periodika	-0.0045
4.829210	$(4^1)_2$ kaos	0.00394
4.829220	$(4^1)_2$ kaos	0.01317
4.829230	$(4^1)_4$ kaos	0.00511
4.829240	(4^1) kaos (nestrukturani)	0.03640
4.829255	(4^1) kaos (nestrukturani)	0.05455

Na osnovu tabele 3. može se zaključiti da sa povećanjem protoka sistem prolazi kroz različita periodična i aperiodična stanja, što je potvrđeno pozitivnim i negativnim vrednostima Ljapunovljevih eksponentata. Pri protoku $j_0 = 4.8270 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dobijena negativna vrednost Ljapunovljevog eksponenta, tabela 3., ukazuje da je dinamika sistema periodična. Tip dinamike se može uočiti iz vremenske serije iz koje sledi da sistem ima četiri velike i jednu malu oscilaciju, slika 34 (a). Pored negativne vrednosti Ljapunovljevog eksponenta, periodika se može uočiti i pomoću uvećanog dela atraktora, slika 34(b)., na kojem se vidi da se tačke na trajektoriji nalaze na jednoj liniji. Grafik raspodele daje pravougaonu raspodelu i na taj način takođe potvrđuje postojanje periočnog prozora, slika 34(c). Širina na polovini visine iznosi 0.00003. Poenkareova mapa se sastoji od pet tačaka, od kojih su četiri grupisane i odgovaraju velikim oscilacijama, dok peta odgovara maloj oscilaciji, slika 34 (d). Spektar snage pokazuje glavni pik na 0.10421 min^{-1} i njegove harmonike na višim frekvencijama, slika 34.(e). Takođe, iz spektra snage može se zaključiti da se sistem sastoji od četiri velike oscilacije, zato što se ispred glavnog pika nalaze još tri pika koja su po veličini slična glavnom.

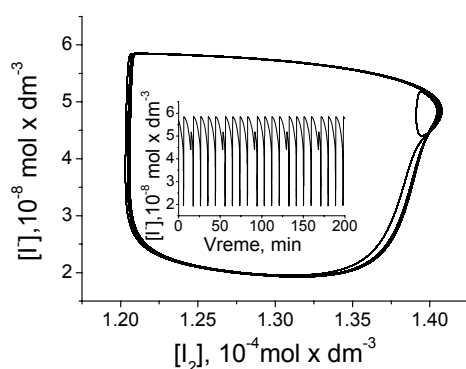


Slika 34. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) uvećani deo atraktora, (c) grafik raspodele koji je pravougaonog oblika, (d) Poencareove mape i (e) spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8270 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema (4^1). U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10421 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama.

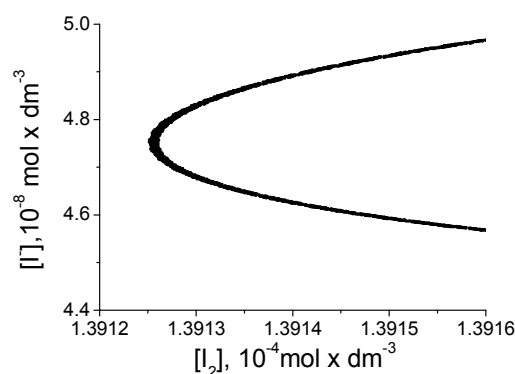
Sa povećanjem protoka Ljapunovljevi eksponenti postaju pozitivni što je indikacija pojave haosa u sistemu, tabela 3. Vremenska serija ukazuje da se sistem sastoji od četiri

velike i jedne male oscilacije i iz nje se pojava haosa ne može odrediti, slika 35.(a). Za razliku od vremenske serije, na osnovu uvećanog dela atraktora pojava haosa se uočava tako što linije trajektorije popunjavaju prostor, slika 35.(b), odnosno, pri svakom narednom periodu sistem ne kruži po jedinstvenoj putanji, kao što je to slučaj kod periodike. Kao i u prethodnom slučaju, Poenkareova mapa ukazuje da se sistem i dalje sastoji od četiri velike i jedne male oscilacije, pa se pojava haosa pomoću njega ne vidi jasno, slika 35.(c). Međutim, grafik raspodele pokazuje raspodelu koja poprima Gausov oblik, što je već jasna indikacija pojave haosa, slika 35.(d). Širina na polovini visine iznosi 0.00004. Spektar snage pokazuje glavni pik na 0.10453 min^{-1} i njegove harmonike na višim frekvencijama, slika 35.(e). Kao i u prethodnom slučaju, iz spektra snage se može zaključiti samo da je broj velikih oscilacija u sistemu četiri, pošto se ispred glavnog pika nalaze još tri koja su po veličini slična glavnom.

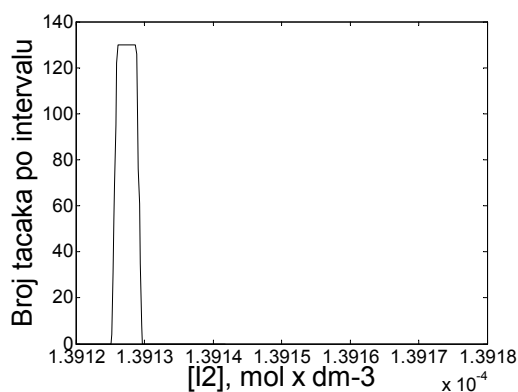
(a)

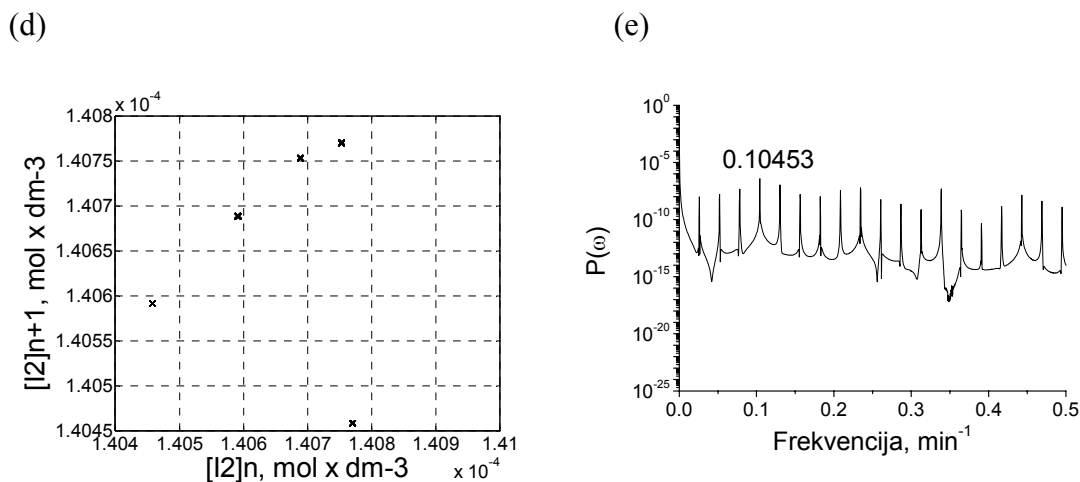


(b)



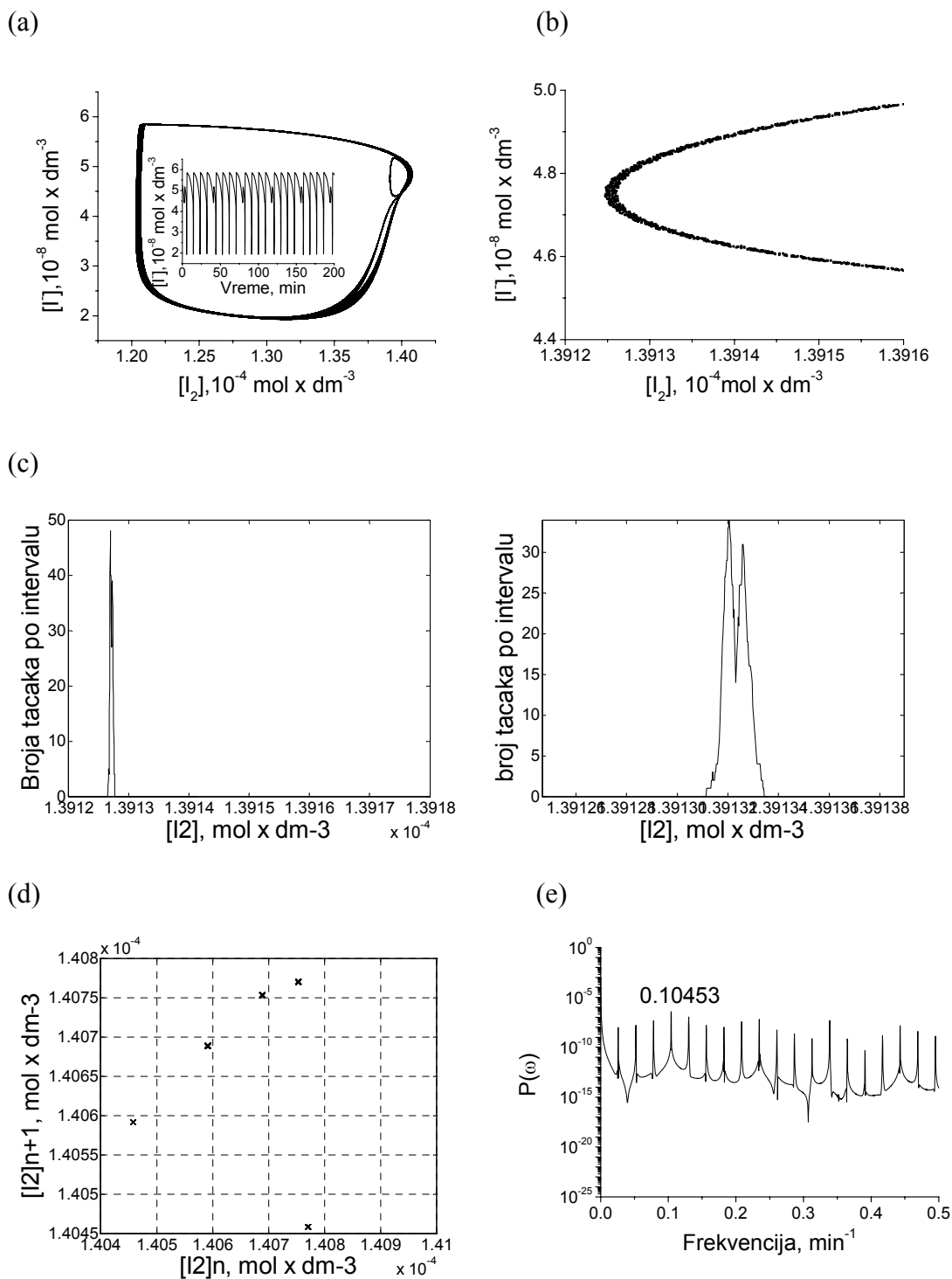
(c)





Slika 35. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) uvećani deo atraktora, (c) grafik raspodele koji poprima oblik Gausove raspodele, (d) Poenkareova mapa i (e) spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.82908 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema (4¹). U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10453 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama.

Sa daljim povećanjem protoka u sistemu se javljaju haotična stanja i pri vrednosti protoka $j_0 = 4.829084 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dolazi do pojave udvajanja perioda, slika 36. Dobijena vrednost Ljapunovljevog eksponenta je pozitivna i ukazuje na pojavu haosa, tabela 3. Ovu pojavu nije moguće uočiti na osnovu vremenske serije, zato što ona pokazuje samo osnovni tip dinamike, a to je postojanje četiri velike i jedne male oscilacije u jednom periodu, slika 36.(a). Za razliku od vremenske serije, uvećani atraktor pokazuje da je broj različitih oscilacija udvostručen u odnosu na prethodni protok, slika 36.(b). Cepanje linija malog kruga se može videti i na osnovu grafika raspodele koja se sastoji od dve Gausove raspodele, slika 36.(c) levo, odnosno, slika 36.(c) desno gde je prikazan uvećan grafik raspodele. Širina na polovini visine je 0.00001. Pri ovoj vrednosti protoka iz Poenkareove mape pojava udvajanja ne može se jasno videti, pošto on i dalje pokazuje samo da se sistem sastoji od četiri velike i jedne male oscilacije, slika 36.(d). Spektar snage pokazuje glavni pik na 0.10453 min^{-1} i njegove harmonike na višim frekvencijama, slika 36.(e). Iz spektra snage za ovu vrednost protoka takođe se ne može uočiti pojava udvajanja perioda.

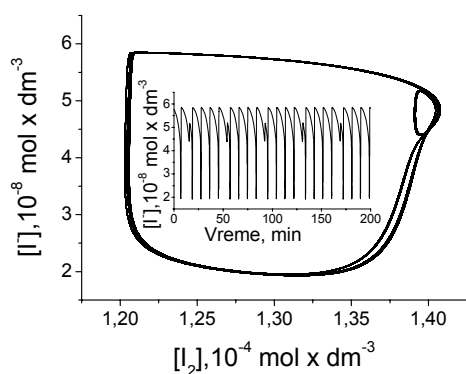


Slika 36. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) uvećani deo atraktora, (c) levo - grafik raspodele i (c) desno - uvećani grafik raspodele koji ima oblik Gausove raspodele, (d) Poenkareova mapa i (e) spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.829084 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema $(4^1)_2$. U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10453 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama.

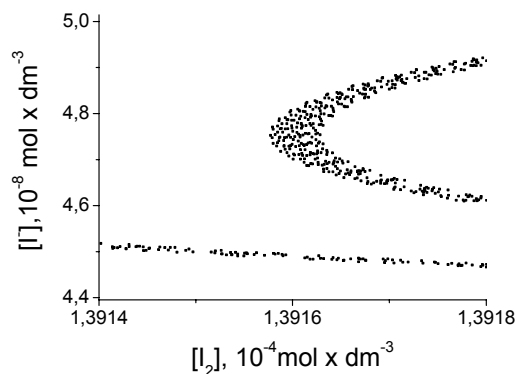
Sa daljim povećanjem protoka razvija se fina struktura haosa, a udvajanje perioda se jasnije vidi, slika 37.

Na postojanje haosa pri ovom protoku ukazuje pozitivna vrednost Ljapunovljevog eksponenta, tabela 3. Kao i u prethodnom slučaju, iz vremenske serije se ne mogu dobiti dodatane informacije o sistemu, slika 37.(a). Najpogodniji način da se uoči pojava udvajanja perioda je atraktor koji se sastoji od osam velikih krugova i dva mala, što znači da se sistem sastoji od osam velikih i dve male oscilacije u jednom periodu. Mali krugovi su jasno odvojeni i oba popunjavaju prostor, što je dokaz postojanja haosa, slika 37.(b). Grafik raspodele se sastoji od dve odvojene Gausove raspodele, slika 37.(c) levo. Na slici 37.(c) desno prikazana je raspodela koja odgovara maloj oscilaciji i višoj vrednosti koncentracije joda. Širina na polovini visine za oba pika iznosi oko 0.0005. Iz Poenkareove mape ovde se takođe može zaključiti da je došlo do pojave udvajanja perioda zato što je svaka tačka u preseku u odnosu na Poenkareovu mapu prethodnih protoka sada udvostručena, slika 37.(d). Spektar snage pokazuje glavni pik na 0.10453, kao i manji pik na polovini frekvencije koji odgovara periodu 2, odnosno ukazuje da je došlo do udvajanja perioda, slika 37.(e). Takođe, kao i u prethodnim slučajevima, njegovi harmonici se nalaze na višim frekvencijama.

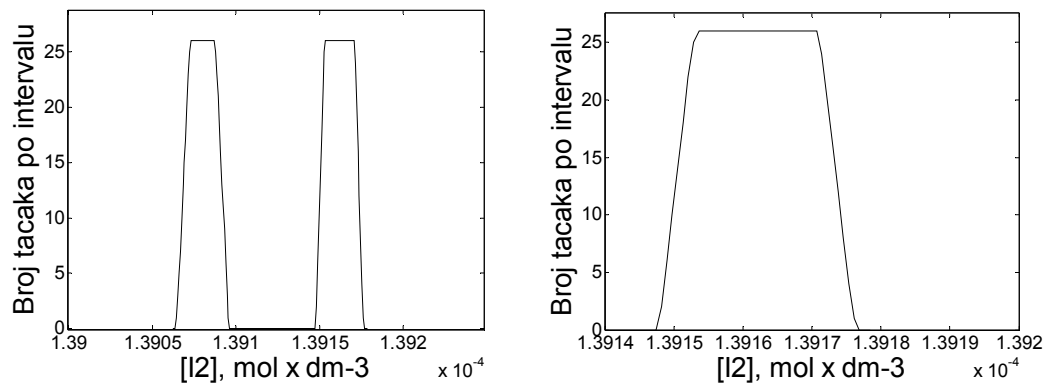
(a)



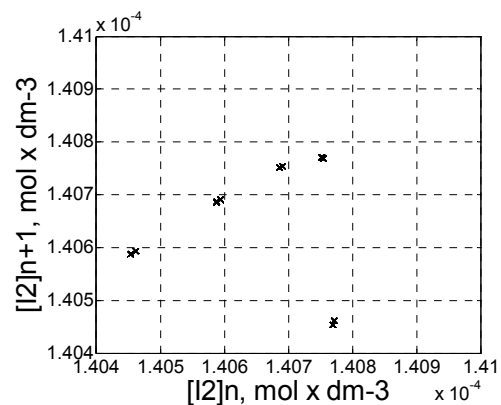
(b)



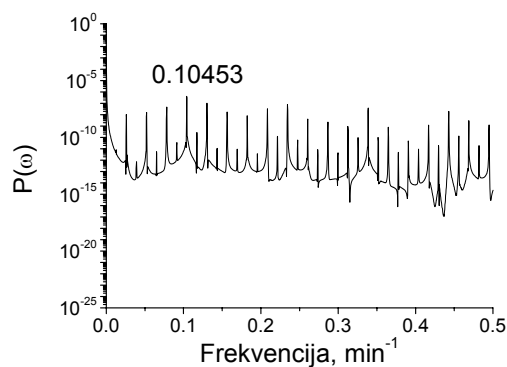
(c)



(d)



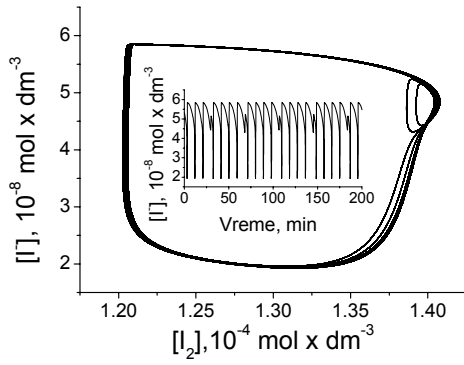
(e)



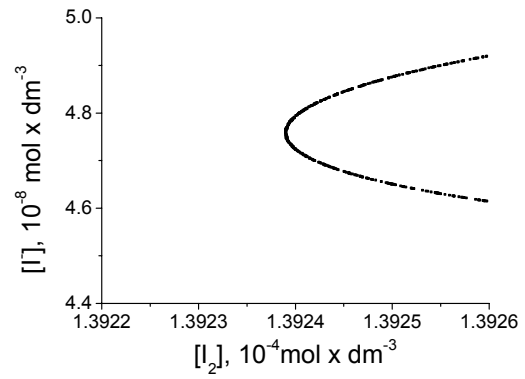
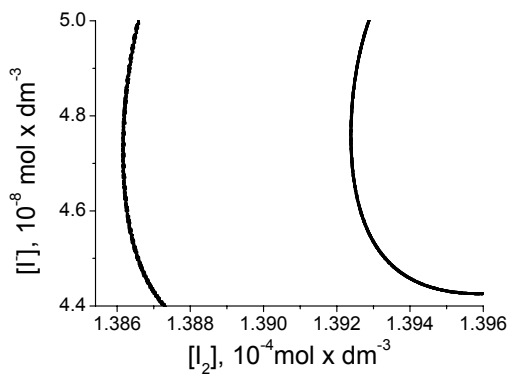
Slika 37. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) uvećani deo atraktora, (c) levo - grafik raspodele i (c) desno - uvećani grafik raspodele koji odgovara maloj oscilaciji i višoj vrednosti koncentracije joda, (d) Poencareova mapa i e) spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.82911 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici $(4^1)_2$. U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10453 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama.

Nakon pojave haosa udvajanja perioda, sa daljim povećanjem protoka sistem polako prelazi u stanje periodike tipa $(4^1)_2$, pri protoku $j_0 = 4.8292 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, slika 38.

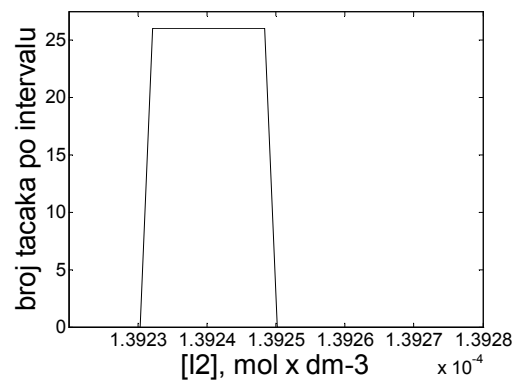
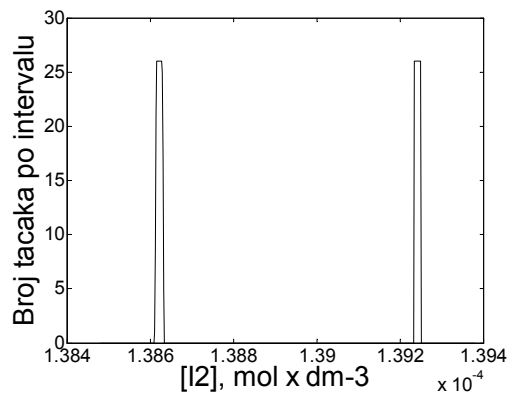
(a)



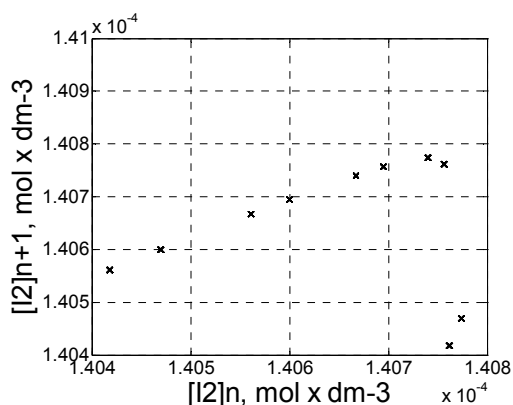
(b)



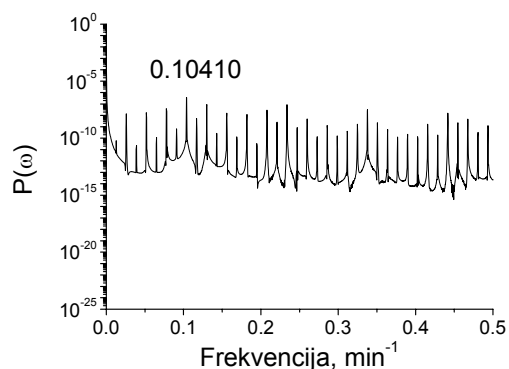
(c)



(d)



(e)

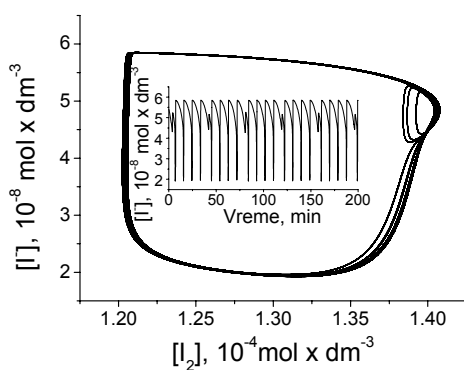


Slika 38. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) levo - uvećani deo atraktora i (b) desno - uvećani deo atraktora na kojem je prikazana mala oscilacija koja odgovara višoj vrednosti koncentracije joda, (c) levo - grafik raspodele i (c) desno - uvećani grafik raspodele koji odgovara maloj oscilaciji i višoj vrednosti koncentracije joda, (d) Poenkareova mapa i (e) spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8292 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema $(4^1)_2$. U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10410 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama.

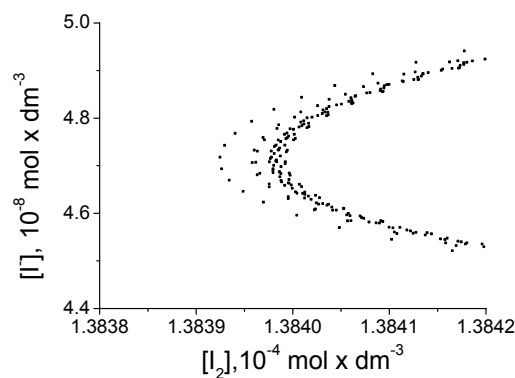
Dobijena pozitivna vrednost Ljapunovljevog eksponenta koji odgovara ovom protoku ukazuje na postojanje periodičnih oscilacija, tabela 3. Kao i pri prethodnim protocima, dinamika sistema se ne može tumačiti iz vremenske serije, slika 38.(a). Uvećani deo atraktora pokazuje da je došlo do pojave udvajanja perioda i da je sistem u stanju periodike, pošto tačke na trajektoriji leže na jednoj liniji, slika 38.(b). Osim toga, grafik raspodele se sastoji od dve pravougaone raspodele, što je takođe dokaz postojanja pravilnih oscilacija, slika 38.(c) levo. Na slici 38.(c) desno prikazana je raspodela koja odgovara maloj oscilaciji i višoj vrednosti koncentracije joda. Širina na polovini visine za oba pika iznosi oko 0.0004. Poenkareova mapa ponovo pokazuje da je prisutna pojava udvajanja perioda, pošto je svaka tačka udvostručena i sada ih umesto pet ima deset, slika 38.(d). Takođe, one su sada i udaljenije jedna od druge i udvajanje se jasnije vidi. Spektar snage pokazuje glavni pik na 0.10410 min^{-1} , kao i manji pik na polovini frekvencije koji kao i u prethodnom slučaju ukazuje da je došlo do udvajanja perioda, slika 38.(e). Takođe, njegovi harmonici su na višim frekvencijama.

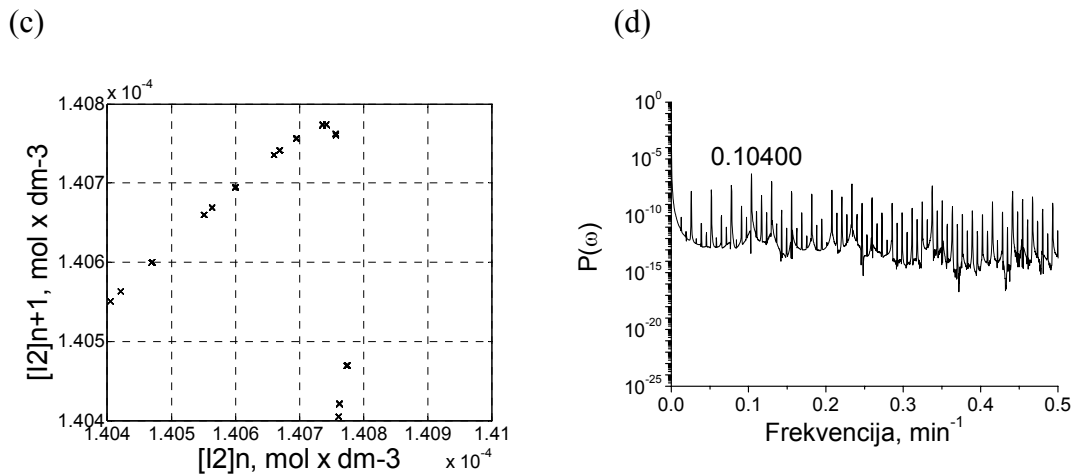
Sa daljim povećanjem protoka, ista procedura se ponavlja. Dolazi do pojave haosa, sve do neke kritične vrednosti protoka kada se javlja novo udvajanje perioda praćeno sa šesnaest velikih i četiri male oscilacije u jednom periodu koje se ne mogu uočiti na osnovu vremenske serije, pa je potrebno primeniti druge metode, slika 39.(a). Na postojanje haosa ukazuje pozitivna vrednost Ljapunovljevog eksponenta, tabela 3. Atraktor se sastoji od šesnaest velikih i osam malih krugova, i uvećani deo atraktora pokazuje izvesno širenje linija što ukazuje na prisustvo haosa, slika 39.(b). Pojava novog udvajanja se vidi i iz Poenkareove mape, slika 39.(c). Takođe, iz Poenkareove mape se može videti da se cepanje ne odvija ravnomerno odnosno, da se mali krug koji odgovara nižoj vrednosti koncentracije jodida više pocepao, i linije su se jasno razdvojile, dok se drugi krug koji odgovara većoj vrednosti koncentracije joda, pocepao nešto manje, pa su linije još uvek jako blizu jedna drugoj. Ova neujednačenost je posledica činjenice da se ove dve linije ne cepaju pri istoj vrednosti protoka, nego se prvo pri nešto nižim vrednostima pocepa jedna, a tek pri nešto višim vrednostima i druga linija. Ova pojava je uočena i pri narednim udvajanjima perioda. Spektar snage pokazuje glavni pik na 0.10400 min^{-1} , kao i dve povorke manjih pikova. Prva koja se nalazi na polovini frekvencije i odgovara periodu 2, i druga koja je manja od nje i odgovara periodu 4, jer se nalazi na četvrtini frekvencije glavnog pika, slika 39.(d). Takođe, kao i do sada, harmonici se nalaze na višim frekvencijama. Sa grafika raspodele se ne može dobiti jasna slika o pojavi haosa u ispitivanom sistemu, pošto se dobijene raspodele nalaze na širokom intervalu i teško su uporedive sa prethodnim.

(a)



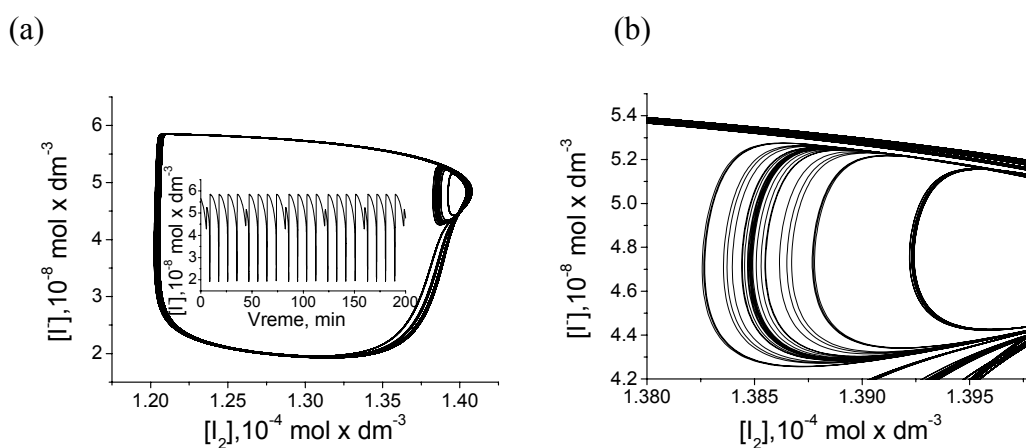
(b)



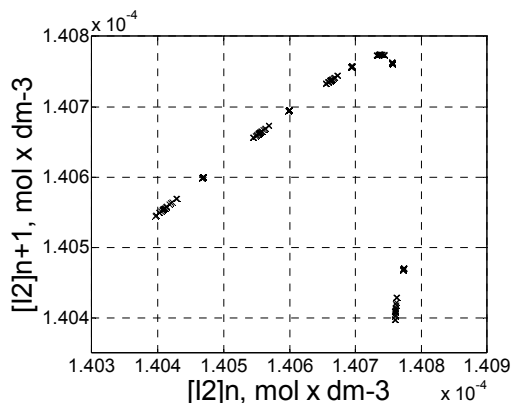


Slika 39. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) uvećani deo atraktora, (c), Poenkareova mapa i (d) spektr snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.82923 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema $(4^1)_4$. U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10400 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama.

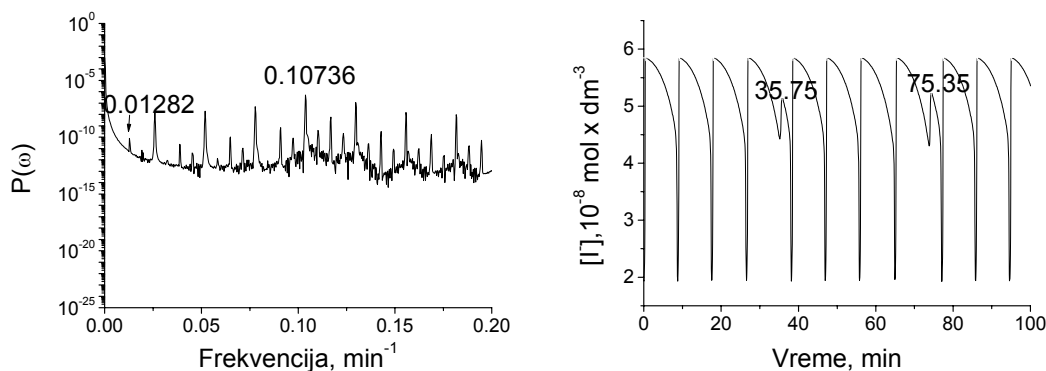
Sa daljim povećanjem protoka, linije atraktora se sve više udaljavaju i postaju uže i prisustvo haosa se slabije vidi. Na kraju se, pri određenoj vrednosti protoka, dolazi do novog periodičnog stanja tipa $(4^1)_4$ itd. Pri vrednosti protoka $j_0 = 4.82924 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sistem izlazi iz haosa udvajanja perioda i prelazi u kaos kojem i dalje odgovaraju oscilacije tipa 4^1 , ali je nestala pravilnost koja je do tada beležena, slika 40. Ovaj kaos se može nazvati ne-strukturni kaos, s obzirom na to da se iz njega ne može uočiti struktura sistema.



(c)



(d)



Slika 40. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) uvećani deo atraktora, (c) Poencareova mapa i (d) spektar snage i vremenska serija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.82924 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamičnom sistemu $(4^1)_n$. U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10736 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama. Takođe, recipročna vrednost pika na frekvenciji 0.01282 min^{-1} podeljena sa vrednosti jednog celog perioda u vremenskoj seriji, daje broj približan broju dva i ukazuje na postojanje udvajanja perioda.

Pozitivna vrednost Ljapunovljevog eksponenta ukazuje na postojanje haosa, tabela 3. I ovom protoku odgovara vremenska serija na osnovu koje se ne može odrediti broj velikih i malih oscilacija u jednom periodu, slika 40.(a). Takođe, uvećani atraktor i Poencareova mapa ukazuju na složenu dinamiku, slika 40.(b), (c). Međutim, spektar snage pokazuje da i ovom protoku odgovara pojava udvajanja perioda, ali se ona ne može jasno videti kao pri prethodnim protocima, slika 40.(d). Naime, u spektru snage se pored osnovnog pika koji se nalazi na 0.10736 min^{-1} , javlja pik na 0.01282 min^{-1} . Njegova recipročna vrednost

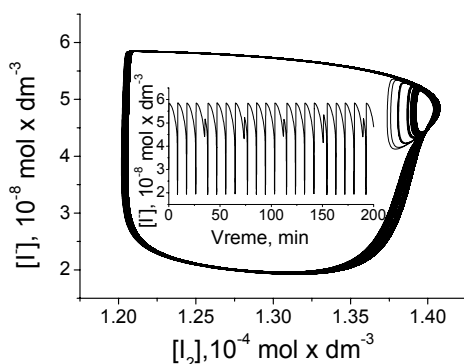
podeljena sa jednim periodom u vremenskoj seriji, daje broj koji je približan broju 2, što ukazuje na pojavu udvojenih perioda.

Radi bolje kvantifikacije haosa izvršeno je izračunavanje srednjeg odnosa broja velikih i malih oscilacija u dovoljno dugom vremenskom intervalu. Odnos broja malih oscilacija prema ukupnom broju oscilacija u vremenskoj seriji iznosi 0.2.

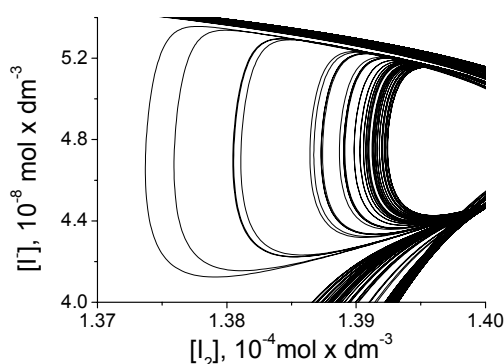
Daljim povećanjem protoka, haos postaje sve nepravilniji, iako su vremenske serije još uvek veoma slične među sobom, slika 41.(a). Atraktor i Poenkareova mapa ne daju dovoljnu informaciju o dinamici sistema, odnosno o broju velikih i malih oscilacija u jednom periodu, slika 41.(b), (c). Grafik raspodele je složenog oblika, slika 41.(d). Spektar snage pokazuje glavni pik na 0.10376 min^{-1} i njegove harmonike na višim frekvencijama slika 41.(e). Između njih nalazi se šum, tako da se zbog složenog izgleda ne može dobiti informacija o mogućem udvajanju perioda. Takođe, kada se recipročna vrednost pika koji se nalazi na 0.00702 min^{-1} podeli sa vrednosti jednog celog perioda u vremenskoj seriji dobije se broj 3,7.

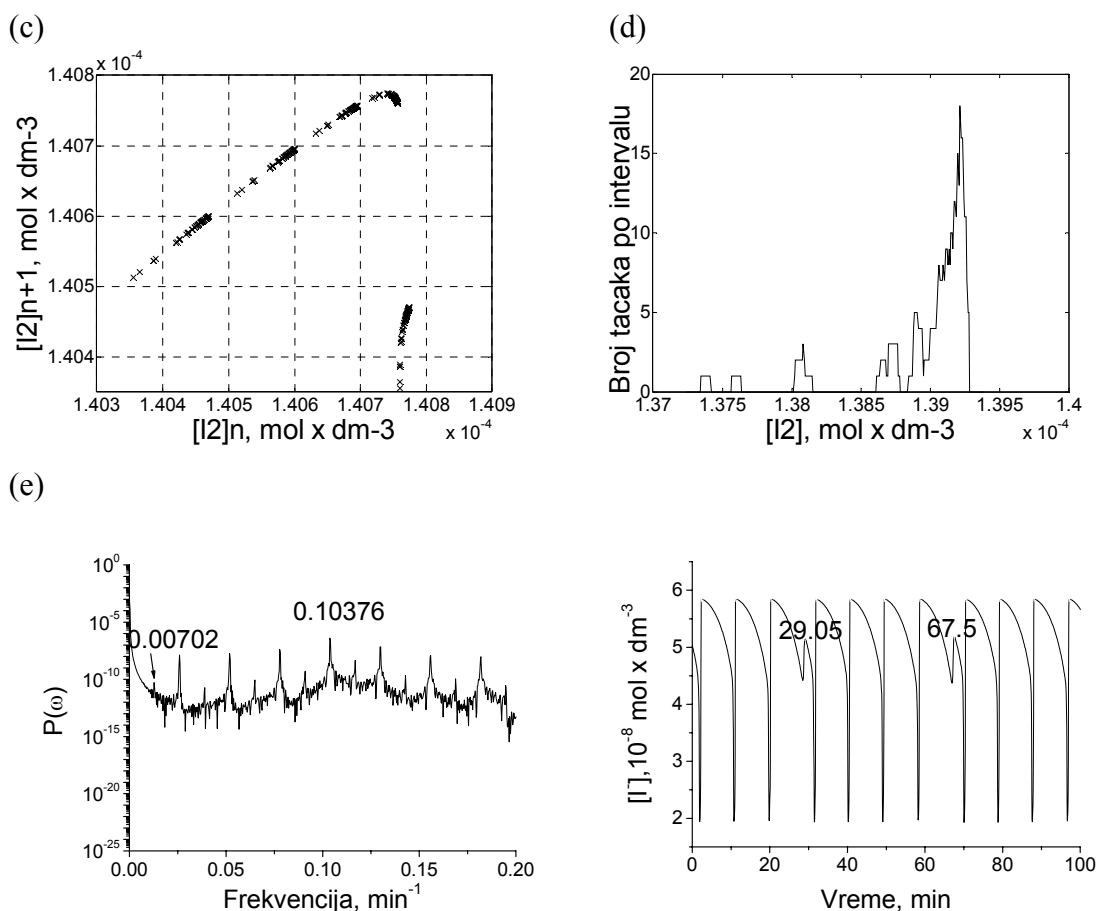
I pri ovoj vrednosti protoka određen je odnos broja malih oscilacija prema ukupnom broju oscilacija u vremenskoj seriji koji iznosi 0.2.

(a)



(b)



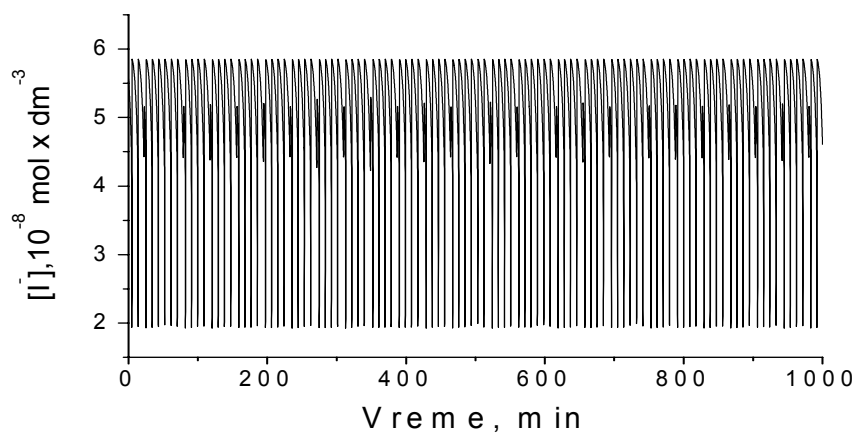


Slika 41. (a) Atraktor i vremenska serija, (b) uvećani deo atraktora, (c) Poenkarova mapa, (d) grafik raspodele i (e) spektar snage i vremenska serija presek koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.829255 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema $(4^1)_n$. U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10376 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama. Između njih se nalazi šum i zbog složenog izgleda ne može se dobiti informacija o mogućem udvajanju perioda.

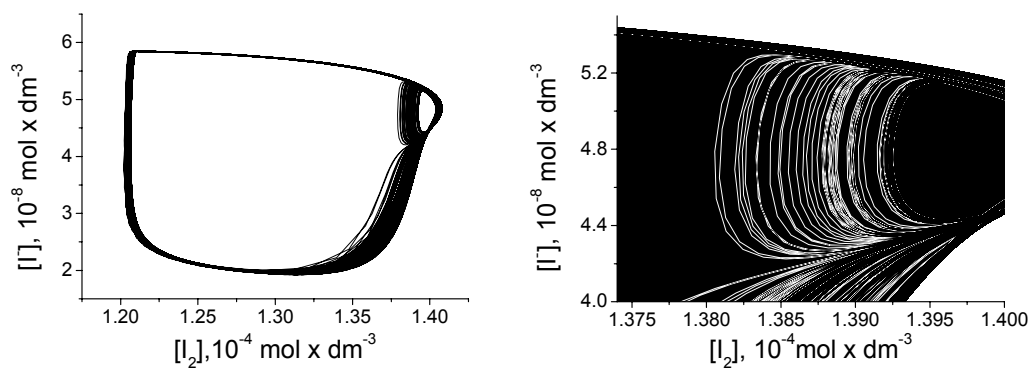
Pri protoku $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, sistem prelazi u haos mešanih modova, koji karakteriše nepravilan broj malih i velikih oscilacija u vremenskoj seriji, slika 42. U ovom konkretnom slučaju haos se sastoji od dva tipa oscilacija, 4^1 i 6^1 . Vremenska serija pri ovom protoku je veoma korisna za utvrđivanje tipa oscilacija, slika 42.(a). U ovakvim situacijama, samo oslanjanje na atraktor može dovesti do pogrešnog zaključka o tipu dinamike, pošto je atraktor koji odgovara ovom protoku veoma sličan atraktoru koji odgovara protocima $j_0 = 4.829255 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $j_0 = 4.82924 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, slika 42.(b). Poenkarova mapa kao i u prethodnom slučaju pokazuje da je dinamika sistema složena, slika 42.(c). Grafik raspodele je dosta složenog oblika, slika 42.(d). Spektar snage pokazuje

glavni pik na 0.10453 min^{-1} i njegove harmonike na višim frekvencijama, dok se između njih nalazi šum, slika 42.(e). Odnos broja malih oscilacija prema ukupnom broju oscilacija u vremenskoj seriji iznosi 0.181, zato što se povećava broj velikih oscilacija u odnosu na broj malih.

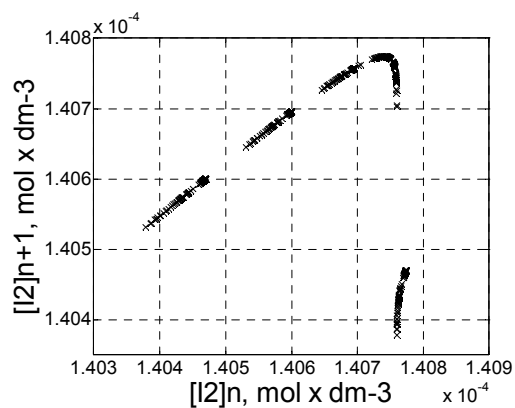
(a)



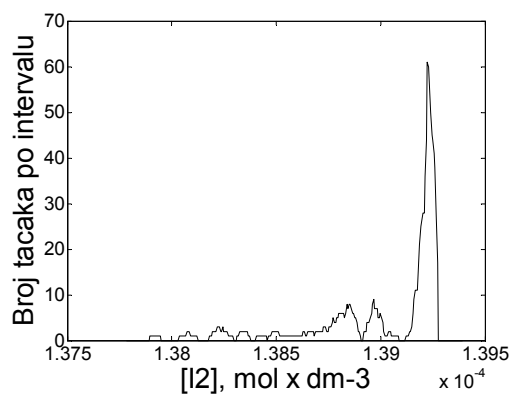
(b)



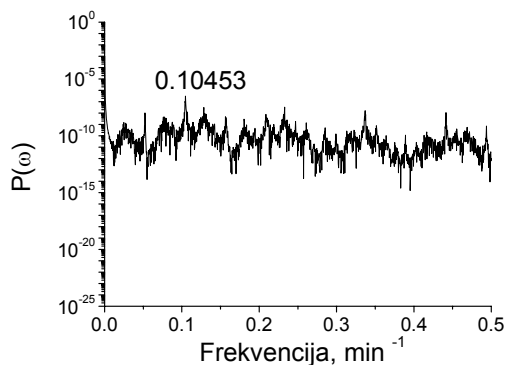
(c)



(d)



(e)



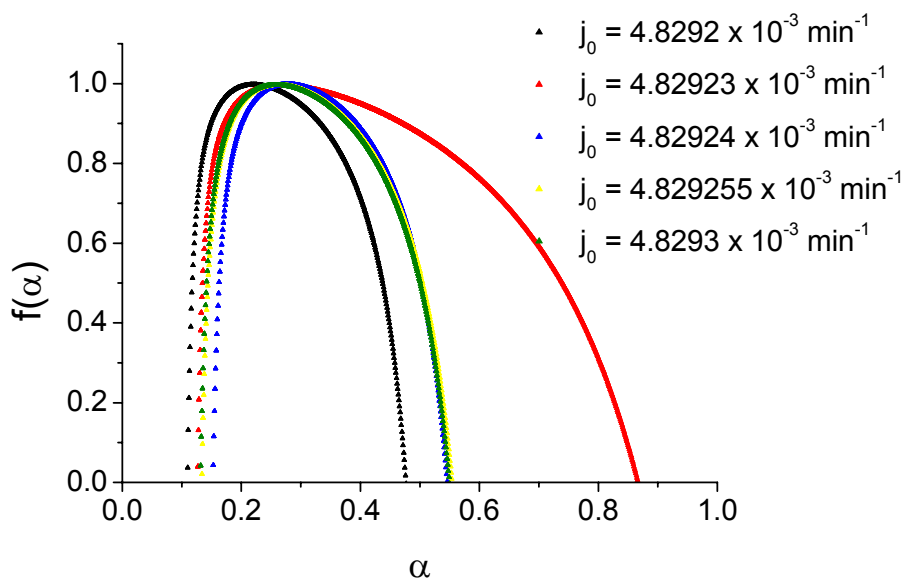
Slika 42. (a) Vremenska serija, (b) atraktor i uvećani deo atraktora, (c) Poenkareova mapa, (d) grafik raspodele i (e) spektar snage koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i dinamici sistema ($4^1 3^1$). U spektru snage glavni pik se nalazi na 0.10453 min^{-1} , dok su njegovi harmonici na višim frekvencijama.

Nakon toga, dolazimo do novog periodičnog dinamičkog stanja tipa (3^1) i procedura se na isti način ponavlja kroz ceo sistem, sve do pojave stabilnog stacionarnog stanja koje odgovara protocima većim od $j_0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Kada se pogledaju dobijene vrednosti Ljapunovljevih eksponenata izračunate u tabeli 3., može se uočiti određena zakonitost koja potvrđuje put kojim sistem prelazi iz jednog dinamičkog stanja u drugo. Uređeno stanje, odnosno stanje periodičnih oscilacija je okarakterisano negativnim vrednostima Ljapunovljevih eksponenata. Sa povećanjem protoka, kroz udvajanje perioda, sistem postepeno prelazi u stanje haosa i Ljapunovljevi eksponenti su pozitivni, sve do pojave novog periodičnog stanja kada vrednost eksponenta ponovo postaje negativna. Takođe, uočeno je da među pozitivnim vrednostima eksponenata postoji razlika u veličini. Metoda koja je korišćena za izračunavanje Ljapunovljevih eksponenta (Volf metod) je veoma osetljiva, tako da se postepeni prelasci sistema iz stanja periodike u stanje haosa, mogu uočiti na osnovu promene reda veličine vrednosti među Ljapunovljevim eksponentima. Naime, Ljapunovljevi eksponenti koji odgovaraju haosu koji se javlja sa malim povećanjem kontrolnog parametra su pozitivni, ali su njihove vrednosti i do jedan red veličine manje od vrednosti koje se dobijaju za protoke pri kojima je pojava haosa jasnije uočljiva. Na taj način, potvrđena je već postojeća pretpostavka da sistem iz stanja periodike postepeno ulazi u stanje haosa, koje je

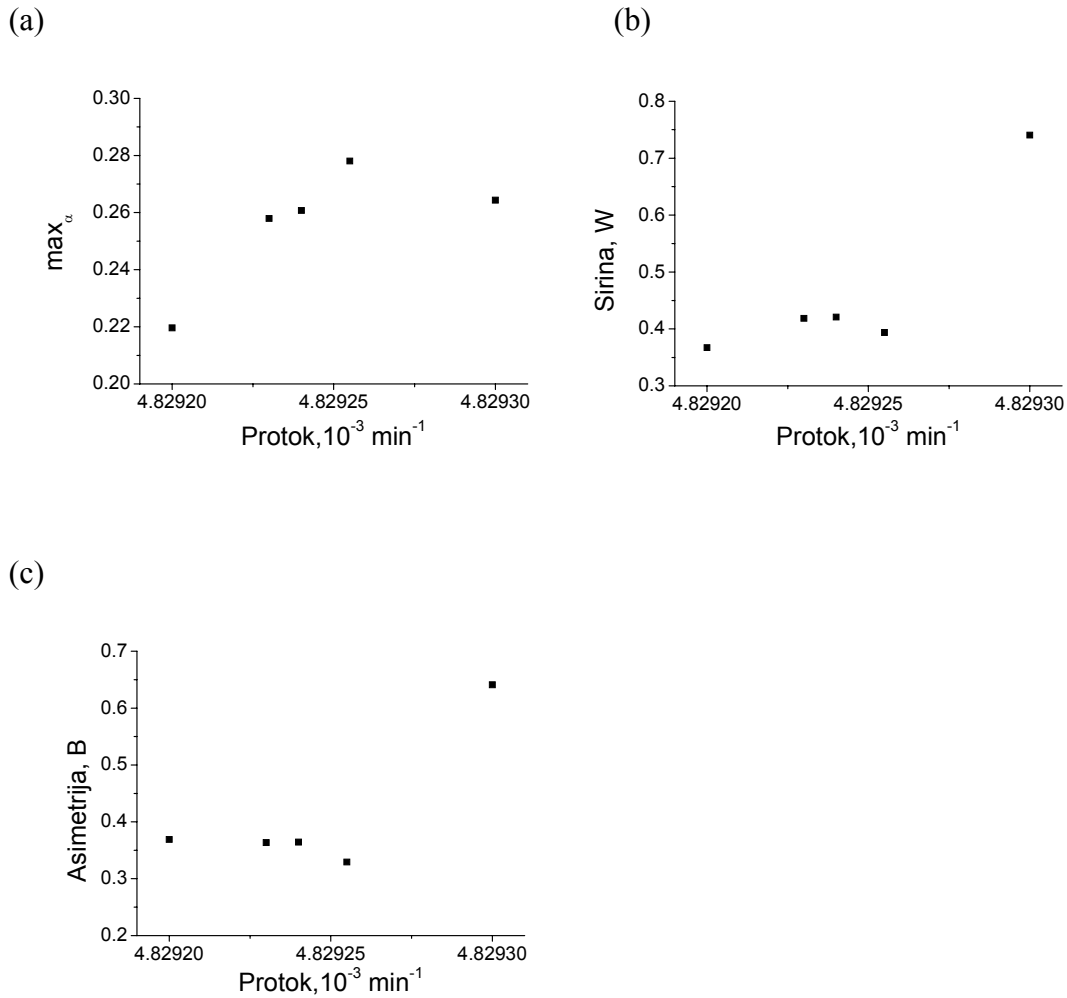
veoma slično periodici i jako ga je teško vizuelno uočiti pomoću vremenskih serija, spektara snage, pa čak i atraktora.

Kako su u prethodnom tekstu pokazani nedostaci standardnih metoda u kvantifikaciji haosa pri nekim vrednostima protoka, neophodno je da se primeni nova nestandardna metoda multifraktalne analize. Za ovu metodu smo se odlučili zato što multifraktalni spektar daje informacije o raspodeli gustine trajektorija po atraktoru.



Slika 43. Multifraktalni spektar koji odgovara vrednostima protoka od $j_0 = 4.8292 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Sa $f(\alpha)$ je označena fraktalna dimenzija seta tačaka sa skalirajućim indeksom α .

Na slici 43. prikazan je multifraktalni spektar za više različitih protoka sa koga se može videti da su svi u manjoj ili većoj meri nagnuti na levu stranu. Takođe, svi imaju konkavan oblik i jedan maksimum, što je karakteristika multifraktala. Da bi se jasnije uočili parametri koji opisuju kompleksnost signala (položaj maksimuma \max_{α} , širina W i asimetrija B) njihove zavisnosti u funkciji protoka predstavljene su na slici 44.



Slika 44. (a) Zavisnost položaja maksimuma \max_{α} , (b) zavisnost asimetrije B i (c) zavisnost širine W u funkciji protoka za interval protoka od $j_0 = 4.8292 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Sa slike 44.(a) može se zaključiti da sa povećanjem protoka raste i položaj maksimuma kako sistem polazi od stanja periodike kroz kaos udvajanja perioda do nestrukturnog haosa. Prelazak sistema u kaos mešanih modova praćen je opadanjem vrednosti \max_{α} . Sa slike 44.(a) se može uočiti da najveća vrednost \max_{α} odgovara nestrukturinom haosu. Takođe, pojava nestrukturinom haosa koji odgovara protoku $j_0 = 4.829255 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ praćena je smanjenjem vrednosti širine W i asimetrije B .

Zatim, protoku koji odgovara haosu mešanih modova odgovara i najveća vrednost širine W , odnosno najstroženija struktura, slika 44.(b), kao i najveća vrednost asimetrije B , slika 44.(c).

Detaljnomo analizom čitavog intervala protoka Bray-Liebhaafsky oscilatorne reakcije uočena je određena zakonitost. Naime, između dva stabilna stacionarna stanja, nalazi se središnji deo intervala protoka koga čine, jednostavne, haotične i kompleksne oscilacije. Kvantifikacija haosa i praćenje prelaska sistema iz jednog dinamičkog stanja u drugo moguće je korišćenjem nekoliko različitih kvalitativnih i kvantitativnih metoda. Počevši od periodike sistem postepeno prelazi u stanje haosa koje se razvija kroz širenje linija po atraktoru do neke kritične vrednosti protoka kada dolazi do udvajanja perioda. Udvajanje perioda je praćeno udvostručavanjem broja velikih i malih oscilacija. Nakon toga, i dalje je prisutan haos, koji sa daljim povećanjem protoka polako nestaje i sistem prelazi u novo stanje periodike. Sa daljim povećanjem protoka, procedura se ponavlja na isti način. Detaljna šema data u poglavlju 1.2.3. može se dopuniti na sledeći način:

$$[l^1] \rightarrow [l^1]_{\text{haos}} \rightarrow [(l^1)_2]_{\text{haos}} \rightarrow [(l^1)_2] \rightarrow [(l^1)_2]_{\text{haos}} \rightarrow [(l^1)_4]_{\text{haos}} \rightarrow [(l^1)_4] \rightarrow [(l^1)_4]_{\text{haos}} \rightarrow [(l^1)_8]_{\text{haos}} \dots \rightarrow \text{nestrakturni haos} \rightarrow \text{haos mešanih modova} \dots \rightarrow [(l-1)^1] \rightarrow \dots$$

ZAKLJUČAK

U radu su razvijene metode za kvantifikaciju haosa nelinearnih reakcionih sistema. Za kompletnu karakterizaciju haosa, kao najsloženijeg oblika dinamičkog sistema, pored novih metoda (simbolička dinamika, metoda kvantitativne analize lokalne širine atraktora u zoni Poenkareovog preseka i multifraktalna analiza) korišćene su i postojeće metode kvantifikacije (vremenska serija, atraktori, Poenkareove mape, spektri snage, Ljapunovljevi eksponenti). Takođe, definisani su i uslovi pod kojima svaka od njih daje pouzdani relevantni rezultat. Uspešnost pomenutih metoda proverena je na primeru oscilatorne reakcije Bray-Liebhaufsky, čiji je model upotrebljen kao izvor za dobijanje odgovarajućih vremenskih serija.

U radu je pokazano da vremenska serija daje početnu informaciju o tipu dinamike i u mnogim slučajevima može se jasno razlikovati uređeno stanje od stanja haosa. Međutim, bliska dinamička stanja koja se javljaju usled pojave udvajanja perioda ne mogu se uočiti samo na osnovu vremenske serije.

Za razliku od vremenske serije, iz atraktora u faznom prostoru može se uočiti pojava udvajanja perioda, kao i pojava haosa (kada linije atraktora popunjavaju prostor). Fazni portret atraktora dao je značajne informacije o sistemu pri protocima pri kojima dolazi do pojave udvajanja perioda što se najbolje moglo proučavati kroz cepanje linija malog kruga koji odgovara maloj oscilaciji. Takođe, uočeno je da se prilikom višestrukog udvajanja perioda javlja neravnomerno cepanje linija, tako da se neke od njih udvajaju pri nižim vrednostima kontrolnog parametra, a neke pri višim, dok je intenzitet razdvajanja linija takođe različit. I pored nesumnjivih koristi koje proizilaze iz analize atraktora, pojava nestrukturnog haosa, do koje dolazi pri nekim vrednostima kontrolnog parametra, čini da atraktor u takvim slučajevima bude veoma složen i težak za tumačenje dinamike.

Analizom Poenkareovih mapa utvrđena je razlika između periodičnih i haotičnih trajektorija, koja se kod periodičnih kretanja ogleda u konačnom broju tačaka, dok se kod haotičnih kretanja kontinualno popunjava jedan deo ravni. Zatim, analizom simboličke dinamike omogućeno je da se jasnije sagleda zakonitost redosleda pojavljivanja velikih i malih oscilacija u Poenkareovom preseku. Za tu svrhu u ovom radu je postavljena nova forma simboličkog zapisa.

Osim atraktora i Poenkareovih mapa, udvajanje perioda se može uočiti i na osnovu spektara snage tako što se pored glavnog pika može javiti i povorka manjih pikova koji se

nalaze na polovinama, četvrtinama, osminama itd. frekvencija glavnog pika. Međutim, pokazano je da se iz spektra snage može zaključiti samo koliko različitih velikih oscilacija ima u sistemu, pošto spektri snage nisu dovoljno osetljivi na promene broja malih oscilacija.

Prisustvo fine strukture spektra Ljapunovljevih eksponenata, dobijenih numeričkom simulacijom Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije, pokazalo je da ekstremno male fluktuacije koncentracija reakcionih vrsta mogu uticati na pomeranje sistema sa atraktora i dovesti do nepredvidivih promena u dinamici sistema. Primenom Volfove metode određeni su najveći Ljapunovljevi eksponenti (pozitivni i negativni) i uočeno je da među pozitivnim vrednostima eksponenata postoji razlika u veličini koja ukazuje na tip haosa. Ljapunovljevi eksponenti koji se dobijaju neposredno nakon prolaska kroz bifurkaciju na prelazu između periodične u haotičnu dinamiku, odgovaraju haosu i pozitivni su, ali su njihove vrednosti i do jedan red veličine manje od vrednosti koje se dobijaju na znatnijim udaljenostima od iste bifurkacije. Na taj način potvrđena je već postojeća pretpostavka da sistem iz stanja periodike postepeno ulazi u stanje haosa, koji je veoma sličan periodici i jako ga je teško vizuelno uočiti pomoću vremenskih serija, spektara snage, pa čak i atraktora.

U radu je razvijena i po prvi put korišćena metoda kvantitativne analize lokalne širine atraktora u zoni Poenkareovog preseka. Grafik raspodele pokazuje da uzane linije periodičnog atraktora sa malim povećanjem protoka postaju difuzno raspodeljene u maloj oblasti faznog prostora, obrazujući trake koje sadrže više linija. Povećanjem kontrolnog parametra, trake se prvo šire, a zatim i cepaju, pri čemu nastaju nove trake. Sa daljim povećanjem kontrolnog parametra, novonastale trake se sve više udaljavaju i postaju sve uže poprimajući diskretnu strukturu linija periodičnog atraktora. Postupnost uočenih pojava je po prvi put istražena primenom ove metode.

Za multifraktalnu analizu je korišćena Poenkareova mapa čija je struktura okarakterisana multifraktalnim spektrom. Razrađen je novi postupak analize fraktalnih osobina ispitivanog sistema pomoću koga se multifraktalni spektar datog dinamičkog sistema karakteriše definisanim kvantitativnim pokazateljima: položajem maksimuma (\max_{α}), širinom (W) i asimetrijom (B) multifraktalnog spektra. Metoda omogućuje da se jasno uoči razlika između haosa udvojenih perioda i haosa mešanih modova kojima odgovaraju najviše vrednosti W i \max_{α} , ukazujući na postojanje složenije strukture atraktora.

Prilog I Pojmovi koji se najčešće koriste u nelinearnoj dinamici reakcionih sistema

Atraktor - trajektorija sistema u faznom prostoru (stabilna orbita).

Autokorelaciona funkcija - meri korelaciju (sličnost) signala sa samim sobom u različitim vremenskim intervalima.

Bifurkacija - (lat. *Bifurcus*, *bi* – dva i *furcus* – viljuška, što znači granati se, razdvojiti).

Bifurkacioni dijagram - grafk koji prikazuje skup stanja sistema u funkciji kontrolnog parametra.

Čudni atraktor - (atraktor koji nije ni tačka ni granični ciklus) - beskonačno kretanje sistema u ograničenom prostoru koje se nikada ne ponavlja.

Dinamički sistem - sistem čija je evolucija jednoznačno određena početnim uslovima.

Disipativni sistem - sistem koji nepovratno gubi svoju energiju, predajući deo energije okolini.

Deterministički sistem - sistemi čije se ponašanje može odrediti nekom unapred tačno definisanom procedurom.

Fajgenbaumov scenario prelaska u kaos podrazumeva da se sa promenom bifurkacionog parametra u dinamičkom sistemu javlja niz, tzv. viljuškastih bifurkacija. One nastaju kada u dinamici sistema iz nekog razloga stabilna fiksna tačka postane nestabilna i na njenom mestu se pojave dve nove stabilne fiksne tačke.

Fazni prostor - apstraktni n - dimenzionalni prostor koji obuhvata sve promenljive sistema

Fraktal - geometrijski objekat koji ima necelobrojnu dimenziju (ili objekat čije su dimenzije veće od njegove topološke dimenzije). Fundamentalna odlika fraktalnih objekata je samo-sličnost, što znači da su delovi objekta slični celini.

Haos (deterministički kaos, aperiodična evolucija) - vremensko ponašanje sistema koje je aperiodično, odnosno koje se nikada potpuno isto ne ponavlja, te kao takvo nema period ponavljanja.

Haos udvajanja periode - nastaje kada perioda postane nestabilna pa se trajektorija kreće u njenoj okolini, a atraktor ima određenu konačnu širinu.

Homoklinična orbita - zatvorena putanja koja spaja neku fiksnu tačku u faznom prostoru sa samom sobom.

Intermitencija - naizmenične periodično - haotične faze u dinamici sistema koje se uvek javljaju pri istoj vrednosti bifurkacionog parametra.

Kolmogorovljeva entropija - meri koliko je neuređen, odnosno haotičan neki sistem.

Kontrolni parametar - parametar čijim variranjem dolazi do promene dinamike sistema

Kvaziperiodično kretanje - kretanje dinamičkog sistema koji osciluje na dvema nezavisnim frekvencijama.

Ljapunovljev eksponent - pokazuje kako se menja rastojanje dve početno bliske tačke tokom evolucije dinamičkog sistema.

Multifraktal - objekat sa mnoštvom fraktalnih dimenzija.

Nelinearna dinamika - naučna disciplina koja se bavi proučavanjem osobina nelinearnih dinamičkih sistema.

Nelinearni sistem - sistem u kome se interakcija između konstituenata sistema matematički opisuje nelinearnim relacijama.

Neravnotežno stacionarno stanje - stacionarno stanje koje se postiže u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže kada su izjednačene brzine uticaja reaktanata i brzine razlaganja istih, kao i brzine nastajanja produkata i brzine njihovog isticanja iz sistema.

Nestrukturani haos - atraktor se sastoji iz velikog broja linija koje odgovaraju malim i velikim oscilacijama i iz njega se ne može uočiti struktura udvajanja perioda u sistemu.

Nuklina - kriva u faznom prostoru koncentracija duž koje je brzina promene koncentracija jedne reakcione vrste jednaka nuli.

Otvoren reakcioni sistem - sistem koji sa okolinom razmenjuje i energiju i masu.

Oscilatorne hemijske reakcije - reakcije kod kojih se, u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže, za određeni opseg vrednosti kontrolnih parametara (temperature, početne koncentracije reaktanata itd.), koncentracije reaktanata i produkata u vremenu menjaju skokovito dok koncentracije intermedijera rastu i opadaju, tj. osciluju oko određene vrednosti.

Poenkareovi preseki - skup tačaka u preseku, pri čemu se uzimaju u obzir samo ulazne tačke trajektorije sa jedne strane površi.

Poenkareovo preslikavanje - preslikavanje koje vodi od jedne tačke preseka do druge duž trajektorije.

Sistem - deo šire celine koja ima određena svojstva u odnosu na celinu, odnosno ima osobine entiteta.

Spektar snage - predstavlja kvadrat modula Furijeove transformacije duž trajektorije:

$$P(\omega) = |\bar{x}(\omega)|^2, \text{ gde je } \bar{x}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} x(t) dt$$

Pogodan je za razlikovanje periodičnog kretanja sa više frekvencija od haotičnog kretanja.

Stohastički sistemi - sistemi kod kojih se buduće ponašanje sistema ne može predvideti samo kroz verovatnoću nalaženja sistema u određenom stanju ili samo kroz evoluciju srednje vrednosti fizičke veličine koja oslikava njegovo dinamičko stanje.

Strukturni kaos - atraktor se sastoji od linija koje odgovaraju malim i velikim oscilacijama i iz njega se može uočiti struktura udvajanja perioda u sistemu.

Trajektorija - linija koja opisuje kretanje neke reprezentativne tačke u vremenu.

Torus - atraktor čija tranzijentna dinamika odgovara stabilnim kvaziperiodičnim oscilacijama. Torus nastaje rotacijom kružnice oko ose koja pripada ravni kružnice ali sa njom nema dodirnih tačaka.

Zatvoreni reakcioni sistem - reakcioni sistem koji sa okolinom razmenjuje samo energiju.

LITERATURA

1. Lj. Kolar-Anić, S. Anić, and V. Vukojević, *Dinamika nelinearnih sistema od monotone do oscilatorne evolucije*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2004.
2. A. T. Fechner, *Schweigg. J.*, 53 (1828) 61.
3. W. Ostwald, *Phys. Zeitch*, 8 (1899) 87.
4. W.C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 1262.
5. W.C. Bray, H.A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 38.
6. R. C. Hilborn, *Chaos and Nonlinear Dynamics*, 2nd edition, Oxford University Press, 2000.
7. Lj. Kolar Anić, S. Anić, *Autokataliza i autoinhibicija, oscilatorne reakcije u P.Putanov*, (ed), *Novi izazovi u katalizi*, SANU, Novi Sad, 1997.
8. P. Gray, S.K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
9. S. K.Scott, *Chemical Chaos*, School of chemistry, University od Leeds, Oxford,
10. M. Belić, *Deterministički haos*, SFIN, god. III, broj 3, 1990.
11. R. Imbihl, *Catalysis Today*, 105 (2005) 206
12. B. Blümich, L.B. Datsevich, A. Jess, T. Oehmichen, X. Ren and S. Stapf, *Catalysis Today*, 105 (2005) 206.
13. V.P. Zhdanov, *Physica D*, 144 (2000) 87.
14. R. Larter, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 415.
15. S. Rinaldi and C. Solidoro, *Theoretical Population Biology*. 54 (1998) 62.
16. D. Guégan, *Annual Reviews in Control*, 33 (2009) 89.
17. P. Shang, X.Li and S. Kamae ,*Chaos, Solitons and Fractals*, 25 (2005) 121.
18. D. Ruelle and F. Takens, *Communications of Mathematical Physics*, 20 (1971). 167.
19. A. L. Kawczyński, *Proceedings of the third international symposium, Far from equilibrium dynamic of chemical systems*, (ed.) by J. Gorecki, A. S. Cukrowski, A. L. Kawczyński and B. Nowakowski, World Scientific Publishing, 1994.
20. H. Millán, A. Kalauzi, G. Llerena, J. Sucoshañay , D. Piedra, *Ecological Complexity* 6 (2009) 278.
21. I. R. Epstein, K. Showalter, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13132.
22. Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, S. Anić, *Hem. Ind.* 52 (1998) 337.
23. A. Serletis, P. Gogas, *Research in Economics*, 51 (1997) 359.

-
24. N. J. Cornish, J. J. Levin, *Phys. Rev. D* 55 (1997) 7489.
 25. B. H. K. Lee, S. J. Price, Y. S. Wong, *Progress in Aerospace Sciences* 35 (1999) 205.
 26. G. B. Raga, L. Le Moyne, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3987.
 27. S. N. Sarbadhikari, K. Chakrabarty, *Medical Engineering & Physics*, 23 (2001) 445.
 28. G. Nicolis, I. Prigogine, *Exploring Complexity*, W.H. Freeman and Company, New York, 1985.
 29. R. Epstein, J.A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics, Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford University Press, New York, 1998.
 30. P. Berge, Y. Pomeau, C. Vidal, *Order Within Chaos*, J. Wiley&Sons, New York, 1984.
 31. P. Manneville, Y. Pomeau, Intermittency and the Lorenz Model, *Phys. Lett.*, 75 A., (1979) 1; Different way to Turbulence in Dissipative Dynamical System, *Physica* 1D, (1980) 219.
 32. G. Nicolis, *Introduction to nonlinear science*, University Press, Cambridge, 1995.
 33. A.J. Lotka, *J. Phys. Chem.* 14 (1910) 271.
 34. B.P. Belousov, A Periodic reaction and Its Mechanism, *Sbornik Referatov po Radiatsionni Meditsine, Medigz. Moscow* 145, 1958.
 35. A.M. Zhabotinskii, The Early Period of Systematic Studies of Oscillations and Waves in Chemical Systems, in R.J. Field, M. Burger (Eds.), *J. Wiley New York*, 1958.
 36. T.S. Briggs, W.C. Rauscher, *J. Chem. Education* 50 (1973) 496.
 37. a) R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4404.
b) G. Schmitz, *Stationare di Reactions Periodiques*, Thesis, Universite Libre de Bruxelles, 1983.
c) L. Triendl, R. M. Noyes, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 11354.
d) S. Anić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, Ž. Čupić, D. Stanisavljev, M. Radenković, *Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija*, u S. Anić i D. Marković, *Profesoru Draganu Veselinoviću*, Beograd, 2001.
e) P. Sevčík, K. Kissimonová, Ljubica Adamčíkova, *J. Phys. Chem. A* 104, (2000) 3958.
f) K. Kissimonová, I. Valent, Ljubica Adamčíkova, P. Sevčík, *Chemical Physics Letters*, 341(2004) 345.
 38. G. Schmitz, *J. Chim. Soc.* 84 (1987) 957.
 39. S. D. Furrow, *Chemical Oscillators Based on Iodate Ion and Hydrogen Peroxide in Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, R.J. Field, M. Burger Eds., J.

Wiley, New York, 1985.

40. S. Anić, Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonik-peroksida, Doktorska teza, Prirodno matematički fakultet, Institut za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1987.
41. M.G. Peard, C.F. Cullis, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 616.
42. H. Degn, *Acta. Chem. Scand.*, 21 (1964) 791.
43. D. Stanisavljev, Uticaj H₂O i D₂O na odvijanje Bray Liebhafsky oscilatorne reakcije, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
44. H.A. Liebhafsky, W.C. McGavork, R.J. Reyes, G.M. Roe, S.L. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 87.
45. R. Sharma, R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4345.
46. V. Vukojević, Bifurkaciona i perturbaciona analiza Bray-Liebhafsky reakcije, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
47. N. Pejić, Razvoj kvantitativnih analitičkih metoda u otvorenom reaktoru na bazi interakcije analita i Bray-Liebhafsky oscilatora, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2005.
48. V. Vukojević, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 10731.
49. S. Anić, D. Mitić, *GHTM*, 7 (1989) 303.
50. H. Degn, *Acta. Chem. Scand.*, 21 (1964) 791.
51. Ž. Čupić, Modeliranje mehanizma oscilatornih katalitičkih procesa sa primenom na reakciju razlaganja vodonik-peroksida, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1998.
52. S. Anić, Lj. Kolar-Anić, E. Körös, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 61 (1997) 111.
53. Lj. Kolar-Anić, G. Schmitz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 2343.
54. Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić, G. Nicolis, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54 (1995) 35.
55. Lj. Kolar-Anić, N. Vukelić, Đ. Mišljenović, S. Anić, *J. Serb. Chem. Soc.*, 60 (1995) 1005.
56. Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, S. Anić, G. Schmitz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997) 2147.
57. Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 57 (1996) 37.
58. S. Furrow, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 2129.
59. W. C. Bray and A. L. Caulkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 2074.

-
60. S. Anić, Ž. Čupić, M. Radenković, V. Vukojević and Lj. Kolar Anić, *Science of Sintering*, 30 (1998) 49.
61. D. Edelson, R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 212
62. V. Vukojević, S. Anić, Lj. Kolar Anić, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 1276
63. G. Shmitz, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, T. Grozdić, V. Vukojević, *J. Phys. Chem, A* 110 (2006) 10361.
64. Ž. Čupić, *Uticaj polimernog katalizatora na oscilatorni tok reakcije Bray-Liebhafsky*, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1993.
65. Ž. Čupić, S. Anić, A. Terlecki-Baričević, Lj. Kolar-Anić, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54 (1995) 43.
66. A. Terlecki-Baričević, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, S. Mitrovski, S. Ivanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 60 (1995) 969.
67. N. Pejić, *Oscilatorna reakcija kao matrica za utvrđivanje funkcionalne analogije sintetizovanog katalizatora na polimernom nosaču sa peroksidazom*, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
68. S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, N. Pejić, V. Vukojević, *Svet Polimera*, 4 (2001) 55.
69. N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, *Science of Sintering*, 33 (2001) 107.
70. N. Pejić, M. Milošević, V. Vukojević, *Optimization of Pulse Perturbation Technique for Quantitative Determination of Paracetamol in Pharmaceuticals*, *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, Papers, September 24-25, from the International Conference in Nonlinear Sciences, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 194-197, Belgrade, 2004.
71. N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, M. Milošević, *Determination of Ascorbic Acid in Pure and Pharmaceutical Dosage Form by Using Pulse Perturbation Technique*, *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, Papers, September 24-25, from the International Conference in Nonlinear Sciences, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 119-121, Belgrade, 2004.
72. N. Pejić, S. Anić, V. Kuntić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, *Microchim. Acta.*, 143 (2003) 261.
73. V. Vukojević, N. Pejić, D. Stanisavljev, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Analyst*, 124 (1999) 147.
74. N. Pejić, J. Ćirić, S. Milenković, M. Mijatović, T. Grozdić, B. Janković, S. Anić, *Physical Chemistry 2002*, p. 233, Belgrade 2002.

-
75. V. Vukojević, N. Pejić, D. Stanisavljev, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Pharmazie*, 56 (2001) 897.
 76. N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, D. Stanisavljev, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 41 (2006) 610.
 77. N. Pejić, S. Blagojević, S. Anić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, *Anal. Bioanal. Chem.*, 381 (2005) 775.
 78. N. Pejić, S. Blagojević, S. Anić, V. Vukojević, M. Mijatović, J. Ćirić, Z. Marković, Lj. Kolar-Anić, *Anal. Chim. Acta.*, 582 (2007) 2.
 79. N. Pejić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, D. Stanisavljev, M. Kuzmanović, J. Ćirić, 8th FECS Conference on Chemistry and the Environmental, p. 300, Greece, 2002.
 80. N. Pejić, S. Anić, M. Mijatović, S. Milenković, J. Ćirić, T. Grozdić, *Nauka, Tehnika, Bezbednost*, 1 (2003) 67.
 81. A. Z. Ivanović, Ž. D. Čupić, M. M. Janković, Lj. Z. Kolar-Anić and S. R. Anić, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 5848.
 82. P. Grassberger, I. Procaccia, *Physical Review Letters* 50, 5 (1983) 346.
 83. G. Benettin, L. Galgani, A. Giorgilli and J. M. Strelcyn, *Meccanica*, 1980, 15, 9.
 84. A. Wolf, J. B. Swift, H. L. Swinney and J. A. Vastano, *Physica D*, 1985, 16, 285.
 85. K. Geist, U. Parlitz and W. Lauterborn, *Prog. Theor. Phys.*, 1990, 83, 875.
 86. M. T. Rosenstein, J. J. Collins and C. J. De Luca, *Physica D*, 1993, 65, 117.
 87. F. Christiansen and H. H. Rugh, *Nonlinearity*, 1997, 10, 1063.
 88. G. Rangarajan, S. Habib and R. D. Ryne, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80, 3747.
 89. J. Lu, G. Yang, H. Oh and A. Luo, *Chaos Soliton Fract.*, 2005, 23, 1879.
 90. A. K. Singh, *Phys. Scr. T.*, 1998, 75, 241.
 91. L. Jing-qing, Z. Tu-qiao, Y. Shen-kai and J. Zhejiang, *Univ. Sci.*, 2004, 5, 1053.
 92. S. Kodba, M. Perc and M. Marhl, *Eur. J. Phys.*, 2005, 26, 205.
 93. U. Nehmzow and K. Walker, *Robot Auton. Syst.*, 2005, 53, 177.
 94. L. Dieci and C. Elia, *Mathematics and Computers in Simulation*, 79 (2008) 1235.
 95. E. D. Übeyli and İ. Gülerb, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 17 (2004) 567.
 96. E. D. Übeyli and İ. Güler, *Computers in Biology and Medicine* 35 (2005) 405.
 97. A. Serletis and P. Gogas, *Research in Economics*, 51 (1997) 359.
 98. O. Z. Didenko and P. E. Strizhak, *Chemical Physical Letters*, 340 (2001) 55.
 99. V.I. Man'ko and R. V. Mendes, *Physica D* 145 (2000) 330.
 100. B. B. Mandelbrot, *Science* 156 (1967) 636.

-
101. B. B. Mandelbrot, *Les Objets Fractals, Forme, Hasard et Dimension* Flammarion, Paris, 1975.
 102. B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
 103. H. Park, S. Lee, *Surface Science* 411 (1998) 1.
 104. M. Sheintuch, *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 233.
 105. N. B. Abraham, A. M. Albano, B. Das, G. De Guzman, S. Yong, R. S. Gioggia, G. P. Puccioni, J. R. Tredicce, *Phys. Lett. A*, 114 (1986) 214.
 106. D. Ruelle, *Proc. Rpy. Soc. Lond. A* 427 (1988) 241.
 107. Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (Eds.), *Hanbook og Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 9th printing, New York: Dover, 1972.
 108. Bracewell, R., *Heaviside's Unit Step Function, H(x)*, New York: McGraw-Hill, 2000.
 109. J. Kaplan and J. A. Yorke, *Springer Lecture Notes in Mathematics*, 730 (1979) 204.
 110. D. A. Russel, J. D. Hansen and E. Ott, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 1175.
 111. P. Grassberger, *Phys. Lett. A* 97 (1983) 227.
 112. <http://apis.saclay.inria.fr/FracLab/download.html>
 113. L. Telesca, G. Colangelo, V. Lapenna, M. Macchiato, *Chaos, Solution and Fractals*, 18 (2003) 385.

Прилог

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Потписани/а

Изјављујем да је електронска верзија моје докторске дисертације

Развој метода за квантификацију хаоса у нелинеарним реакционим системима

коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду** истоветна штампаној верзији која се налази у фонду Универзитетске библиотеке „Светозар Марковић“.

Потпис

У Београду, 09.05.2014.



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ивановић Ана

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој метода за квантификацију хаоса у нелинеарним реакционим системима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, ____29.04.2014.____

Ivanovic-Tasic Ana

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Развој метода за квантификацију хаоса у нелинеарним реакционим системима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, ____ 13.03.2014 _____

Jovanovic-Jasic Ana
