

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Stevan N. Blagojević

**JEDNODIMENZIONE MAPE
KOMPLEKSNIH I HAOTIČNIH
OSCILACIJA REAKCIJE
*BRAY-LIEBHAFSKY***

Doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Stevan N. Blagojević

**ONE-DIMENSIONAL MAPS OF THE
COMPLEX AND CHAOTIC
OSCILLATIONS OF
BRAY-LIEBHAFSKY REACTION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014.

Mentori:

dr Ljiljana Kolar-Anić, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Nikola Vukelić, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Ljiljana Kolar-Anić, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Nikola Vukelić, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Željko Čupić, naučni savetnik
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

dr Ana Ivanović-Šašić, naučni saradnik
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Srdačno se zahvaljujem prof dr Ljiljani Kolar-Anić, dr Željku Čupiću i dr Ani Ivanović-Šašić na pruženoj podršci, posvećenosti ovoj tezi i celokupnoj saradnji. Prof dr Dragomiru Stanisavljevu i prof dr Nikoli Vukeliću zahvaljujem se na korisnim savetima i sugestijama pri izradi ove disertacije.

Direktoru IOFH dr Branislavu Simonoviću i saradnicima IOFH zahvaljujem se na razumevanju i podršci prilikom izrade teze a posebno prof dr Desanki Sužnjević sa kojom saradjujem od studentskih dana.

Od srca hvala mojoj supruzi na dugogodišnjoj podršci i sinu Ivanu, njihova pažnja i razumevanje su svakako deo ovog rada, a biće i deo budućih uspeha.

REZIME

Cilj disertacije je razvijanje novih metoda obrade i korišćenja 1D mapa u analizi vremenskih serija dinamičkih sistema i njihova primena za razlikovanje različitih tipova dinamike u oscilatornoj reakciji Bray-Liebhafsky.

U literaturi se navodi da se uspešnost modeliranja na bazi predloženog modela mehanizma posmatrane reakcije procenjuje na osnovu stepena usaglašenosti simuliranih rezultata sa eksperimentalnim rezultatima. Modeliranje oscilatornih reakcija koje se odigravaju u uslovima udaljenim od termodinamičke ravnoteže je dodatno otežano kompleksnošću ovih reakcija, odnosno činjenicom, da model mehanizma oscilatorne reakcije mora da opiše i brojne dinamičke fenomene karakteristične za nelinearne sisteme: pojavu predoscilatornog perioda, oscilacija, determinističkog haosa, bifurkacija, pobudljivosti oscilatornog sistema i ostale moguće oblike nelinearnosti.

U literaturi postoje eksperimentalna i teorijska ispitivanja dinamičkih stanja oscilatorne BL reakcije. Teorijska ispitivanja su zasnovana na numeričkim simulacijama procesa, a na bazi pretpostavljenog modela BL reakcije. To je upravo urađeno u ovoj disertaciji za slučaj procesa u otvorenom-protočnom reaktoru. Rezultati su saglasni sa već postojećima da su dinamička stanja veoma osetljiva na promenu brzine protoka supstanci kroz reaktor, odnosno da se složena dinamička stanja nalaze u veoma uzanom opsegu vrednosti kontrolnog parametra j_0 , odnosno u uzanom delu koncentracionog faznog prostora.

Dinamika složenih reakcionih sistema se može ispitivati na više načina. U literaturi i u disertaciji su opisani postupci: analiza vremenskih serija, analiza atraktora, bifurkaciona analiza, Poenkareovi preseki i jednodimenzione (1D) povratne (iteracione) mape. 1D povratne mape prikazuju dinamičku strukturu Poenkareovog preseka preko zavisnost $n+1$ -ve vrednosti posmatrane veličine u tački preseka atraktora od njene n -te vrednosti u prethodnoj tački preseka istog atraktora. Ove mape se relativno retko koriste u literaturi kao metoda za ispitivanje dinamičkih stanja reakcionih sistema, iako je kvalitativno ponašanje 1D mapa veoma korisno da objasni i čak i predvidi različite bifurkacije.

U disertaciji se posebno razmatra prednost 1D mapa nad drugim metodama kada je potrebno utvrditi pri kojim protocima se javljaju periodična, a pri kojim

haotična dinamička stanja, odnosno deterministički kaos. U ta dva granična slučaja objašnjava se značajna razlika u broju tačaka u odgovarajućim mapama i njihovoj organizaciji. Pokazuje se da ove mape mogu da opišu načine prelaza između različitih dinamičkih stanja, kao i različite scenarije pojave periodičnih i haotičnih oscilacija u nelinearnim sistemima.

Pošto je iz literature poznato da se tokom oscilovanja dešavaju procesi koji pripadaju različitim vremenskim skalama, kao i da dinamički sistem pre dostizanja atraktora teži da se kreće po "sporoj višestrukosti" koja predstavlja skup različitih stacionarnih stanja posmatranog sistema u njegovom koncentracionom faznom prostoru, u disertaciji se daje posebna metoda kojom se razvoj višestrukosti sa promenama kontrolnog parametra prati kroz ceo interval njegovih vrednosti.

Dalje, u disertaciji se analizira nagib tangente u fiksnoj tački, kao mera haotičnosti sistema.

Iz 1D povratnih mapa dobijaju se mrežne mape ili Verhulst dijagrami, što je poznato iz literature, tako što se skup od n uzastopnih tačaka mape povezuje izlomljenom linijom, po sledećem postupku: prvo se izabere početna tačka, zatim se crta horizontalna linija do preseka sa dijagonalnom linijom koja je pod uglom 45° na x -osu i polazi iz koordinatnog početka (glavna dijagonala). Nakon toga se crta vertikalna linija do sledeće tačke. Zatim se proces ponavlja na isti način. U disertaciji se po prvi put mrežne mape koriste da se prikaže prelaz dinamičkog sistema sa jedne grane mape na drugu što daje logički redosled događaja u složenim dinamičkim stanjima BL sistema.

U disertaciji je urađena numerička simulacija u celom intervalu mešanih modova, i utvrđeno je da sa povećanjem brzine protoka dolazi do povećanja udela "oscilacija malih amplituda" (OMA) u ukupnom broju oscilacija. Pošto 1D mape jasno razdvajaju male od velikih oscilacija, pokazano je da se navedena promena dinamičkih stanja lako uočava u posmatranom sistemu: raste broj tačaka u 1D mapama u delu "oscilacija malih amplituda", a smanjuje se u delu mapa sa "oscilacijama velikih amplituda" (OVA).

Primenom jednodimenzionih mapa i metoda koje proističu iz njih, kao što je ona bazirana na ispitivanju spore višestrukosti, ona bazirana na ispitivanju tangente u fiksnoj tački ili ona bazirana na analizi mrežnih mapa, sve na modelu mehanizma Bray-

Liebhfafsky reakcije, pokazano je da se jednodimenzione mape mogu uspešno koristiti za definisanje periodičnih i aperiodičnih dinamičkih stanja složenih reakcionih sistema.

Ključne reči: 1D mape, Bray-Liebhfafsky oscilatorna reakcija, nelinearna dinamika, dinamička stanja, mešani modovi, deterministički kaos, Poincareov presek, numerička simulacija

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Biofizička hemija i dinamika neravnotežnih procesa

ABSTRACT

The aim of this Doctoral Dissertation is development of new methods 1D maps using in analysis of time series of dynamical systems and the application thereof to distinguish among different types of dynamics in oscillatory Bray-Liebhafsky reaction.

The literature states that the success of the modeling based on the proposed model of the mechanism of the observed reactions, is estimated based on the degree of conformity of simulated results with experimental results. Modeling of oscillatory reactions, taking place under conditions far from thermodynamic equilibrium is further hampered by the complexity of these reactions, and the fact that model oscillatory reaction mechanism must describe a number of dynamic phenomena characteristic of nonlinear systems: the presence of preoscillatory period, oscillations, deterministic chaos, bifurcation, excitability, oscillatory systems and other possible forms of nonlinearity.

The literature records experimental and theoretical study of dynamics of oscillatory BL reactions. Theoretical studies are based on numerical simulations of the reaction process, based on the assumed model of BL reaction. This was exactly done in this dissertation, for the reaction in an open-flow reactor. The results are consistent with the existing ones, confirming dynamic states to be highly sensitive to changes in the flow rate of substances through the reactor, i.e. the complex dynamic states range within narrow set of values of the control parameter j_0 , or in a narrow range of the concentration in phase space.

The dynamics of complex reaction systems can be examined in several ways. The reference sources and Dissertation describes procedures: the analysis of time series, attractors analysis, bifurcation analysis, Poincare sections and one-dimensional (1D) (iteration) map. 1D return maps show the dynamic structure of the Poincare-section dependence through $n + 1$ - values of the observed parameter in the attractor cut-point of its n -th value in the preceding cut-point of the same attractor section. These maps are relatively rarely used in the reference sources as a method for testing the dynamic state of the reaction system, although the qualitative behavior of 1D map is very useful in providing explanation, even predicting different bifurcations.

The dissertation, ponders especially the advantage of 1D maps over other methods when it is necessary to determine periodical, i.e. chaotic dynamic situation, i.e.

deterministic chaos, occurring at respective flows. In these two borderline cases significant difference in the number of points in the appropriate maps and the appearance thereof. It seems these maps can describe transition modes between different dynamic states as well as different phenomena scenarios of periodic and chaotic oscillations in nonlinear systems.

Considering the fact that the literature records the occurrence of processes belonging to different time scales during oscillation as well as a dynamic system, before reaching the attractor, tends to move in "slow multiplicity", representing a collection of different stationary states of the system, within its concentration in the phase space, the Dissertation presents a special method that monitors the values of development of a multiplicity of changes of control parameter throughout a whole interval of its values.

Furthermore, the Dissertation analyzes the slope of the tangent to the fixed point, as a measure of chaos in the system.

Based on the reference, it is well known that cobweb or Verhulst diagrams are obtained from 1D return maps by way of connecting n consecutive points folder via broken line, as follows: initially, it is chosen a starting point, followed by drawing a horizontal line up to the intersection with the diagonal line, angled 45° to the x -axis stemming from the origin (the main diagonal). Subsequently, it is drawn a vertical line to the next point. Accordingly, the process is repeated in the same manner. For the first time, it is used a network folder to show the passage of a dynamical system from one branch to another folder, thus providing a logical sequence of events in complex dynamic BL system.

The Dissertation presents numerical simulations of the whole range of mixed-mode oscillations, evidencing and increased flow rate is accompanied by an increase in a share of "small amplitude oscillations" (OMA) in the total number of oscillations. Since 1D maps clearly separate small to large oscillations, it is shown that the above-referred change of dynamics is easily observed in the examined system: increasing the number of points in 1D maps in "small oscillation amplitudes", and decreases in a part with "oscillations of large amplitude" (OVA).

Based on the application of one-dimensional maps and resulting methods thereof, as it is based on an examination of slow multiplicity, another one referring to

the examination of the tangent at a fixed point, or the one based on analysis of Verhulst maps, all on the model of the Bray-Liebhafsky reaction mechanism, it was shown that one-dimensional maps can be successfully applied in definition of periodic and aperiodic dynamic states of complex reaction systems.

Key words: 1D maps, Bray-Liebhafsky oscillatory reaction, nonlinear dynamic, dynamic states, mixed modes, determined chaos, Poincare section, numerical simulation

Scientific field: physical chemistry

Field of academic expertise: biophysical chemistry and dynamics of non-equilibrium processes

SADRŽAJ:

Cilj rada

1. UVOD

1.1. Stanje dinamičkih sistema	1
1.2. Reverzibilnost	2
1.3. Stabilnost	2
1.4. Zatvoreni i otvoreni sistemi	2
1.5. Oscilatorne reakcije	3
1.6. Deterministički kaos	5
1.7. Bray-Liebhafsky reakcija	5
1.7.1. Uticaj koncentracija konstituenata	8

2. MODELIRANJE MEHANIZMA I DINAMIČKIH STANJA OSCILATORNIH REAKCIONIH SISTEMA

2.1. Modeliranje mehanizma	14
2.2. Model BL reakcije	15
2.3. Modeliranje dinamičkih stanja oscilatornih reakcionih sistema	17

3. METODE ISPITIVANJA DINAMIKE SLOŽENIH REAKCIONIH SISTEMA

3.1. Analiza vremenskih serija	18
3.2. Analiza atraktora	20
3.3. Poinkare-ov presek	22
3.4. Jednodimenzione povratne mape-1D mape	25
3.5. Fiksna tačka	26

4. NUMERIČKA SIMULACIJA

5. REZULTATI

5.1. Optimizacija numeričkih parametara simulacije	30
5.2 Vremenske serije	34
5.3 Izbor značajnih vrsta	36
5.4 Analiza atraktora	37
5.5 Izbor ravni Poinkare preseka	38
5.6 Razvoj metoda za analizu povratnih mapa	41
5.7 Fiksna tačka i haotičnost sistema	43
5.8 Mrežne mape	44

5.9. Asimptota između velikih i malih oscilacija kao slika stanja mešanih modova	46
5.10. Oslikavanje udvajanja perioda pomoću 1D mapa	49
5.11. Prelaz između haosa udvojenih perioda i haosa mešanih modova kroz nestrukturani haos	52
6. ZAKLJUČAK	65
7. LITERATURA	66
PRILOZI	

CILJ RADA

Cilj disertacije je razvijanje novih metoda obrade i korišćenja 1D mapa u analizi vremenskih serija dinamičkih sistema i njihova primena za razlikovanje različitih tipova dinamike u oscilatornoj reakciji Bray-Liebhafsky.

U tu svrhu, definisan je postupak analize vremenskih serija dobijenih iz simulacije nelinearnih dinamičkih sistema i karakterizacije tipa dinamike pomoću nekoliko metoda, pošto je za kompletnu karakterizaciju tipa dinamike potrebna kombinacija većeg broja metoda. Za svaku od njih su definisani uslovi pod kojima će dati pouzdani rezultat. Uspešnost predloženog postupka sa 1D mapama proverena je na oscilatornoj reakciji Bray-Liebhafsky.

1. UVOD

1.1. Stanje dinamičkih sistema

Stanje termodinamičkog sistema definiše se **termodinamičkim parametrima stanja**. Ove veličine se mogu podeliti na: *ekstenzivne i intenzivne*. Ekstenzivne veličine su one čija vrednost zavisi od mase supstancije u sistemu (masa, zapremina, energija itd.) i imaju aditivni karakter, dok intenzivne ne zavise od mase (pritisak, temperatura, viskozitet, gustina, površinski napon, molarna zapremina, hemijski potencijal itd.). Za osnovno definisanje sistema koriste se parametri koji se mogu neposredno meriti, a to su npr: koncentracija (c), pritisak (P), zapremina (V), temperatura (T). Stanje sistema je definisano skupom vrednosti parametara stanja, pa može da se kaže da svakom stanju takvog sistema odgovara jedna tačka u faznom prostoru, odnosno u prostoru parametara stanja.

Termodinamička ravnoteža je stanje sistema u kojem se termodinamičke osobine, odnosno termodinamički parametri stanja ne menjaju.

Promena stanja sistema (iz početnog stanja termodinamičke ravnoteže u krajnje stanje, tj. stanje postignute nove termodinamičke ravnoteže posle odigrane promene) naziva se **termodinamički proces**, pri kojem se menja jedna ili više osobina sistema (c , P , V , T) tako da se promena sistema definiše preko promena određenih termodinamičkih parametara i veličina.

1.2. Reverzibilnost

Termodinamički procesi mogu biti reverzibilni ili ireverzibilni [1]. *Ireverzibilni (nepovratni) procesi* su oni koji se odigravaju samo u jednom smeru sami od sebe (spontano), konačnom brzinom do uspostavljanja ravnoteže. Ovi procesi se ne mogu povratno izvesti istim putem (na isti način). Kao primer ovakvog procesa može da posluži prelazak toplote sa mesta više temperature na mesto niže temperature, sagorevanje i dr. Za *reverzibilne (povratne) procese* karakteristično je da mogu da se odigraju u oba smera (od početnog do krajnjeg stanja, i obrnuto), ali malom brzinom tako da sistem stalno prolazi kroz niz ravnotežnih stanja. Ovakvih procesa u prirodi ima vrlo malo (npr. topljenje leda ili mržnjenje vode). Kao primer može da posluži i izotermno širenje i komprimovanje idealnog gasa.

1.3. Stabilnost

Da bi se utvrdilo da li je određeno stacionarno stanje stabilno ili nestabilno, potrebno je ispitati kako sistem reaguje na veoma male promene, izazvane spoljašnjim (perturbacije) ili unutrašnjim (fluktuacije) poremećajima [2-7]. Ako intenzitet poremećaja opada po prestanku delovanja uticaja koji ga je izazvao i sistem se spontano vraća u polazno stanje, za dato stacionarno stanje kažemo da je lokalno stabilno. Ako intenzitet poremećaja raste i sistem se ne vraća u polazno stanje, iako je delovanje prestalo, za dato stanje kažemo da je nestabilno. Pored stabilnosti, važno je utvrditi i na koji način posmatrani sistem izlazi ili se vraća u početno stanje. Promena dinamike sistema prilikom prelaska iz jednog stanja u drugo zove se bifurkacija, a tačka u kojoj se dinamika sistema menja zove se bifurkaciona tačka. [8]

Pošto bifurkacija označava prelaz iz jednog u drugo dinamičko stanje, ispitivanje pojave i tipa bifurkacionih tačaka je značajno za analizu dinamike sistema.

1.4. Zatvoreni i otvoreni sistemi

Za razliku od zatvorenog reaktora, u kojem su sva neravnotežna stanja tranzijentna u otvorenom reaktoru se sistem može održavati neograničeno dugo u bilo

kom neravnotežnom stacionarnom stanju, pa je uobičajeno da se ispitivanja oscilatornih reakcija rade u otvorenom reaktoru i to baš korišćenjem protoka kao kontrolnog parametra [1].

Bilo koji posmatrani sistem u odnosu na svoju okolinu može biti izolovan od okoline tako da s njom ne razmenjuje ni masu ni energiju, zatvoren, kad se razmenjuje samo energija ili otvoren kad se razmenjuju i masa i energija.

U zatvorenom reaktoru, sa okolinom se razmenjuje samo energija, što se obično koristi da bi se održavala stalna temperatura sistema. Hemijske reakcije se u zatvorenom reaktoru odvijaju sve dok se ne postigne minimum ukupne energije sistema. U otvorenom reaktoru postoji protok mase i energije kroz sistem. U zatvorenom, dobromešajućem (mešanjem se postiže homogeni sastav reakcione smeše u svim delovima reakcionog suda), reaktoru koji je u termalnoj ravnoteži sa okolinom, svi reaktanti se uvode istovremeno u već pripremljeni reakcioni sud i to vreme uzima se za t_0 (početak procesa). Reakcija se dalje odvija na konstantnoj temperaturi sve dok se sistem ne ustali u stanju termodinamičke ravnoteže. Za razliku od zatvorenog, u otvorenom reaktoru postoji stalni protok mase kroz reaktor. Procesi unutar reaktora sada zavise ne samo od hemijskih reakcija koje se dešavaju, već i od brzine protoka mase, odnosno od vremena koje supstance provode u reaktoru. Brzina ulaza sistema u stacionarno stanje zavisi od brzine proticanja supstance ili reakcione smeše i od zapremine reakcionog suda.

U otvorenom reaktoru se mogu da se ostvaruju i održavaju različita dinamička stanja, od kojih su neka stabilna a druga nestabilna[9-13].

1.5. Oscilatorne reakcije

Dinamička stanja složenih nelinearnih sistema mogu da budu veoma različita: od stabilnih neravnotežnih stacionarnih stanja, preko oscilatornih do haotičnih. Kako su ispitivanja dinamičkih stanja značajna za predviđanje ovih, a i drugih samoorganizacionih pojava u svim naukama, razvijena je nova interdisciplinarna nauka koja ih izučava, pod nazivom nelinearna dinamika. Iako su metode izučavanja dinamičkih stanja nelinearnih sistema krajnje opšti, ovde će se posebno posvetiti pažnja reakcionim sistemima, pod kojim podrazumevamo složene procese u hemiji, fizičkoj

hemiji i biohemiji. Svi dobijeni rezultati, imaju opštu primenu za ispitivanje i predviđanje dinamičkih stanja ne samo u ovim sistemima (katalizi, analitičkoj hemiji, elektrohemiji, biološkim sistemima itd), već i u društvenim pojavama.

Oscilatorne hemijske reakcije spadaju u složene nelinearne dinamičke sisteme u kojima se koncentracije reaktanata i produkata, kaskadno menjaju, pri oscilatornoj promeni koncentracije intermedijera. Ovi nelinearni oscilatorni reakcioni sistemi koji nastaju u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže, doskora su uglavnom ispitivani sa fizičko-hemijskog stanovišta, da bi se objasnio njihov složeni mehanizam. Međutim, danas, oscilatorni sistemi predstavljaju predmet interesovanja ne samo velikog broja istraživača iz oblasti fizičke hemije, već i istraživača koji se bave nelinearnim fenomenima u drugim oblastima.

Proučavanjem mehanizma po kojem 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 da nastanu u složenim reakcionim sistemima u kojima postoji veliki broj vrsta (reaktanti, produkti, i najmanje dva intermedijera). Hemijski sistemi u kojima nastaju oscilatorne reakcije moraju da sadrže i povratnu spregu, tj. neki intermedijer ili produkt mora biti sposoban da utiče na brzinu svog nastajanja ili nestajanja.

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

Oscilatorne reakcije spadaju u grupu nelinearnih reakcionih sistema, kojima pripadaju skoro sve hemijske reakcije, jer je brzina hemijske reakcije gotovo uvek nelinearna funkcija parametara stanja, npr. koncentracije konstituenata ili temperature. Ovi nelinearni sistemi se sastoje od velikog broja konstituenata čija se dinamička stanja matematički opisuju nelinearnim relacijama, a ispoljavaju linearnost samo u okolini ravnotežnog stanja.

Oscilatorne reakcije mogu da se odvijaju u različitim dinamičkim stanjima, od jednostavnih periodičnih harmonijskih ili relaksacionih oscilacija, preko amortizovanih oscilacija i složenih periodičnih oscilacija mešanih modova, pa sve do neperiodičnih haotičnih oscilacija.[14-23]

1.6. Deterministički kaos

Izraz kaos potiče od grčke reči $\chi\alpha\omicron\varsigma$ i označava neuređeno (aperiodično) ponašanje nekog sistema. Pod pojmom aperiodično ponašanje označavamo da se stanje sistema nikada ne ponavlja.

Teorija haosa opisuje ponašanje određenih dinamičkih sistema čije stanje evoluiraju tokom vremena, koji se odlikuju dinamikom vrlo osetljivom na promenjene početne uslove. Kao rezultat ove osetljivosti koja se ogleda u eksponencijalnom rastu perturbacija, ponašanje haotičnih sistema je naizgled slučajno. Ovo se događa i ako su ti sistemi deterministički, što znači da je njihova dinamika određena početnim uslovima, bez uticaja slučajnih faktora. Ovo ponašanje poznato je kao deterministički kaos, ili prosto kaos.

Osnovna karakteristika svih haotičnih sistema je da su nelinearni. Linearni sistemi nikada ne prelaze u kaos. Druga njihova bitna karakteristika je da ove sisteme karakteriše i izuzetna osetljivost na početne uslove. Za razliku od periodičnih sistema koji se u faznom sistemu posle prolaska kroz tranzijentna stanja kreću po zatvorenoj liniji, graničnom krugu, kretanje haotičnih sistema u faznom prostoru opisuje otvorena linija u ograničenom delu prostora koja se nigde ne preseca. Ove putanje u stvari predstavljaju skup stabilnih neravnotežnih stacionarnih stanja svojstvenih posmatranom nelinearnom sistemu, a prostiru se u faznom prostoru oko nestabilnog neravnotežnog stacionarnog stanja[6,10]

1.7. Bray-Liebhaafsky reakcija

Najpoznatije oscilatorne reakcije koje mogu da se odigraju u uslovima zatvorenog i otvorenog reaktora su iz klase oksihalogenidnih reakcionih sistema, i to su

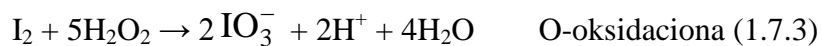
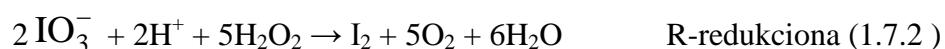
Bray-Liebhafsky [4-5], Belousov-Zhabotinsky [34,35] i Briggs-Rauscher oscilatorne reakcije [36].

U ovoj doktorskoj disertaciji su proučavana dinamička stanja složene Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije koja se odigrava u otvorenom reaktoru, a dobijena na osnovi njenog modela, pri čemu je kontrolni parametar protok komponenti kroz reakcioni sud.

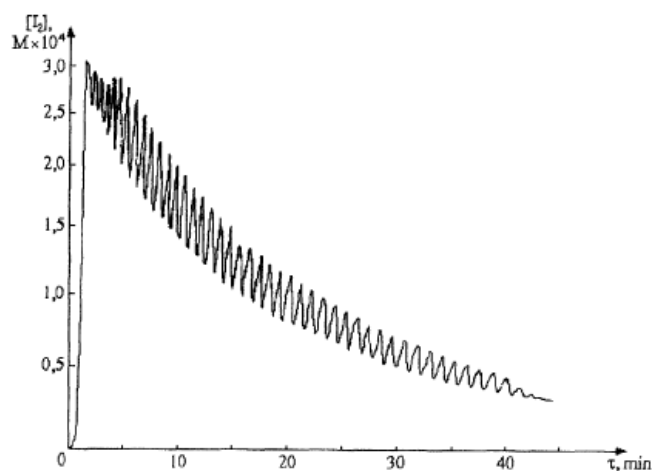
Bray-Liebhafsky (BL) je najstarija poznata homogena oscilatorna reakcija. Pod tim imenom se podrazumeva razlaganje vodonik peroksida na vodu i kiseonik u prisustvu jodatnih jona u kiseloj sredini.



Sama reakcija, iako deluje jednostavno, odvija se preko niza intermedijera, a najjednostavnije može da se prikaže kao zbir dve konsektivne reakcije i to:



Evolucija BL sistema se obično prati kao evolucija koncentracija vodonik peroksida, joda, jodida i kiseonika pri određenim eksperimentalnim uslovima. BL reakcija može da se izvede u otvorenom (protočnom) ili zatvorenom reaktoru.

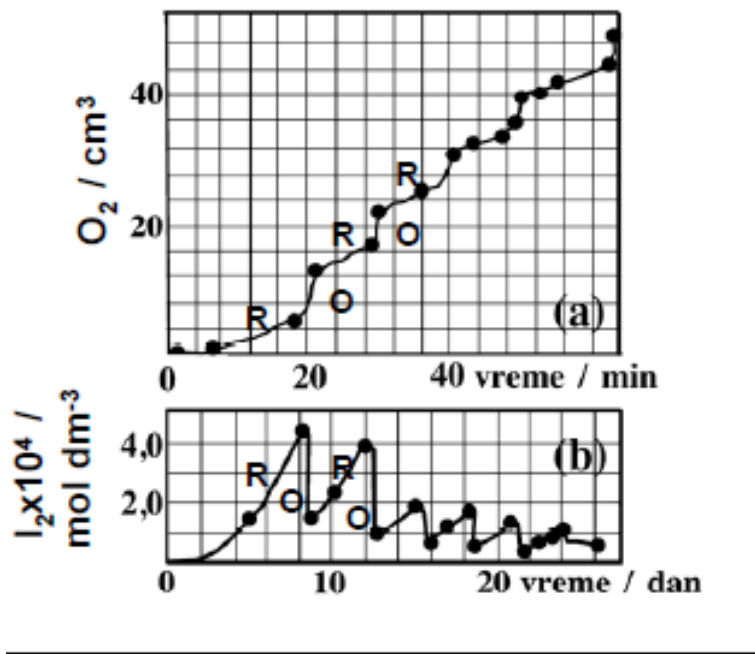


Slika 1.7.1 Evolucija koncentracije joda u zatvorenom sistemu [4]

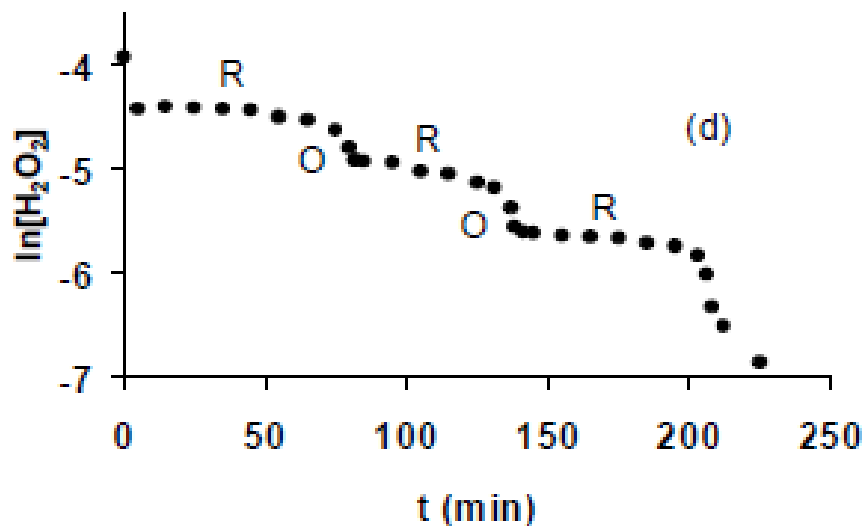
BL je praktično slučaj hemijske reakcije u kojoj se raskida hemijska veza (peroksidna) i te reakcije su obično prvog reda u odnosu na glavnu komponentu, odnosno onu koja se razlaže. Zato je i očekivano da se koncentracija vodonik peroksida u zatvorenom reaktoru menja s vremenom kao monotona opadajuća funkcija.

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_d [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1.7.4)$$

Eksperimenti, suprotno tim očekivanjima pokazuju u zatvorenom reaktoru kaskadno razlaganje vodonik peroksida (Slika 1.7.2) i (Slika 1.7.3.) oslobađanje kiseonika, praktično kroz smenu dominacije R i O reakcija (redukcionih i oksidacionih). Bray-Liebhafsky reakcija se odvija preko niza intermedijera kao što su I_2 , Γ , HIO , HIO_2 i I_2O .



Slika 1.7.2 Na gornjoj slici (a) je dato kaskadno oslobađanje kiseonika, a na donjoj slici (b) je periodična promena koncentracije joda [4]



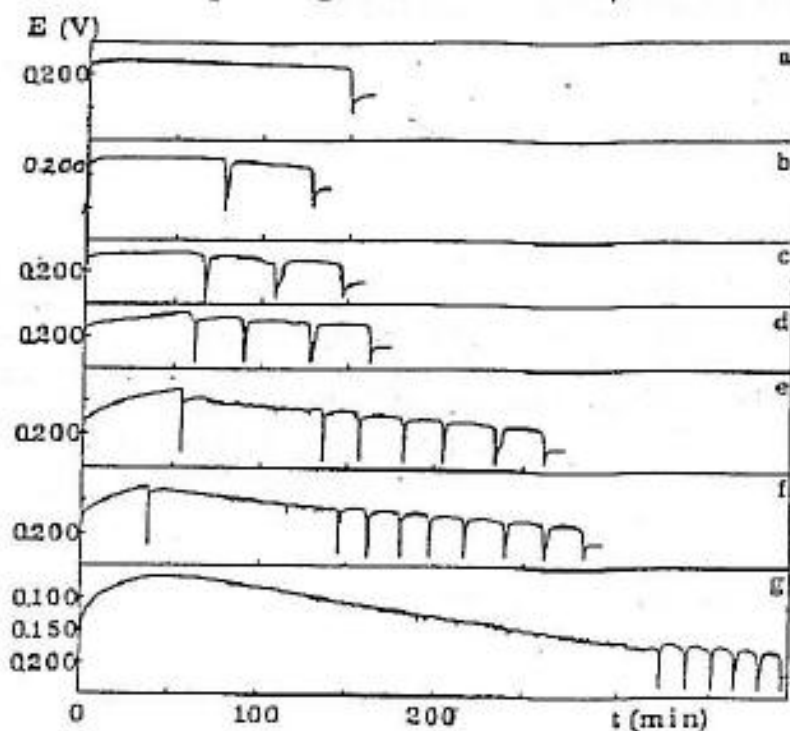
Slika 1.7.3 Kaskadno razlaganje vodonik-peroksida [41]

Zbog ovog tipa razlaganja praćenog oscilatornom evolucijom intermedijera, reakcije ovog tipa su nazvane oscilatornim.

Pojava monotonog ili oscilatornog režima određena je vrednostima skupa kontrolnih parametara: početne koncentracije reaktanata, temperature, brzine protoka (ako se radi u protočnom reaktoru) itd.

1.7.1. Uticaj koncentracija konstituenata

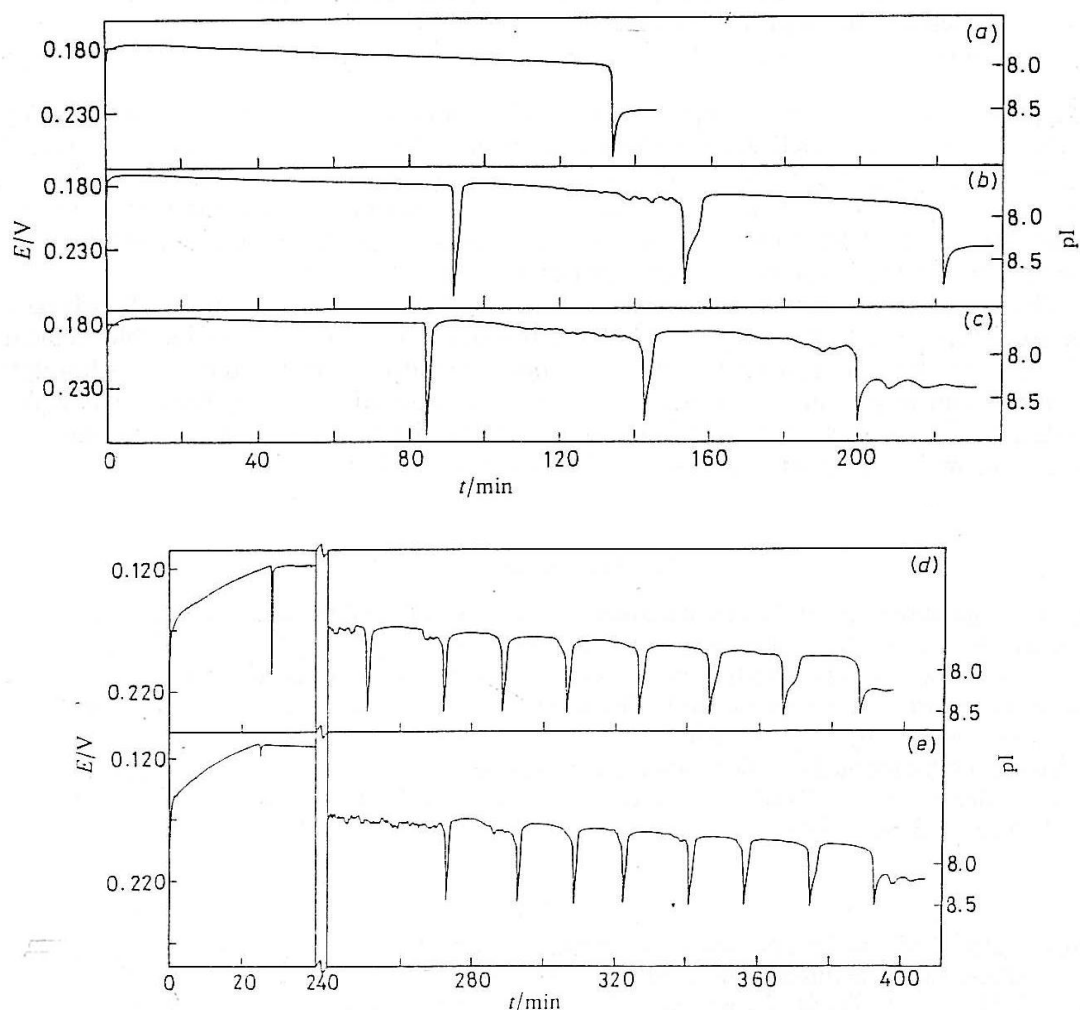
Uticaj vodonik peroksida: ponašanje Bray-Liebhafsky reakcije u zavisnosti od polazne koncentracije vodonik peroksida je dosta kompleksno [40-43]. Tako za relativno niske koncentracije vodonik peroksida u zatvorenom reaktoru javljaju se jodidni oscilogrami sa jednim predoscilatornim i jednim oscilatornim periodom. (Slika 1.7.1.1.)



Slika 1.7.1.1 Uticaj koncentracije vodik-peroksida na ponašanje Bray-Liebhafsky reakcije, a) 1.36×10^{-3} , b) 3.3×10^{-3} , c) 3.6×10^{-3} , d) 4.98×10^{-3} , e) 1.98×10^{-2} , f) 2.99×10^{-2} , g) 3.28×10^{-1} mol/dm³ [39]

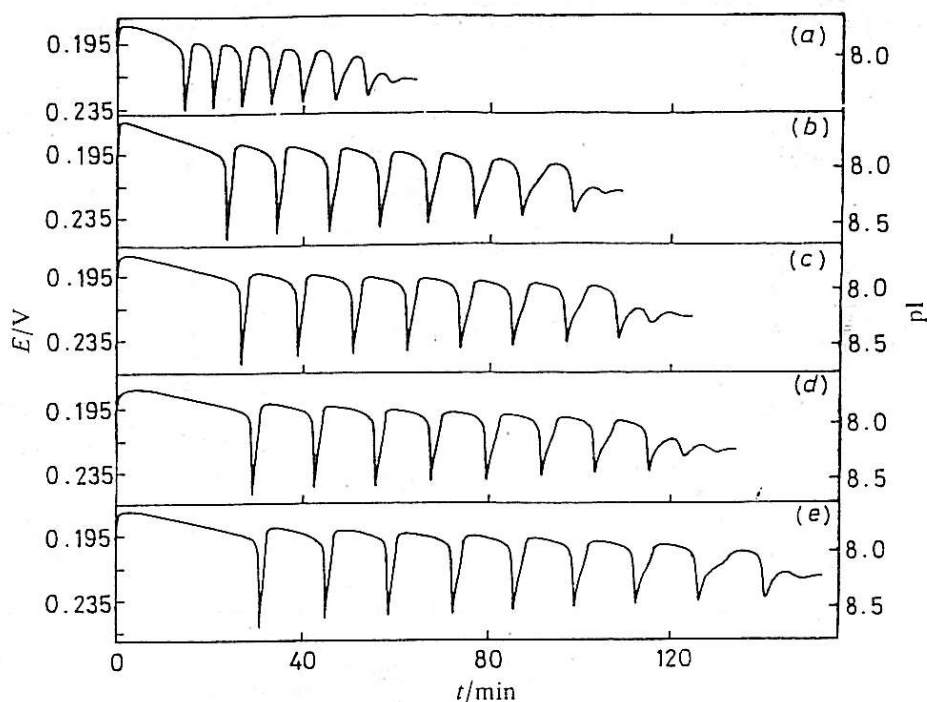
Pri visokim koncentracijama vodonik peroksida, takođe u zatvorenom reaktoru, dobijaju se jodidni oscilogrami sa dva predoscilatorna i jednim ili dva oscilatorna perioda. (Slika 1.7.1.2)

Kvalitativne razlike u evolucijama ukazuju na promene brzina odgovarajućih reakcionih puteva i njihovih delimičnih uticaja na celokupno razlaganje vodonik peroksida.



Slika 1.7.1.2 Uticaj koncentracije vodonik peroksida na predoscilatorni period pri $(\text{KIO}_3)_0 7.35 \times 10^{-3}$ i $(\text{H}_2\text{SO}_4)_0 3.06 \times 10^{-2}$ mol/dm³, promena koncentracije H_2O_2 (mol/dm³), a) 2.06×10^{-3} , b) 4.92×10^{-3} , c) $6,31 \times 10^{-3}$, d) 1.23×10^{-1} i e) 1.88×10^{-1} [39,40]

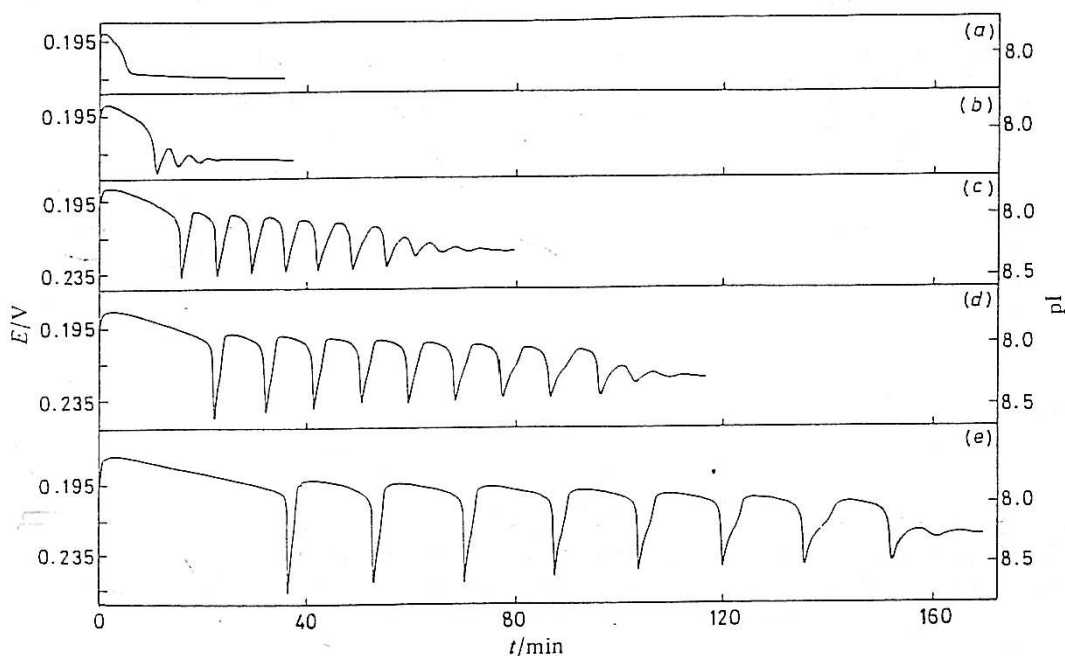
Uticaj jodata: koncentracija kalijum jodata je jedan od ključnih parametara koji utiču na mehanizam BL reakcije. On u toku redukcione reakcije stvara jod. U isto vreme, poznato je i da jodat katalizuje reakciju oksidacije joda vodonik peroksidom. Povećanje koncentracije jodata skraćuje srednji period oscilovanja, ali se broj i oblici oscilacija bitno ne menjaju (Slika 1.7.1.3).



Slika 1.7.1.3 Uticaj koncentracija jodata na period oscilovanja BL reakcije pri $(\text{H}_2\text{O}_2)_0$ 6.31×10^{-3} i $(\text{H}_2\text{SO}_4)_0$ 4.9×10^{-2} mol/dm³, promena koncentracije KIO_3 (mol/dm³), a) 1.41×10^{-1} , b) 1.10×10^{-1} , c) 8.70×10^{-2} , d) 7.35×10^{-2} i e) 7.33×10^{-2} [39,40]

Uticaj kiselosti: u rastvoru se oscilatorna reakcija može odvijati samo u određenom opsegu kiselosti. 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. Anića [40,41] sistematski je izučavano odvijanje reakcije u zatvorenom reaktoru pri različitim kiselostima rastvora i definisane su tri oblasti kiselosti: (a) $2,45 \times 10^{-2} < [\text{H}_2\text{SO}_4] < 3,20 \times 10^{-2}$ (mol \times 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) $3,20 \times 10^{-2} < [\text{H}_2\text{SO}_4] < 5,00 \times 10^{-2}$ (mol \times dm⁻³) - sistem ima jedan predoscilatorni period pri svim koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$; (c) $0,05 \times 10^{-2} < [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (mol \times dm⁻³) - sistem ima jedan predoscilatorni period pri nižim

koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, i dva predoscilatorna perioda pri višim koncentracijama $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. (Slika 1.7.1.4)

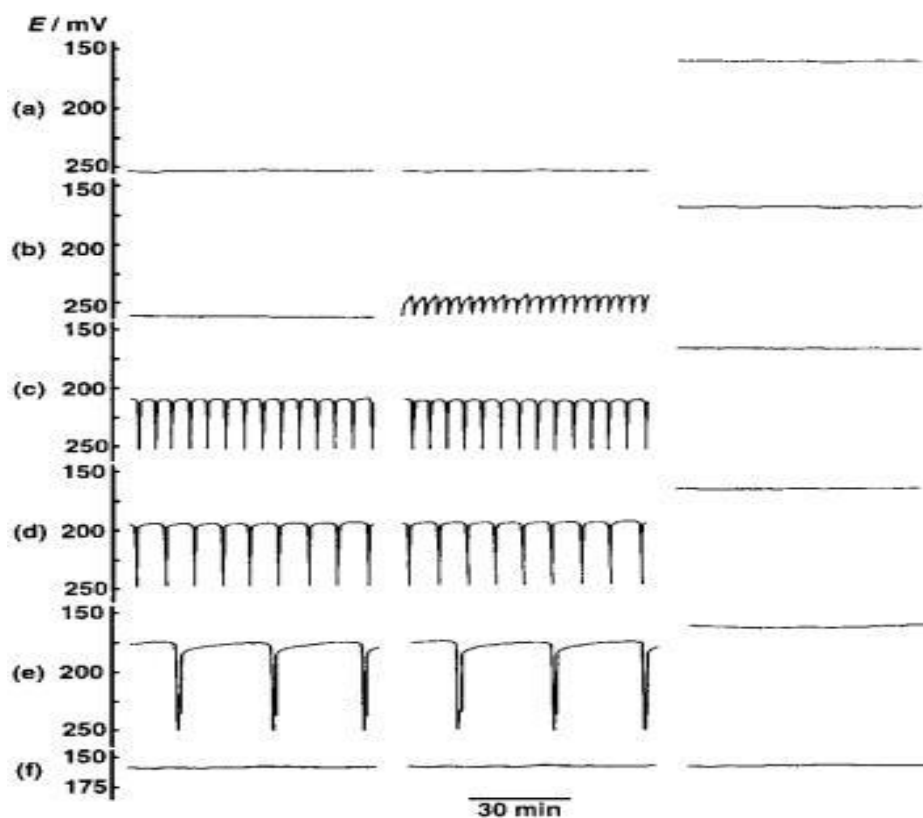


Slika 1.7.1.4 Uticaj kiselosti na dinamiku BL reakcije pri $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 6.31 \times 10^{-3}$ i $(\text{KIO}_3)_0 7.33 \times 10^{-2}$ mol/dm³, promena koncentracije H_2SO_4 (mol/dm³), (a) 9.8×10^{-2} , (b) 7.35×10^{-2} , (c) 6.13×10^{-2} , (d) 5.51×10^{-2} i (e) 4.9×10^{-2} [40].

Oscilacije u oblasti niskih kiselosti su izrazito asimetrične, a oscilogrami se završavaju karakterističnom nepotpunom oscilacijom. U oblasti visokih kiselosti oscilacije su simetričnije i oscilogrami se završavaju povorkom amortizovanih oscilacija.

Uticaj protoka-U otvorenom dobromešajućem termostatiranom reaktoru BL reakcija počinje na isti način kao i u zatvorenom reaktoru, ali se tokom eksperimenta održavaju stalne vrednosti početnih koncentracija vodonik peroksida, jodata i kiseline. U praksi se to postiže uvođenjem rastvora odgovarajućih koncentracija i stalnim isticanjem reakcione smeše, tako da se tokom eksperimenta ne menja reakciona zapremina. Pri pomenutim uslovima, odgovarajućom brzinom protoka postiže se željeno neravnotežno stacionarno stanje. (Slika 1.7.1.5).

Pored promene brzine protoka, kontrolni parametar za analizu različitih dinamičkih stanja može biti i početna koncentracija reaktanata u protoku ali i temperatura [42-48].



Slika 1.7.1.5. Vremenske serije BL reakcija sa različitim vrednostima protoka j_0 od 8.1×10^{-4} do $1.22 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. a) $8.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, b) $1.30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, c) $1.92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, d) $2.43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, e) $8.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, f) $8.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. [48]

2. MODELIRANJE MEHANIZMA I DINAMIČKIH STANJA OSCILATORNIH REAKCIONIH SISTEMA

2. 1. Modeliranje mehanizma

Poznavanje mehanizma je od suštinske važnosti za predviđanje toka procesa u laboratorijskim uslovima, kao i za kontrolu uticaja brojnih faktora na odvijanje i primenu procesa u proizvodnji. Modeliranje procesa obuhvata niz postupaka kojim se utvrđuje mehanizam procesa, a krajnji cilj je predlaganje modela koji može teorijski da predvidi i opiše eksperimentalno dobijene pojave.

Poseban izazov predstavlja modeliranje složenih oscilatornih reakcija koje, u različitim eksperimentalnim uslovima, ispoljavaju bogatstvo dinamičkih struktura i dinamičkih pojava nesvojtvenih klasičnim hemijskim reakcijama koje se odigravaju u uslovima bliskim termodinamičkoj ravnoteži.

Uspešnost modeliranja na osnovu predloženog modela mehanizma hemijske reakcije se procenjuje na osnovu stepena usaglašenosti sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim pri različitim eksperimentalnim uslovima. Modeliranje oscilatornih hemijskih reakcija koje se odigravaju u uslovima udaljenim od termodinamičke ravnoteže je dodatno otežano složenošću ovih reakcija, odnosno činjenicom, da model mehanizma oscilatorne reakcije mora da opiše i brojne dinamičke fenomene karakteristične za nelinearne sisteme: pojavu predoscilatornog perioda, oscilacija, determinističkog haosa, bifurkacija, pobudljivosti oscilatornog sistema i ostale moguće oblike nelinearnosti. Teorijski je pokazano da oscilatorni hemijski procesi u kojima nastaju oscilacije sadrže povratnu spregu, kojom neki intermedijer ili produkt složene hemijske reakcije utiče na brzinu svog nastajanja (pozitivna) ili nestajanja (negativna). Samim tim i za modeliranje složenih oscilatornih procesa od suštinskog značaja je prisustvo neke od povratnih sprega i njihova matematička formulacija, jer su one osnovni izvor oscilacija u modelu, i svi do sada poznati modeli oscilatornih reakcija u zavisnosti od ispitivane oscilatorne hemijske reakcije i uslova u kojima se ove reakcije odigravaju, u reakcionoj šemi sadrže jedan ili više oblika povratne sprege.

2.2. Model BL reakcije

Prvi model BL oscilatorne reakcije koji je dao sam Bray se zasnivao na teoriji da je vodonik peroksid i oksidaciono i redukciono sredstvo. Po teoriji Bray-a vodonik peroksid u kiselom rastvoru jodata, može da redukuje jodat do joda (reakcija (R)), a nastali jod da oksiduje do jodata (reakcija (O)).



Suma ove dve reakcije ((R) i (O)) daje ukupnu reakciju (D). Iako se učinilo da je mehanizam time objašnjen, sam Bray je dodatnim eksperimentima zaključio da se samo oko 1/3 vodonik peroksida razložilo kroz O i R reakciju. Tako je Bray zaključio da su i same reakcije O i R složene reakcije. Dodatna ispitivanja je vršio Liebhafsky, pa je i reakcija nazvana po njima Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija.

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 M(1-8) Danas se smatra da je model koga je predložio Gi Šmic (Guy Schmitz) 1987. godine [38], a koji je kasnije doraden radi boljeg usaglašavanja sa eksperimentalnim rezultatima [53-57], najbliži stvarnom mehanizmu, tabela I, reakcije (R1) - (R8).

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 da ispolji oscilatornu evoluciju ili deterministički haos. Ovaj model, koji u suštini ima 11 reakcija, jer su tri povratne, i 10 vrsta od kojih je 5 internih, pored oscilatorne evolucije hemijskih vrsta veoma dobro opisuje indukzione periode, kao i niz drugih fenomena. Kada se BL reakcija posmatra u otvorenom sistemu, moraju da se dodaju i reakcije za protok mase kroz sistem (R9) - (R15).

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) .

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)

Kinetika homogenih reakcija se opisuje sistemima običnih diferencijalnih jednačina. 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 ili procenjuju upoređenjem eksperimentalnih i numeričkih rezultata.

Numerička simulacija BL reakcije se radi sa setom konstanti brzina iz Tabele 1. Dobro izabrani sistem reakcija i konstanti obezbeđuje dovoljnu preciznost rezultata i samim tim praktično se opisuje fenomenologija u realnom sistemu kao što je BL reakcija [59-81].

2.3. Modeliranje dinamičkih stanja oscilatornih reakcionih sistema

U ovoj doktorskoj disertaciji se ispituju dinamička stanja oscilatorne BL reakcije dobijena simulacijom procesa u otvorenom-protočnom reaktoru, a na osnovu modela BL reakcije (R1)-(R8). Model BL reakcije u haotičnom regionu protoka postaje veoma osetljiv na promene kontrolnog parametra (kao i u eksperimentima) i složena dinamička stanja se pojavljuju u vrlo uskim regionima brzine protoka (j_0). U značajno širem oscilatornom regionu, za niske vrednosti j_0 primećene su samo relaksacione oscilacije velikih amplituda. Između kompleksnih dinamičkih stanja i bifurkacija do ustaljenog stanja na visokim j_0 , postoji i region j_0 vrednosti gde su nađene samo oscilacije malih amplituda. Oscilacije mešanih modova sastoje se od dve vrste jednostavnih oscilacija (relaksacione oscilacije velikih amplituda i oscilacije malih amplituda praktično sinusoidalne) koje se prepliću. Dinamička stanja mešanih modova pojavljuju se u zavisnosti od brzine protoka od X^1 do 1^Y (X i Y označavaju broj oscilacija velikih i malih amplituda u jednoj sekvenci). Pored opisanog, pojavljuju se i mnogo složenija dinamička stanja, kao što su oscilacije mešanih modova, udvajanje perioda i deterministički haos.

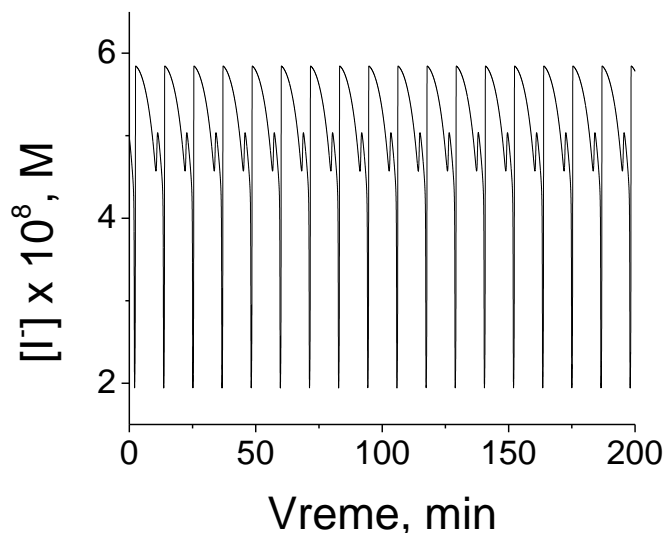
3. METODE ISPITIVANJA DINAMIKE SLOŽENIH REAKCIONIH SISTEMA

Dinamika složenih reakcionih sistema može da se ispituje na više načina. Ovde će se opisati postupci koji se najčešće primenjuju: analiza vremenskih serija, analiza atraktora, bifurkaciona analiza, Poenkareovi preseki i jednodimenzione povratne mape.

3.1. Analiza vremenskih serija

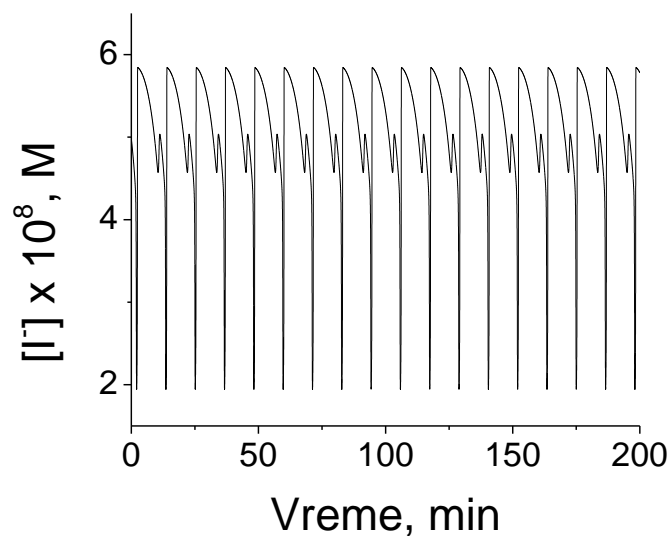
Polazni način u analizi dinamičkog sistema je analiza vremenske serije. Vremenska serija je niz vrednosti posmatrane veličine (npr. koncentracija nekog intermedijera, ili potencijal merne elektrode) registrovanih u pravilnim vremenskim intervalima. Ona daje početnu informaciju o tipu dinamike i ponekad se već na osnovu nje može jasno da razlikuje uređeno stanje od stanja haosa.

Na slikama 3.1.1-3.1.3. su prikazane vremenske serije koncentracije Γ dobijene pri numeričkim simulacijama BL reakcije za različite vrednosti protoka kao kontrolnog parametra.

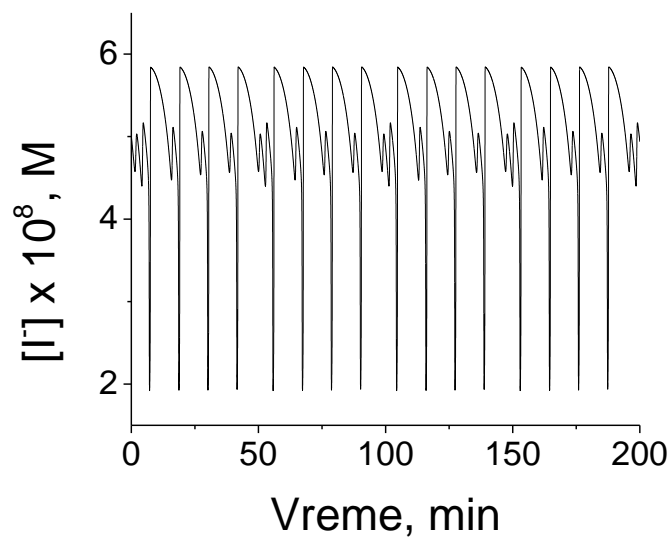


Slika 3.1.1. Vremenska serija koncentracija Γ ($\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$) dobijena iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4.882495 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Dinamičko stanje je periodično, sa oznakom dinamike 1^1



Slika 3.1.2 Vremenska serija koncentracija Γ ($\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$) dobijena iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4.88470 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.
Dinamičko stanje je haotično.



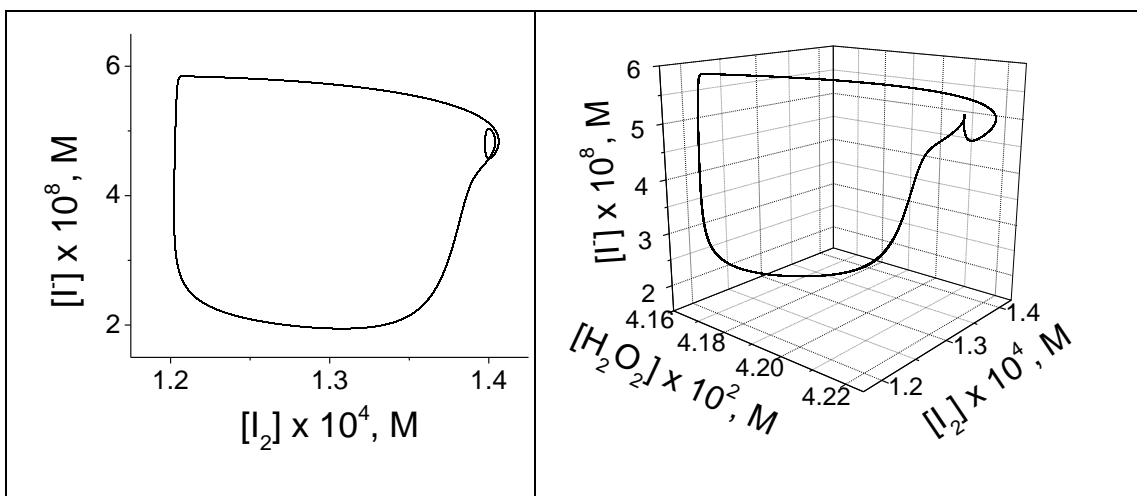
Slika 3.1.3 Vremenska serija koncentracija Γ ($\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$) dobijena iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 0.004885 \text{ min}^{-1}$.
Dinamičko stanje je periodično sa oznakom dinamike $(1^1)_3(1^2)$.

3.2. Analiza atraktora

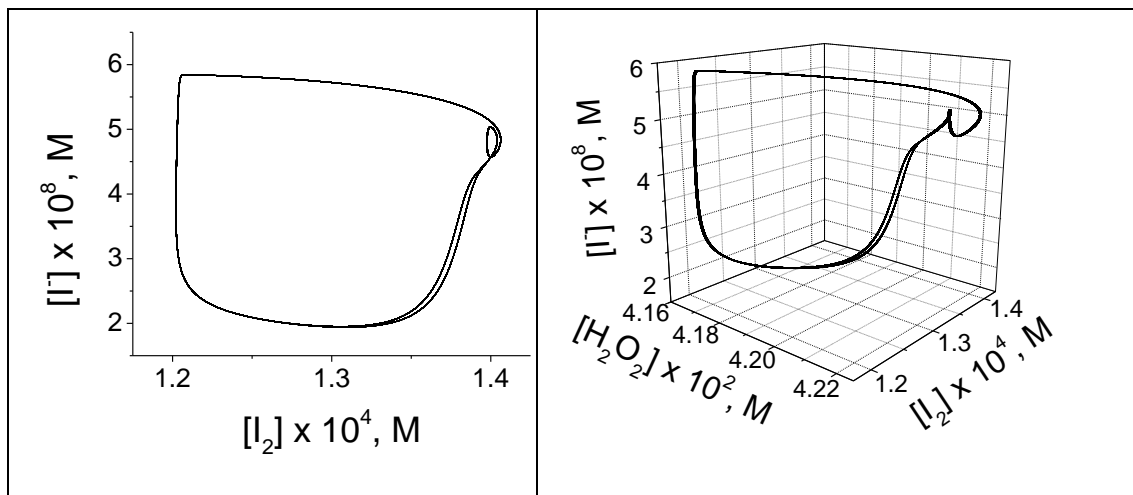
Kako se iz analize pojedinačnih vremenskih serija ne mogu da razlikuju bliska dinamička stanja, potrebna je analiza dinamičkih stanja u faznom prostoru. Kako je prostor stanja BL sistema 6-dimenzionalni, trajektorije se mogu prikazati projekcijom 6-dimenzionalnog faznog prostora na 2-dimenzionalni ili 3-dimenzionalni pod prostor.

Atraktor je skup tačaka u faznom prostoru na kojima se nagomilavaju trajektorije dinamičkog sistema. Geometrijska struktura atraktora može biti vrlo jednostavna. Stabilno neravnotežno stacionarno stanje se u faznom prostoru predstavlja tačkom. Ta tačka je njegov atraktor. 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. S druge strane, geometrijska struktura atraktora može da bude i veoma složena, što je karakteristika dinamičkih sistema u kojima se pojavljuje deterministički kaos. Atraktor haosa je beskonačna otvorena putanja u faznom prostoru koja se nigde ne seče a naziva se i „čudni atraktor“ (na engleskom „strange attractor“)

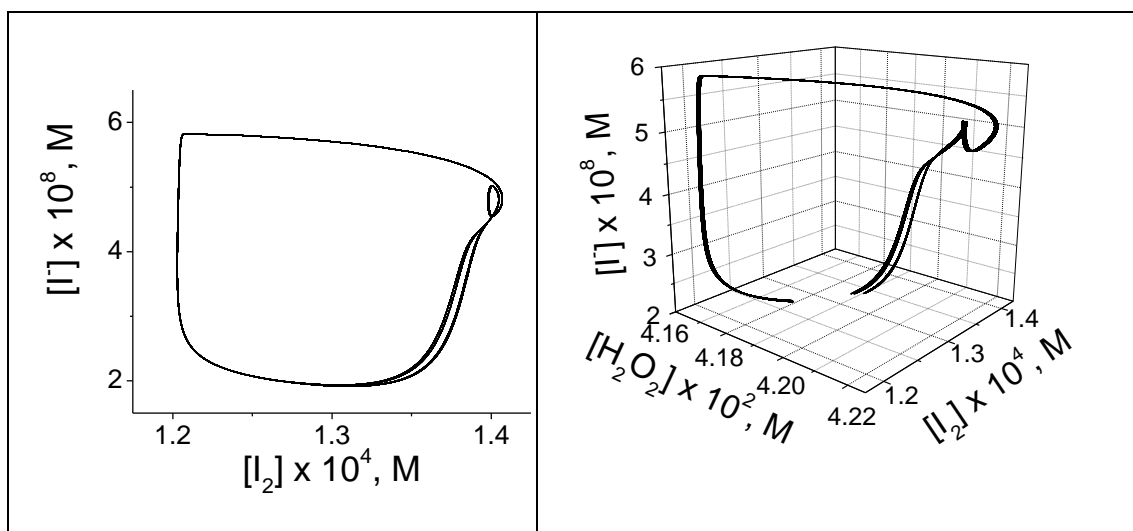
Atraktor je veoma pogodan za kvalitativnu analizu dinamičkog sistema, pošto se iz njega direktno može da uoči pojava udvajanja perioda, kao i pojava haosa. To može da se vidi iz primera na slikama 3.2.1-3.2.4



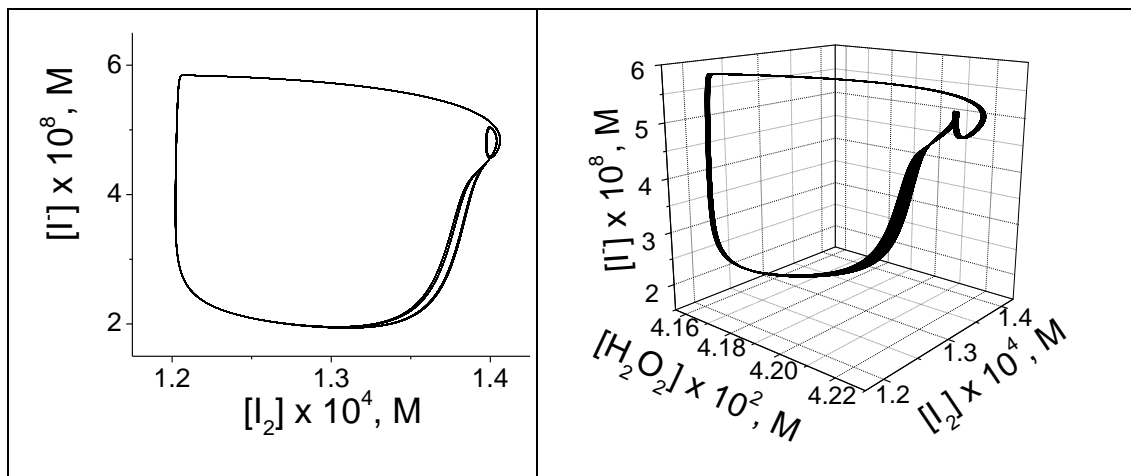
Slika 3.2.1. 2D i 3D atraktori dobijeni iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4,8823 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika 1^1



Slika 3.2.2. 2D i 3D atraktori dobijeni iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4,8828 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika $(1^1)_2$.



Slika 3.2.3. 2D i 3D atraktori dobijeni iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4,8831 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika $(1^1)_4$.



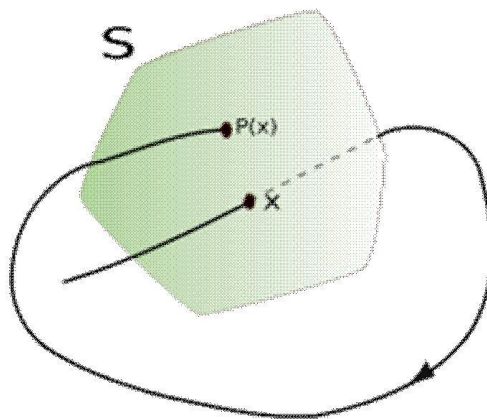
Slika 3.2.4. 2D i 3D atraktori dobijeni iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4,88326 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika $(I^1)_n$

Kao što je već rečeno, neka dinamička stanja se prepoznaju iz vremenskih krivih a neka ne. Takođe, ni atraktori projektovani u dve ili tri dimenzije nisu uvek dovoljno pregledni da bi se utvrdila prava priroda dinamičkog stanja. Zato je potrebno uvesti dodatni način opisivanja dinamike sistema i zato su nam potrebne povratne mape, koje sadrže bitne informacije o topologiji atraktora ali u pojednostavljenoj dvodimenzionalnoj formi.

3.3. Poinkare-ov presek

Kvalitativni pokazatelj pojave haotične dinamike u sistemu je Poenkareov presek. Uveo ga je 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 hiperpovrši koja ne mora biti ravan; važno je da je transversalna 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 3.3.1 Poinkareov presek (ravan S) jednodimenzione trajektorije u trodimenzionom faznom prostoru koja opisuje evoluciju sistema.

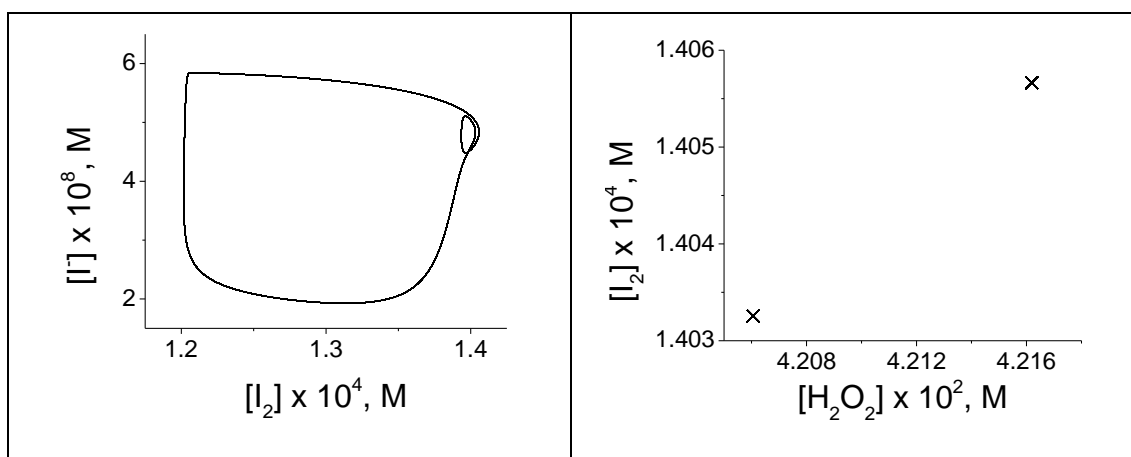
Formiranjem Poenkareove mape na osnovi skupa tačaka u preseku, diskretizuje se operator dinamike i za jedan se smanjuje dimanzionalnost prostora. Preslikavanje koje vodi duž trajektorije od jedne tačke preseka do druge zove se Poenkareovo preslikavanje. Ono zamenjuje vremenski kontinuiranu evoluciju diskretnim preslikavanjem.

Pogodnost Poenkareovog preseka ogleda se u tome što se iz njegovog izgleda u dvodimenzionalnoj ravni može da odredi karakter kretanja koje ga stvara u višedimenzionalnom faznom prostoru. Svi preseki su u ograničenom delu ravni Poenkareovog preseka. Bez obzira na tip dinamike, trajektorija između dva uzastopna prolaska kroz, na odgovarajući način izabranu, površ pravi jedan ciklus. Dakle, u tom slučaju granični krug periodičnog kretanja stvara u Poenkareovom preseku samo jednu tačku, dok pojava udvajanja perioda stvara dve tačke. Kvaziperiodično kretanje sa dve nesamerljive frekvencije na torusu ostavlja otisak kruga. Kod haotičnog kretanja, figure koje mogu da se razaznaju u preseku imaju složenu, fraktalnu strukturu, zato što se haotična trajektorija nikada ne vraća u istu tačku.

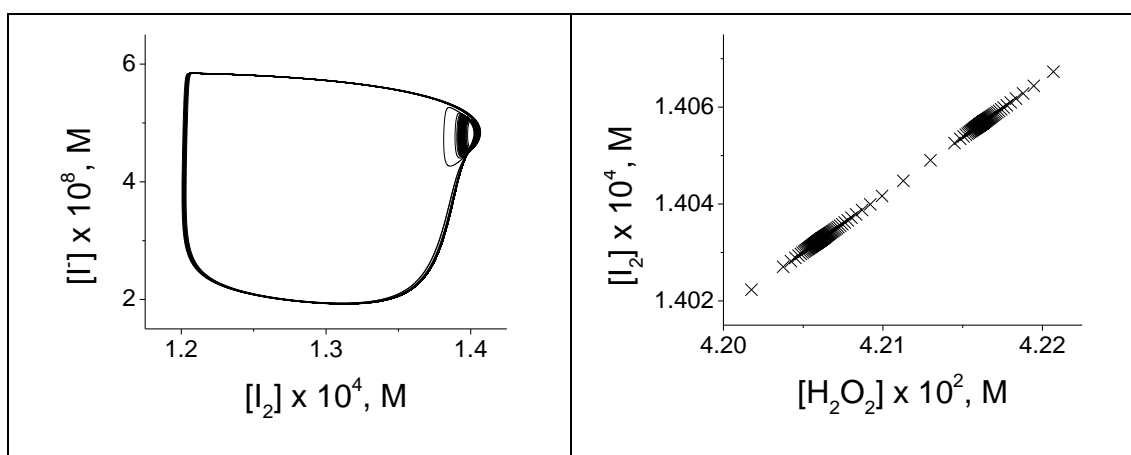
Praktično, periodični sistemi imaju diskretan mali broj tačaka u Poenkareovom preseku, a haotični i kvaziperiodični sistemi imaju “neograničeni broj” tačaka u Poenkareovom preseku.

U slučaju BL reakcije koju posmatramo u otvorenom reaktoru kad je dinamika sistema definisana preko šest dinamičkih promenljivih, Poincareov presek može biti formiran na različite načine. U ovoj disertaciji posmatra se zavisnost I_2 od vodonik peroksida pri određenoj koncentraciji I .

Na slikama 3.3.2. i 3.3.3. je prikazano kako različita dinamička stanja daju različite Poenkareove preseke.



Slika 3.3.2 Poincareov presek periodičnog sistema dobijen iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4.87006 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika 1^1 .

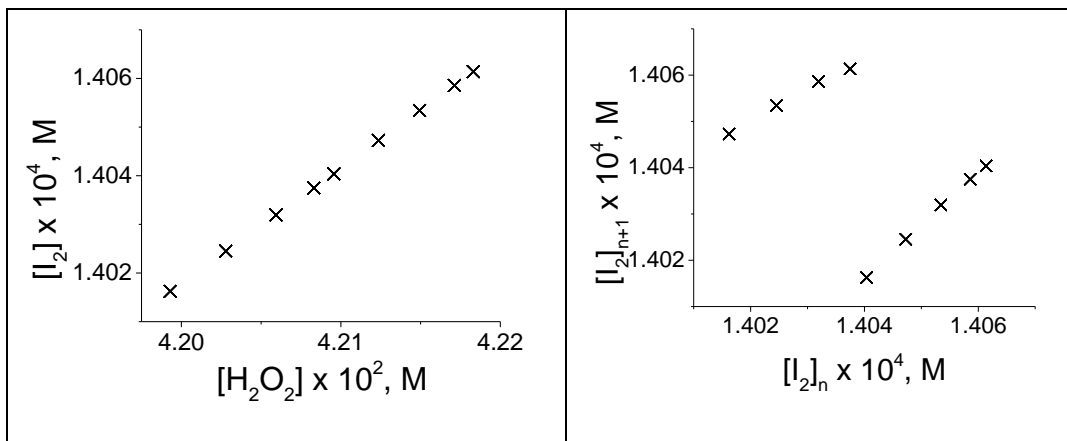


Slika 3.3.3. Poincareov presek haotičnog sistema dobijen iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4.87003 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, haos mešanog moda.

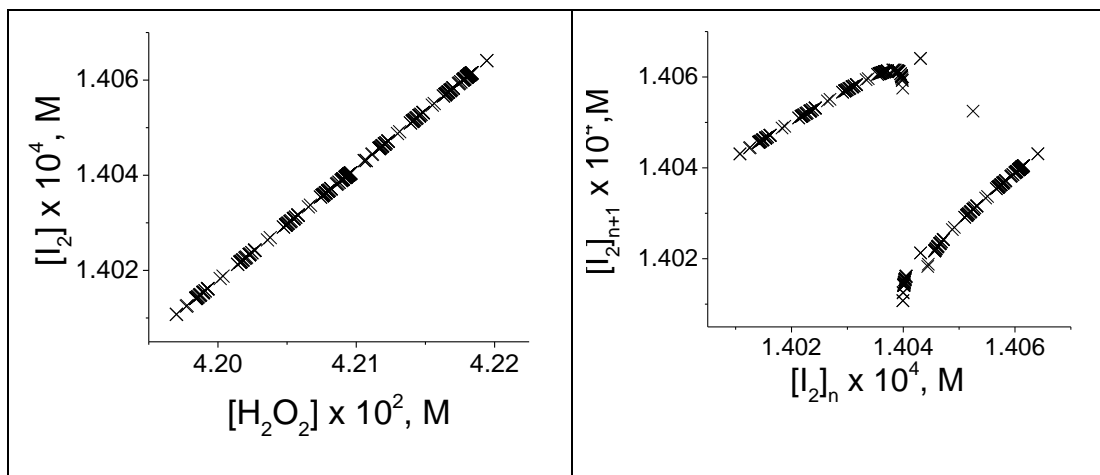
3.4. JEDNODIMENZIONALNE POVRATNE MAPE–1D MAPE

Uobičajeno je da se dinamička struktura Poenkareovog preseka prikazuje preko topološki ekvivalentnih 1D iteracionih (povratnih) mapa. Iteraciona mapa znači funkcionalnu zavisnost $(n+1)$ -e vrednosti od n -te vrednosti nekog parametra, u ovom radu koncentracije joda u tačkama Poenkareovog preseka poređanim po njihovom prirodnom vremenskom redosledu.

Osnovna prednost 1D mapa je što se pomoću njih lako može da se zaključi pri kojem protoku se javlja periodika a pri kojem kaos jer je značajna razlika u broju tačaka u mapi i u njihovoj organizaciji. Ove mape mogu da opišu različite scenarije pojave periodičnih i haotičnih oscilacija u nelinearnim sistemima. Na primer, logistička mapa lako objašnjava udvajanje perioda, kružna mapa objašnjava kvaziperiodično kretanje i promenu faze na torusu prema Farey sekvenci, Z mape lako objašnjavaju oscilacije mešanog moda. Numerička analiza nelinearnih sistema se široko koristi za konstrukciju 1D mapa. S druge strane, kvalitativno ponašanje 1D mapa je veoma korisno za objašnjavanje, čak i predviđanje različitih bifurkacija.



Slika 3.4.1 Poinkare presek i 1D mapa dobijen iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4.885 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pri $\Gamma = 4.8 \times 10^{-8} M$, periodične oscilacije, složena periodika, ali konačan broj tačaka, dinamika $(1^1)_3 1^2$.



Slika 3.4.2 Poinkare presek i 1D mapa dobijen iz numeričke simulacije na osnovu modela (R1)-(R8) pri vrednosti protoka $j_0 = 4.88470 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pri $\Gamma = 4.8 \times 10^{-8} \text{ M}$, haotične oscilacije, beskonačan broj tačaka.

3.5. Fiksna tačka

Postoje dva glavna tipa jednačina kojima se opisuju dinamički sistemi: diferencijalne jednačine i diferencne jednačine (iterativna preslikavanja). Diferencijalne jednačine opisuju ponašanje sistema u uslovima kada se vreme (t) posmatra kao neprekidno nezavisna promenljiva, dok je kod iterativnih preslikavanja vreme (t) diskretna nezavisna promenljiva.

Za sistem opisan sistemom diferencijalnih jednačina prvog reda, tačka u faznom prostoru za koju su svi vremenski izvodi prostornih promenljivih nule, kaže se da je fiksna tačka sistema. U pojedinoj literaturi nalaze se i nazivi ravnotezna tačka, kritična tačka ili singularna tačka.

U još opštijem slučaju, fiksna tačka je bilo koja vrednost promenljive koja se datim preslikavanjem preslikava sama u sebe.

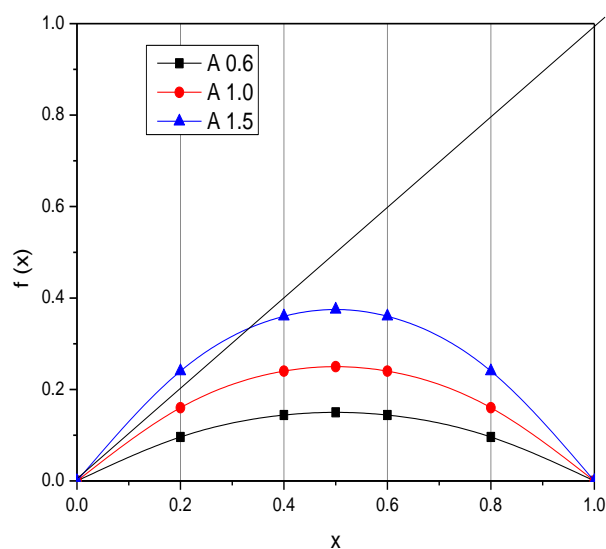
Pojam fiksne tačke možemo objasniti ispitivanjem funkcije

$$y = ax(1 - x) = f(x)$$

u intervalu vrednosti x od 0 do 1 i tri vrednosti kontrolnog parametra a (0.6, 1 i 1.5)

Tabela 3.5.1. Vrednosti funkcije $y = ax(1-x) = f(x)$ za tri kontrolna parametra

<u>x</u>	<u>$a=0.6$</u>	<u>$a=1$</u>	<u>$a=1.5$</u>
<u>0</u>	0	0	0
<u>0.2</u>	0.096	0.160	0.240
<u>0.4</u>	0.144	0.240	0.360
<u>0.5</u>	0.150	0.250	0.375
<u>0.6</u>	0.144	0.240	0.360
<u>0.8</u>	0.096	0.160	0.240
<u>1.0</u>	0	0	0



Slika 3.5.1 Grafički prikaz funkcije $y = ax(1-x) = f(x)$ za tri vrednosti kontrolnog parametra

Tačka 1D mape je fiksna ako je zadovoljen sledeći uslov:

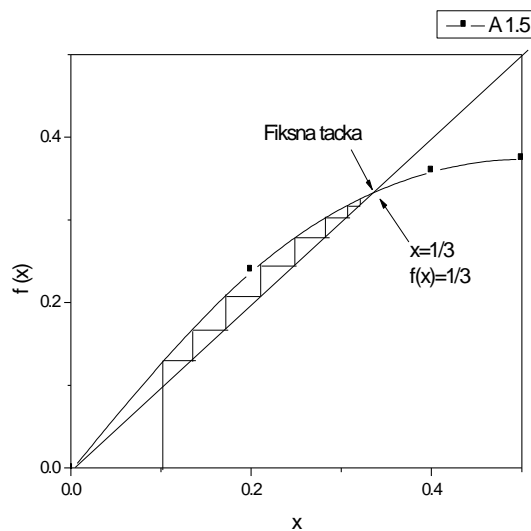
$$x^* = f(x^*)$$

gde je x^* vrednost fiksne tačke, jer se u tom slučaju ponovljene vrednosti funkcije f od x imaju istu vrednost. Važno je napomenuti da je moguće da funkcija 1D mape može imati više fiksni tačaka za dati kontrolni parametar.

Na grafiku je primetna dijagonala $y=x$. Presek dijagonale sa funkcijom je fiksna tačka funkcije jer je u toj tački (preseka) $x=f_a(x)$. Za vrednosti kontrolnog parametra $a < 1$, jedina fiksna tačka u intervalu od 0 do 1 je za $x=0$, ali za vrednosti kontrolnog parametra $a > 1$ postoje dve fiksne tačke u intervalu 0 do 1. Za kontrolni parametar $a=1.5$, druga fiksna tačka je $1/3$.

Stabilnost fiksne tačke se određuje kada se trajektorija nalazi u blizini fiksne tačke. Ako se trajektorije približavaju vrednosti x^* kako iteracioni proces napreduje ($n \rightarrow \infty$) kaže se da je u pitanju stabilna fiksna tačka ili **attracting** fiksna tačka. Često se koristi i izraz asimptotski stabilna fiksna tačka. Ako se trajektorije udaljavaju od x^* , onda se ta tačka naziva nestabilna fiksna tačka ili **repelling** fiksna tačka. Ispitivanje stabilnosti fiksne tačke se može uraditi traženjem izvoda funkcije mape u fiksnoj tački. Tačka je stabilna ako je $|df/dx|^* < 1$ a nestabilna ako je $|df/dx|^* > 1$.

U slučaju prikazane funkcije za vrednost kontrolnog parametra $a=1.5$, prirodu fiksne tačke možemo odrediti i geometrijskom iteracijom



Slika 3.5.2. Grafički prikaz iteracione sheme za vrednost kontrolnog parametra $a=1.5$

Sa slike 3.5.2 jasna je priroda fiksni tačaka $x=0$ i $x=1/3$. Trajektorija se udaljava od tačke na $x=0$ i približava tački $x=1/3$, kako raste vrednost x .

4. NUMERIČKA SIMULACIJA

U radu su analizirane vremenske serije koje su dobijene simulacijom Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije. Simulacije su dobijene korišćenjem modela iz tabele I. (poglavlje 2.2), (R1) - (R8), označen kao M(1-8). Ovaj model, u suštini ima 11 reakcija, jer su tri povratne i 10 vrsta od kojih je 5 internih, sa setom konstanti brzina koje su optimizovane za protočni reaktor. Kad se BL reakcija posmatra u otvorenom sistemu, moraju da se dodaju i reakcije za protok mase kroz sistem (R9) - (R15).

Izračunavanja su vršena korišćenjem programskog paketa MATLAB. Sistemi diferencijalnih jednačina dobijeni iz modela rešavani su numerički, pomoću algoritma ode15s.

Konstante brzina na temperaturi $T = 60^{\circ}\text{C}$ 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 $[\text{H}^+] = 0.0958 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{po}} = 0.155 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{I}_2] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{I}] = 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{IOH}] = 9.20 \times 10^{-8} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{IO}_2\text{H}] = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, $[\text{I}_2\text{O}] = 5.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$.

Relativna i apsolutna tolerancija su postavljene na vrednosti 3×10^{-14} i 1×10^{-20} i nisu menjane tokom rada.

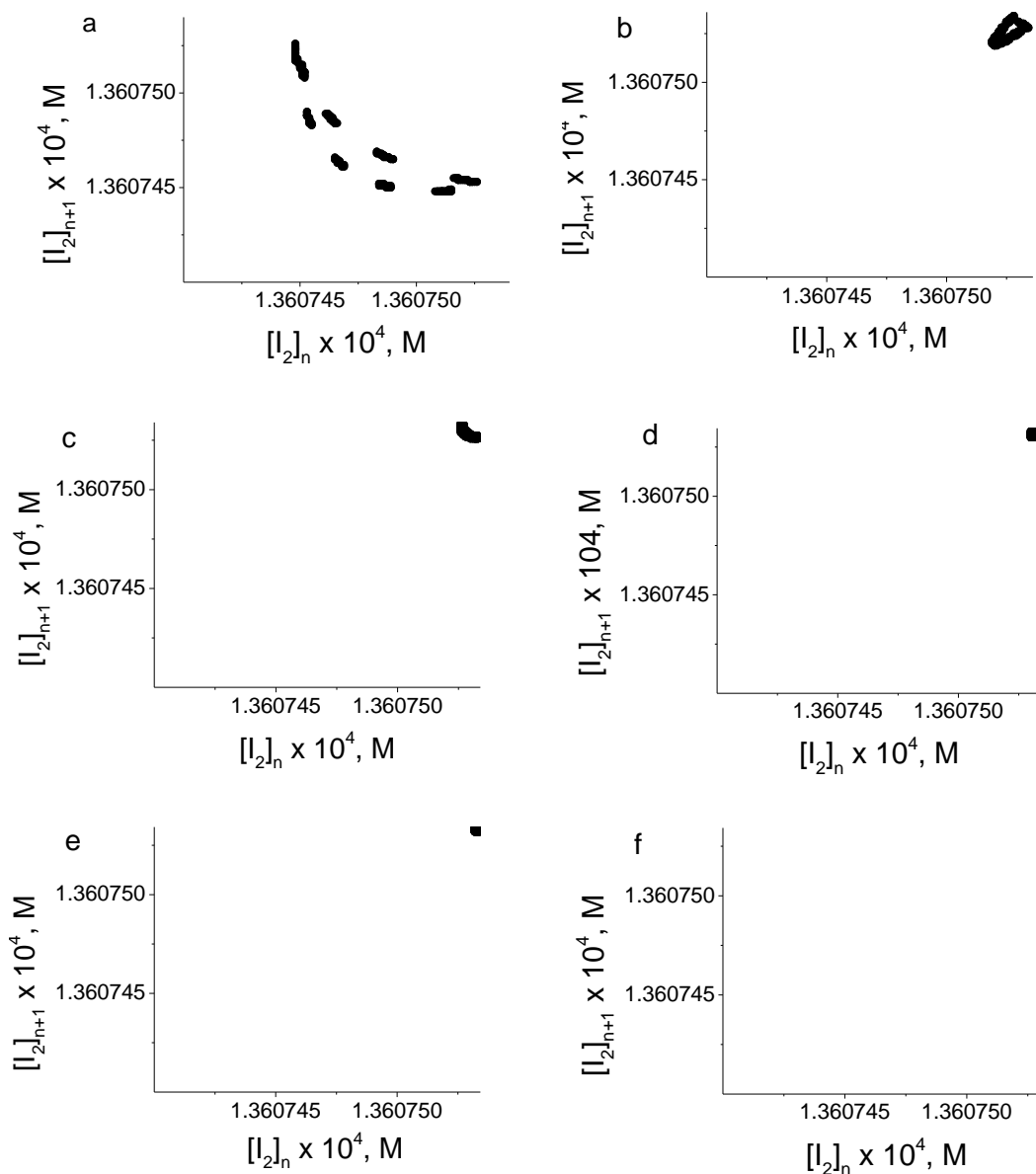
5. REZULTATI

5.1. Optimizacija numeričkih parametara simulacije

Da bi se dobile vremenske serije potrebne za sva naša dalja ispitivanja dinamičkih stanja posmatranog reakcionog sistema, posebno za konstruisanje jednodimenzionih mapa, a koje verno oslikavaju evoluciju tog sistema kad se nalazi u nekom od neravnotežnih stacionarnih stanja, mora da se posveti posebna pažnja u izboru broja tačaka u vremenskom intervalu, domenu posmatranja i tačnosti same metode. Upravo zato je prvi zadatak u radu bio da se utvrdi način izvođenja numeričke simulacije. To, pre svega, podrazumeva utvrđivanje optimalne gustine tačaka u dovoljno dugom vremenskom intervalu potrebnom da se uspostavi ustaljeno dinamičko stanje sistema.

1D povratne mape prikazane na slici 5.1.1 dobijene su iz vremenske serije za vrednost protoka $j_0 = 4.442450 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, kojem odgovara dinamika sistema 1^0 i koji se sastoji samo od velikih oscilacija. Simulacije su rađene u istom vremenskom intervalu od 2000 minuta, ali sa različitim brojem tačaka, odnosno različitom gustinom. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 5.1.1. (a) - (f) može se videti da se oblik mape menja sa povećanjem gustine tačaka. Pri manjoj gustini tačaka, slika 5.1.1. (a) - (c), mapa ima različite oblike koji mogu dovesti do pogrešnog zaključka da je sistem u dinamičkom stanju kvaziperiodičnosti ili haosa, jer Poenkareova mapa odgovara preseku torusa - popunjava se cela zatvorena linija. Povećanjem gustine tačaka slika 5.1.1. (d) - (f) mapa poprima oblik tačke. Naime, Poenkareova mapa sastoji se 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.

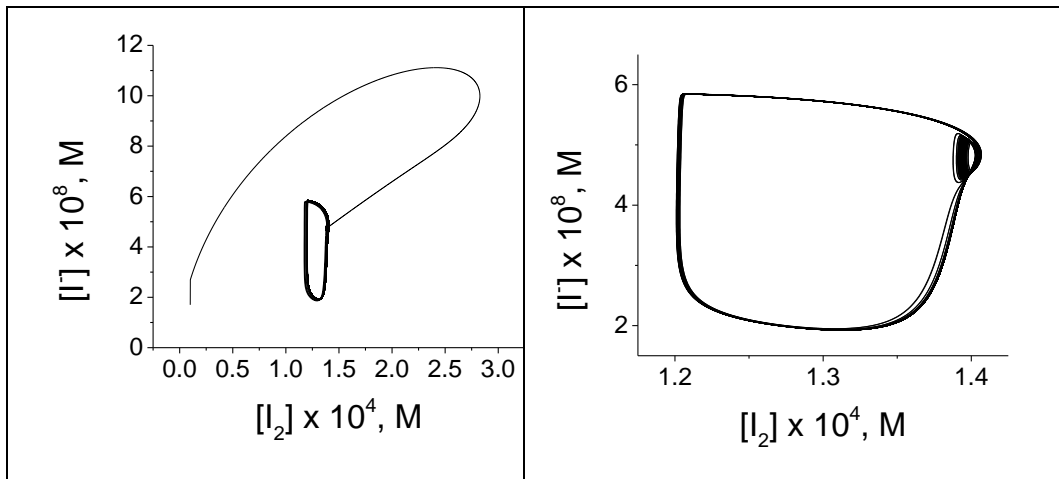
Kada je periodična dinamika u pitanju, prikazani rezultati ukazuju da je potrebno i dovoljno raditi sa gustinom od 2×10^6 tačaka na intervalu od 2000 min, slika 5.1.1 (e) da bi se mape dobile sa dovoljnom preciznošću. Interval od 2000 min je možda i predugačak za običnu periodičnu oscilatornu dinamiku, ali je za mešane modove potreban.



Slika 5.1.1 Izgled 1D povratnih mapa pri gustini tačaka:(a) 2×10^5 , (b) 5×10^5 , (c) 7×10^5 , (d) 1×10^6 , (e) 2×10^6 i (f) 3×10^6 na vremenskom intervalu od 2000 minuta koje odgovaraju protoku $j_0 = 4.442450 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Sledeći zadatak je bio da se nađe vreme potrebno da se uspostavi dinamičko stanje sistema pod datim uslovima, odnosno da se sistem ustali u nekom od svojih neravnotežnih stacionarnih stanja. Nizom simulacija je utvrđeno, a zatim i prihvaćeno kao način rada, da se tranzijentni vremenski period do 2000 minuta odbacuje a zatim se produžava simulacija za još 2000 minuta, tako da su rezultati odgovaraju vremenskom intervalu od 2000-4000 minuta.

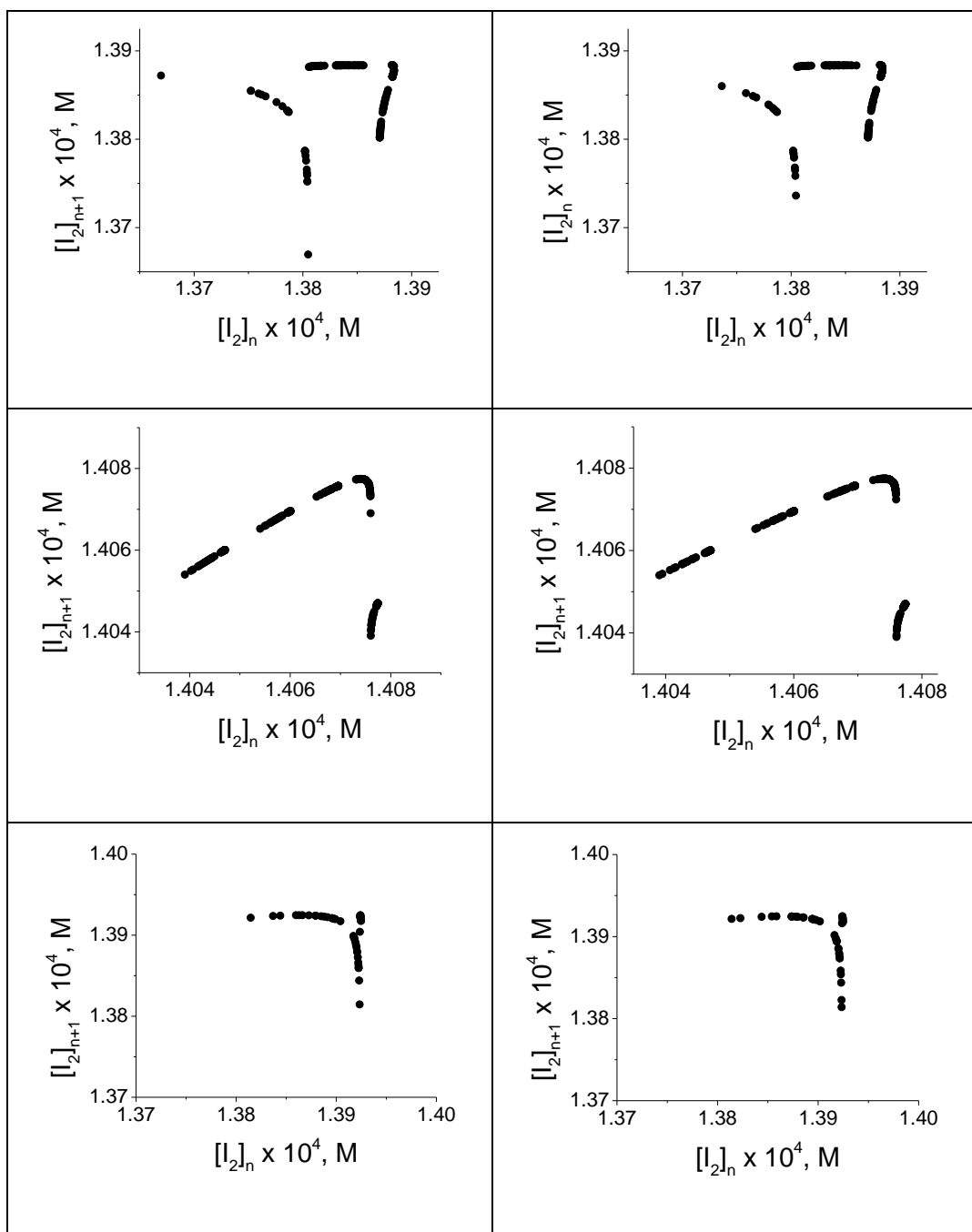
Na slikama 5.1.2. može da se upoređi kako izgledaju atraktori za numeričku simulaciju BL sistema kojem odgovara protok $j_0 = 4.870 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, u slučaju kad je simulacijom obuhvaćeno samo prvih 2000 minuta (tranzijentni vremenski period) i za slučaj kad su rezultati za prvih 2000 minuta odbačeni, a za analizu su uzeti samo rezultati iz intervala 2000-4000 minuta.



Slika 5.1.2-2D atraktor pri $j_0 = 4.8700 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ u vremenskom intervalu 0-2000 min (levo) i 2000-4000 min (desno)

Na slikama atraktora 5.1.2. se vidi da prvih 2000 minuta obuhvata tranzijentni period u kojem sistem u širokom luku prilazi graničnom krugu, odnosno atraktoru dinamičkog sistema. Slika atraktora nije dovoljna da bi se videlo da li je posle 2000 minuta dinamički atraktor već na atraktoru ili mu se još uvek lagano približava.

Na slici 5.1.3 mogu da se uporede kako izgledaju povratne mape za numeričku simulaciju BL sistema kojima odgovara protok $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ u slučaju kad su odbačeni rezultati za prvih 2000, odnosno 2500 minuta (tranzijentni vremenski period), a za analizu su uzeti samo rezultati iz intervala 2000-4000, odnosno 2500 - 4500 minuta.



Slika 5.1.3 levo: 1D povratne mape (velikih, velikih i malih i malih oscilacija) pri protoku $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ u vremenskom intervalu: (levo) 2000-4000 min i (desno): odgovarajuće 1D mape u vremenskom intervalu 2500-4500 min.

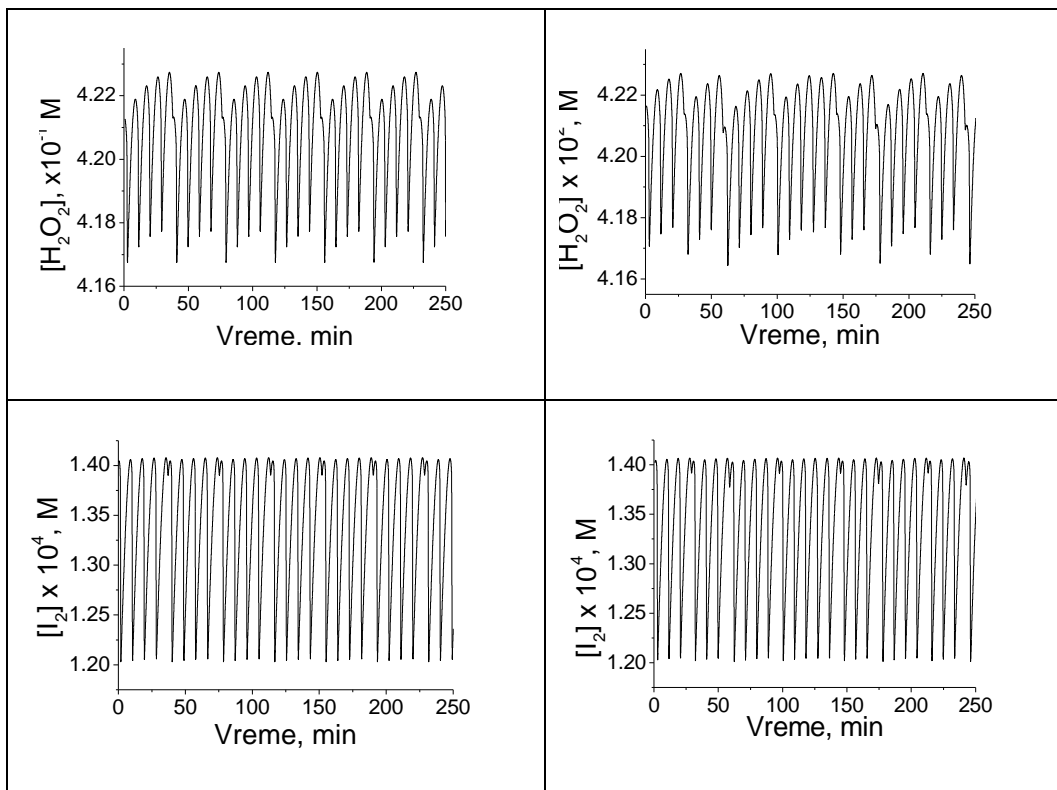
Na slikama povratnih mapa 5.1.3 se vidi da se posle prvih 2000 minuta struktura mape suštinski ne menja u odabranom slučaju BL sistema sa protokom $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Pošto brzina kojom sistem prilazi atraktoru može jako da zavisi od kontrolnog parametra, ovaj interval je usvojen kao opšta smernica a ne kao pravilo. U

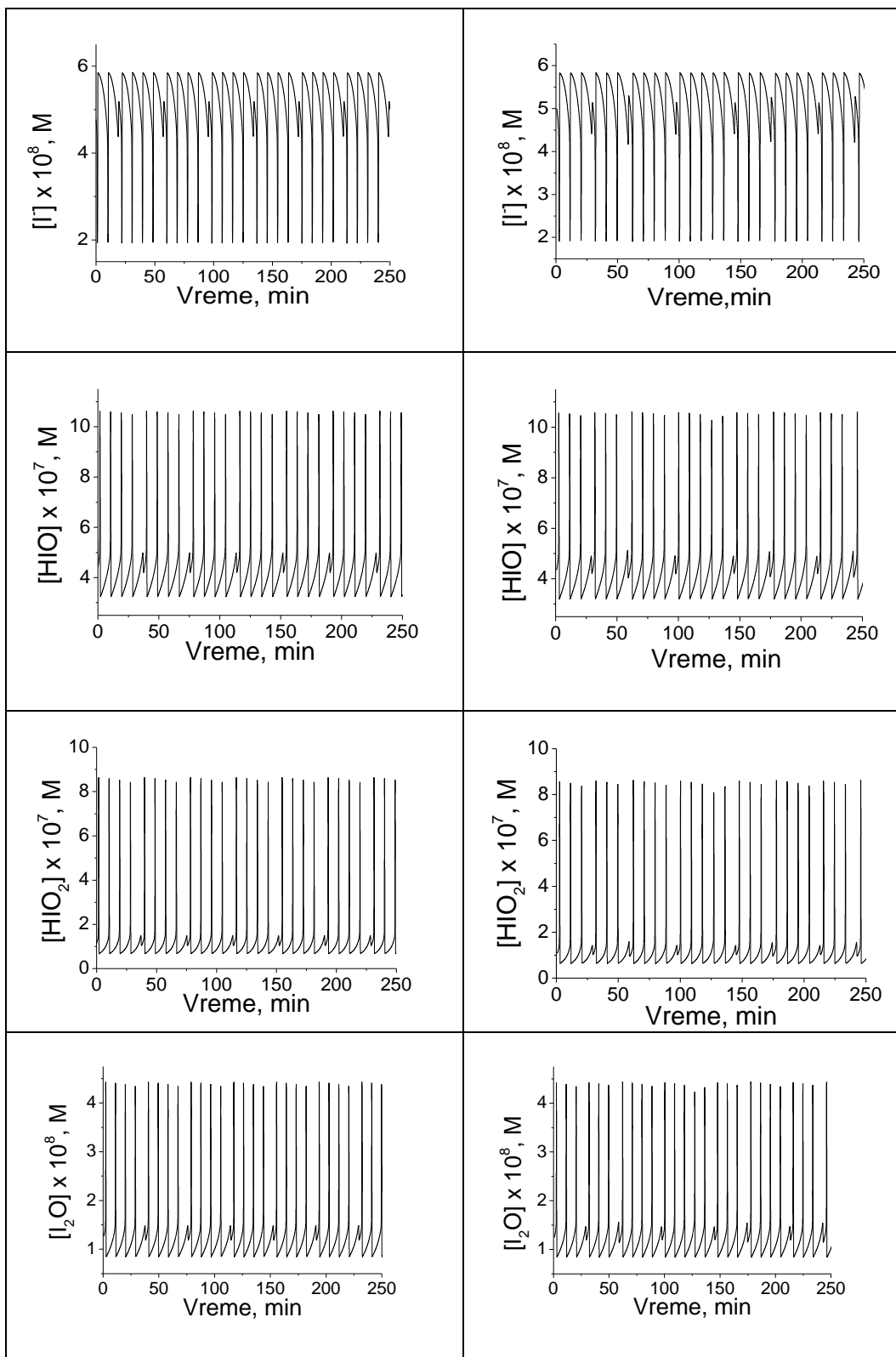
slučajevima kad je postojala sumnja da sistem nije na atraktoru i posle 2000 minuta, rađene su dodatne provere.

Rezultat simulacije, izvedene prema usvojenim numeričkim parametrima, je baza podataka sa vrednostima koncentracija svake od šest aktivnih vrsta u funkciji vremena, a gustina tačaka je 2 miliona tačaka u pomenutih 2000 minuta. Ovako velika gustina tačaka nije uobičajen sistem rada u slučajevima kada nije potrebna analiza 1D povratnih mapa sistema. Međutim, u posebnim slučajevima kada je postojala sumnja da sistem nije ustaljen, vremenski interval i uslovi simulacije su posebno prilagođavani.

5.2. Vremenske serije

Iz podataka koje Matlab prikuplja tokom simulacije, dobija se vremenski tok reakcije pod određenim uslovima, u posmatranim slučajevima pri određenom protoku j_0 (min^{-1}). Tako, na primer, za $j_0 = 4.8271 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $j_0 = 4.82968 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dobijaju se numerički rezultati vremenske evolucije pojedinih (pojedinačnih) vrsta u sistemu date na slici 5.2.1:





Slika 5.2.1 Vremenska serija koja odgovara protocima $j_0 = 4.8271 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (levo) i $j_0 = 4.82968 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (desno).

Na slici 5.2.1. prikazane su vremenske serije $[H_2O_2]$, $[I_2]$, $[I^-]$, $[HIO]$, $[HIO_2]$ i $[I_2O]$. Ovakve serije sadrže informacije o dinamici sistema pod datim uslovima i predstavljaju osnovu za sve druge analize[101-107].

Na osnovu vremenskih serija prikazanih na slici 5.2.1. možemo samo da pretpostavimo da slike levo odgovaraju periodičnom a slike desno haotičnom stanju.

Direktno vizuelno razlikovanje haotičnih i regularnih oscilacija, moguće je samo u pojedinim slučajevima i s velikom nepreciznošću. Zbog toga je neophodno da se primene odgovarajuće kvalitativne i kvantitativne metode pomoću kojih pouzdano može da se identifikuje oblik dinamike. U tu svrhu konstruišu se atraktori u koncentracionom faznom prostoru, biraju željeni preseki tih atraktora i konstruišu se odgovarajuće jednodimenzione (1D) povratne mape.

5.3. Izbor značajnih vrsta

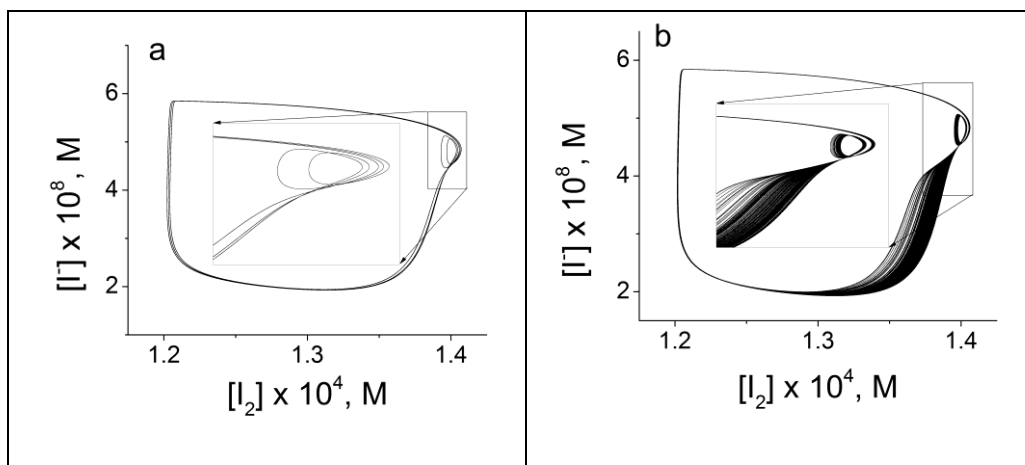
Za potpunu analizu posmatranog sistema treba da se posmatrata evolucija koncentracija svih šest vrsta u šestodimenzionom faznom prostoru. Kako je teško posmatrati šestodimenzioni prostor, neophodno je da se potražite reprezentativni trodimenzioni i dvodimenzioni potprostori na bazi analize uloge koncentracija pojedinih vrsta u dinamičkim stanjima sistema.

Vodonik peroksid je reaktant koji se razlaže u toku reakcije i zato je potrebno posmatrati promenu njegove koncentracije sa vremenom. S obzirom na to da su koncentracije jodata i vodoničnih jona značajno više nego koncentracije drugih reakcionih vrsta, a uz to imaju ulogu katalizatora, te im se koncentracija regeneriše, mogu da se smatraju konstantama koje ne utiču kvalitativno na rezultat. Serije koje opisuju vremensku zavisnost koncentracije $[HIO]$, $[HIO_2]$ i $[I_2O]$ su dinamički ekvivalentne i mogu da se posmatraju kao jedna promenljiva. Na taj način sistem sa 6 promenljivih može da se svede na sistem sa četiri promenljive koje su dovoljne za njegovo potpuno opisivanje (vodonik peroksid, jod, jodid i jedna od gornje tri vrste). Kako bismo u nastavku mogli posmatrati sistem u (najviše) trodimenzionom prostoru, moramo, pored joda i vodonik peroksida, izabrati još samo jednu od brzih internih vrsta. To može da bude ili jodid, ili jedna od gore navedene tri vrste $[HIO]$, $[HIO_2]$ i $[I_2O]$, pošto jodid prolazi kroz promene koje su sličnog oblika, izuzev što su uvek u

suprotnoj fazi. Ovde je izabrana da se prikazuju rezultati u funkciji koncentracije jodida $[I^-]$ jer je on intermedijer koji odlično prikazuje dinamička stanja sistema, a njegova koncentracija se obično prati u eksperimentalnim istraživanjima. Znači, u nastavku posmatraju se dinamička stanja sistema u funkciji koncentracija vodonik peroksida, joda i jodida.

5.4. Analiza atraktora

Od podataka koje Matlab prikuplja tokom simulacije, pored vremenskog toka reakcije, može da se dobije odgovarajući atraktor u šestodimenzionom koncentracionom prostoru. Uobičajeno se da se njegov presek prikazuje u trodimenzionom $[H_2O_2]$, $[I_2]$, i $[I^-]$ koncentracionom prostoru, slika 3.2.2. - 3.2.4. Kako je vodonik peroksid u značajnom višku i osciluje amplitudama relativno malog intenziteta, zanimljivo je i praktičnije posmatrati projekciju atraktora u 2-dimenzionom prostoru po vrstama jodid i jod, slika 5.4.1.



Slika 5.4.1 - 2D atraktori koji odgovaraju protoku: (a) $j_0 = 4.855 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamičko stanje $2^1 1^1$ i (b) $j_0 = 4.883377 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, hoas mešanih modova

Analiza atraktora je veoma pogodan alat za kvalitativnu analizu dinamičkog sistema, pošto se iz njega može da se uoči pojava periodičnog oscilovanja, slika 5.4.1. (a) kad je fazna trajektorija zatvorena linija u faznom prostoru, kao i pojava haosa, slika 5.4.1. (b), kad se linije atraktora ne seku u faznom prostoru, ali gusto popunjavaju ograničeni deo faznog prostora.

5.5. Izbor ravni Poenkareovog preseka

Dalja analiza atraktora se vrši Poenkareovim presekom. Uobičajeno je da se struktura Poenkareovog preseka prikazuje preko povratnih mapa. Povratne mape mogu da se analiziraju na bilo kojem delu atraktora, pri čemu se ravan preseka može da izabere tako da seče samo male oscilacije (presek 1, Slika 5.5.1), samo velike oscilacije (presek 3, Slika 5.5.1), ili i jedne i druge (presek 2, Slika 5.5.1). U ovoj tezi su analizirana sva tri slučaja (Slika 5.5.1).

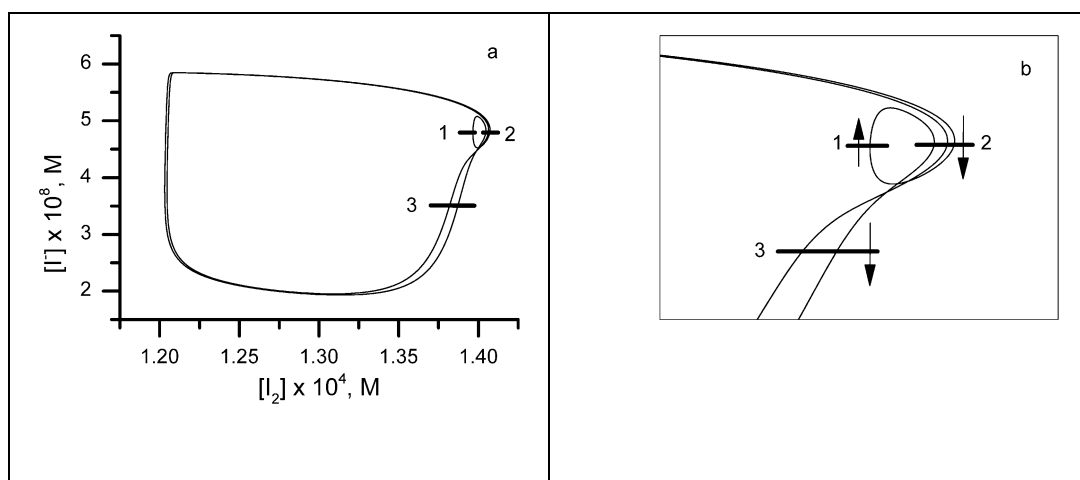
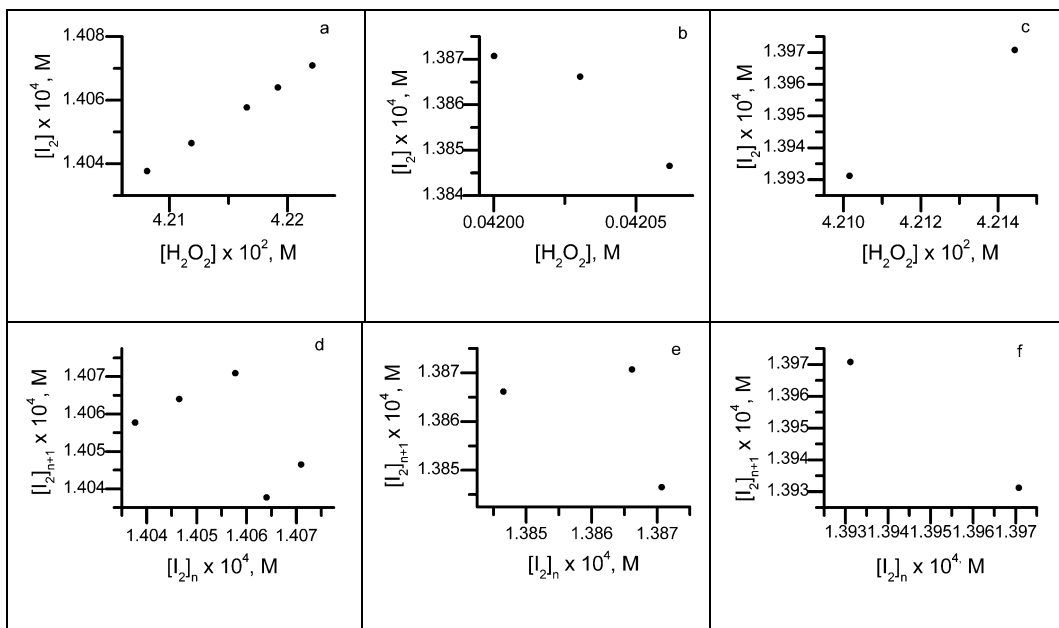


Fig.5.5.1 2D projekcija atraktora dinamičnog sistema koji odgovara protoku $j_0 = 4.8495 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamičko stanje 2^1 i tri ravni Poincare preseka. Uveličani deo (b) je deo atraktora u kome su trajektorije malih oscilacija.

Te tri ravni preseka su korišćene na različitim položajima u faznom prostoru (slika 5.5.1). Prva je izabrana tako da preseca samo male oscilacije - 1, koncentracija jodida $4.8 \times 10^{-8} \text{ M}$. Druga preseca i male i velike - 2, koncentracija jodida $4.8 \times 10^{-8} \text{ M}$, dok treća preseca samo velike - 3, koncentracija jodida $3.5 \times 10^{-8} \text{ M}$. Praktično, prva dva preseka su u istoj ravni, ali uzimamo u obzir samo trajektorije koje prolaze u jednom od dva smera. Različiti preseki su korisni za različite analize dinamičkih sistema. Presek - 1 je tako pozicioniran u faznom prostoru da registruje broj malih oscilacija u jednom periodu. Slučaj prikazan na slici 5.5.1 kojem odgovara dinamika 2^1 , u odgovarajućoj povratnoj mapi ima samo jednu tačku. Na isti način, presek - 3 je tako pozicioniran u faznom prostoru da registruje broj velikih oscilacija u jednom periodu, dok presek - 2 sumira oba tipa oscilacija u jednom periodu. Sledi da samo presek - 2 obuhvata

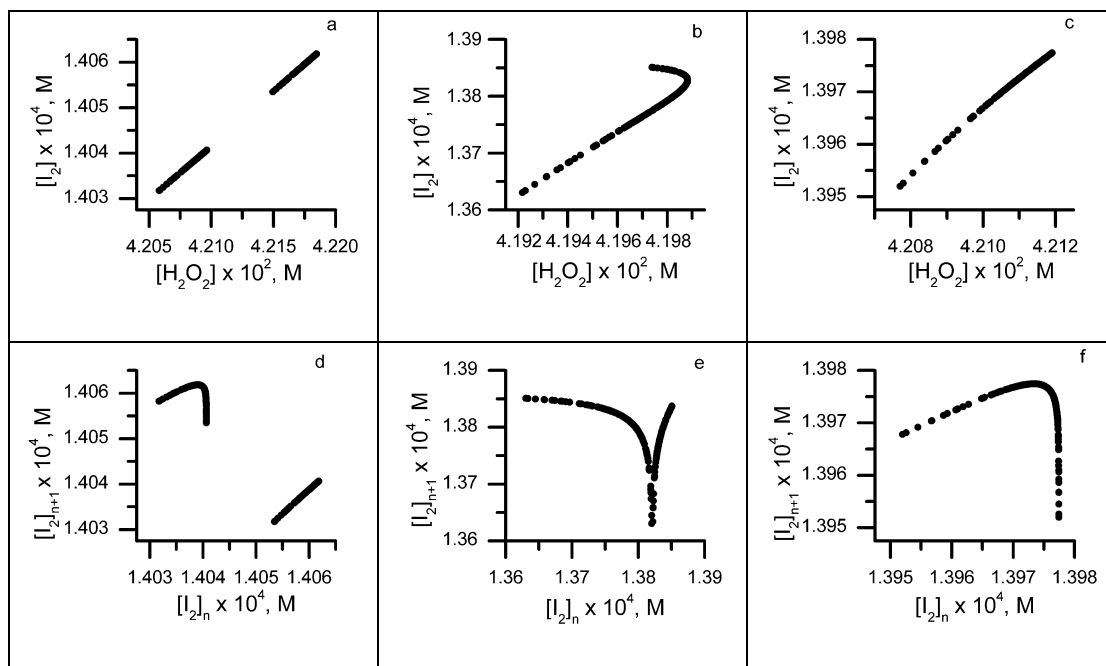
kompletnu dinamiku i velikih i malih oscilacija pa je stoga i najpogodniji za diskusiju dinamičkih stanja.

U slučaju periodične dinamike prikazane na slici 5.4.1., tipa $2^1 1^1$, gde u jednom periodu imamo tri velike i dve male oscilacije, uočavamo ukupno pet tačaka na slici 5.5.2 (a) gde je dat Poincaréov presek kroz velike i male oscilacije, zatim tri tačke na slici 5.5.2 (b) gde je dat Poincaréov presek kroz velike oscilacije, i samo dve tačke na slici 5.5.2 (c) gde je dat Poincaréov presek kroz samo male oscilacije. Na slikama (d), (e) i (f) uočavamo isti broj tačaka u odgovarajućoj povratnoj 1D mapi. Time je potvrđena ekvivalencija ova dva prikaza dinamičkog stanja sistema.



Slika 5.5.2 Poincaré preseki (a) velikih i malih, (b) velikih i (c) malih oscilacija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.855 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamičko stanje $2^1 1^1$. Na slikama (d), (e) i (f) su date odgovarajuće 1D povratne mape.

U slučaju haotične dinamike, slika 5.5.3, broj tačaka u povratnim mapama teži beskonačnosti. Međutim, u slučaju dinamičkog stanja strukturalnog haosa, one su grupisane tako da formiraju linije ili trake pozicionirane u istoj oblasti faznog prostora u kojoj su locirane izolovane tačke u slučaju bliskog periodičnog dinamičkog stanja. Tako u strukturalno haotičnim sistemima može da se vidi isti broj ostrva u Poincaréovom preseku (slike 5.5.3. (a), (b) i (c)) i odgovarajućim povratnim 1D mapama (slike 5.5.3. (d), (e) i (f)).



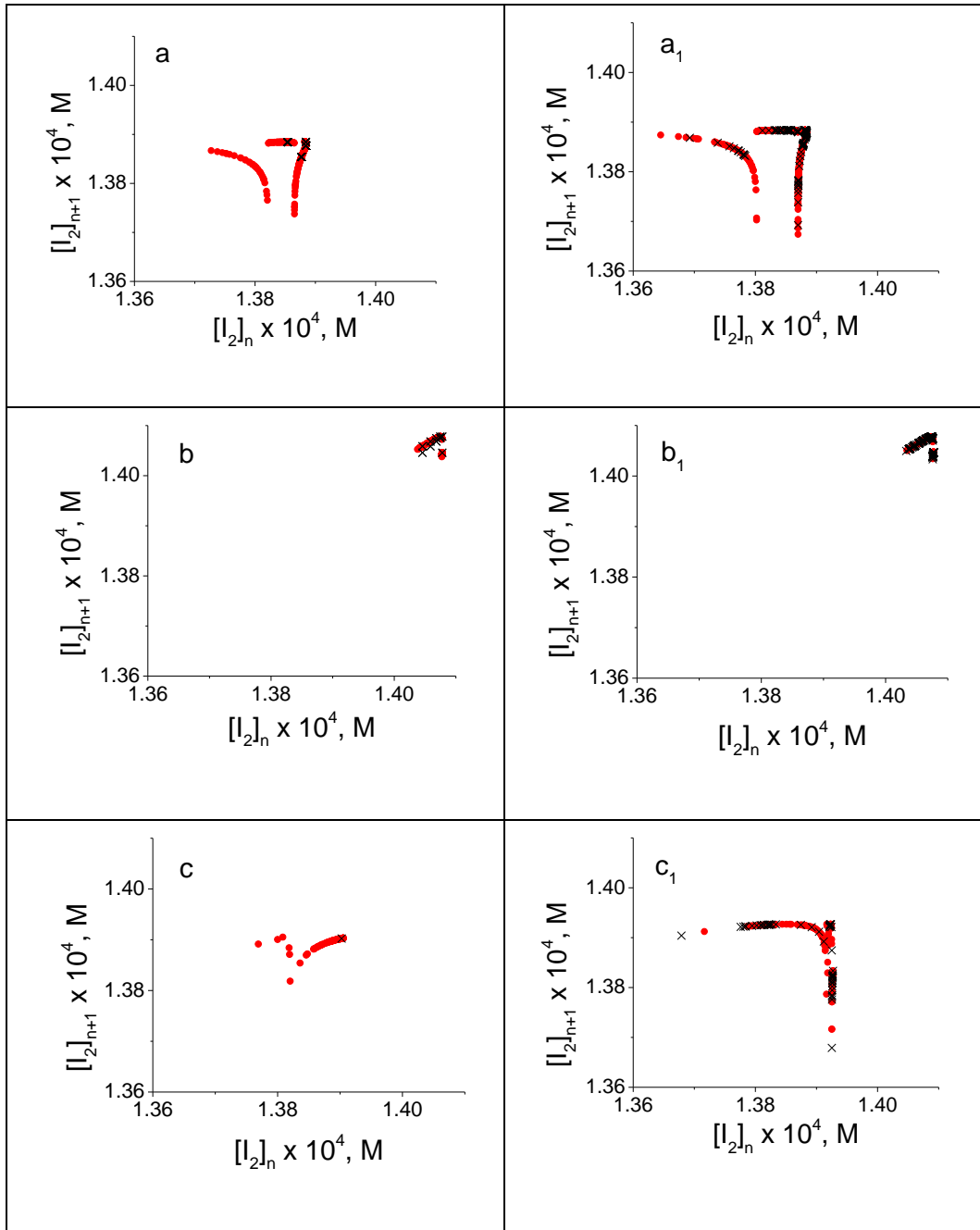
Slika 5.5.3. Haotična dinamika tipa 1^1 koja odgovara protoku

$j_0 = 4.883377 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, haos mešanih modova. U prvom redu su data tri Poincaréova preseka. Odgovarajuće 1D povratne mape su date u drugom redu.

Za dodatno bolje opisivanje sistema uvedene su i dodatne metode analize i to analiza manifolda („spore višestrukosti“).

5.6. Razvoj metoda za analizu povratnih mapa

Pošto se tokom oscilovanja dešavaju procesi koji pripadaju različitim vremenskim skalama, dinamički sistem pre dostizanja atraktora teži da se kreće po "sporoj višestrukosti" koja predstavlja skup različitih stacionarnih stanja posmatranog sistema u njegovom koncentracionom faznom prostoru. Atraktori haotičnih sistema relativno dobro oslikavaju lokalnu strukturu ove višestrukosti, jer svojom složenom putanjom u faznom prostoru prekrivaju njen znatniji deo, što se vidi i na mapama. Međutim, atraktori periodičnih sistema sadrže mali broj tačaka pa se na njihovim mapama ne vidi ta struktura, i zato je bilo neophodno da se osmisli posebna metoda kojom se razvoj višestrukosti sa promenama kontrolnog parametra prati kroz ceo interval vrednosti.



Slika 5.6.1. 1D povratne mape (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) (a, a₁) velikih, (b, b₁) velikih i imalih i (c, c₁) malih oscilacija koje odgovaraju protocima $j_0 = 4.8271 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $j_0 = 4.82968 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Korišćen je program Manifold koji radi u Matlab okruženju, tako što (posle odbacivanja prvih 20 min) izvodi 100 uzastopnih simulacija evolucije BL sistema tokom samo 100 minuta za početne uslove koji se menjaju po formuli:

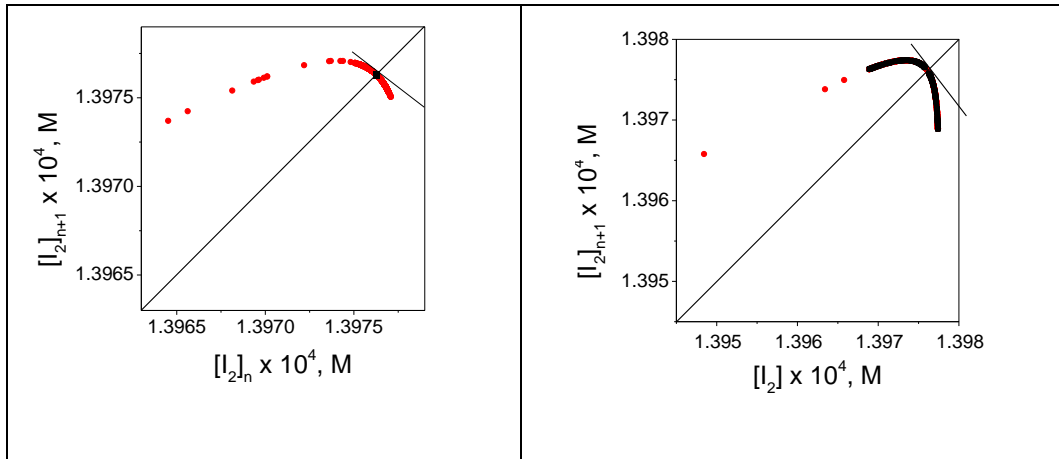
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0^{(n)} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0^{(1)} * (1 - 0.0075 + \frac{0.0075 * n}{50})$$

gde je n redni broj simulacije a $[\text{H}_2\text{O}_2]_0^{(1)}$ predstavlja prvu početnu koncentraciju vodonik peroksida očitano sa kraja preliminarno urađene simulacije, tako da početni uslovi sa ovom koncentracijom odgovaraju tački na višestrukosti. Na taj način se dobijaju Poenkareovi preseki i povratne mape koje odgovaraju sporoj višestrukosti a ne samom atrektoru koji je u njima sadržan (Slika 5.6.1.1). Brojevi u jednačini predstavljaju poluširinu intervala početnih vrednosti koncentracija vodonik peroksida, (0.0075) i iteracioni korak promene ove veličine (0.0075/50) u nizu od 100 simulacija.

Na Slici 5.6.1 prikazane su uporedo povratne mape i odgovarajuće spore višestrukosti na različitim presecima, za dve vrednosti protoka. Vidi se da povratne mape dobijene na atrektoru, leže na sporoj višestrukosti ali je u jednom slučaju pokrивaju u većoj a u drugom samo u manjoj meri.

5.7. Fiksna tačka i haotičnost sistema

Sa grafika na kojima su prikazani paralelno mape i odgovarajuće spore višestrukosti moguće je odrediti nagib tangente u fiksnoj tački. Tangenta je konstruisana u preseku mape, odnosno spore višestrukosti, sa glavnom dijagonalom, što po definiciji odgovara položaju fiksne tačke. Nagib tangente je mera haotičnosti sistema. Dinamičko stanje sistema je haotično ako je ova veličina po apsolutnoj vrednosti veća od jedinice (Slika 5.7.1.b), odnosno periodično ukoliko je ova vrednost po apsolutnoj vrednosti manja od jedinice (Slika 5.7.1.a).

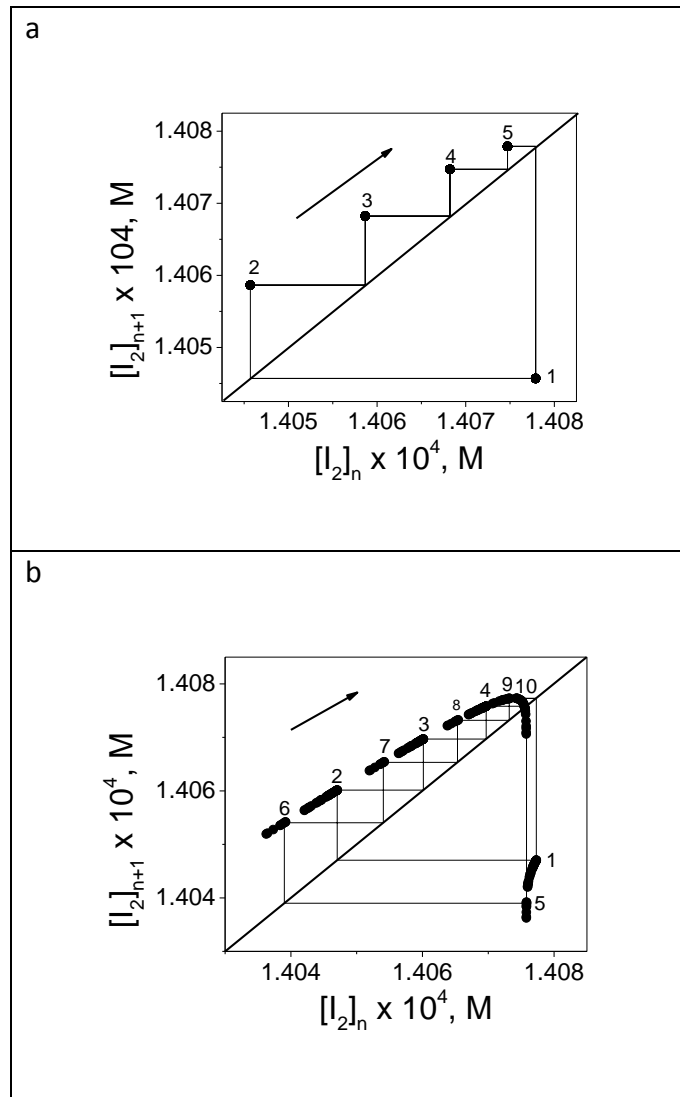


Slika 5.7.1 Presek dijagonale i 1D mape (crno) sa sporim višestrukostima (crveno) koji odgovaraju oscilacijama malih amplituda pri protocima: (levo) $j_0 = 4.8824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 1^1 periodika i (desno) $j_0 = 4.883268 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ haos mešanih modova

5.8. Mrežne mape

Iz 1D povratnih mapa dobijaju se mrežne mape ili *Verhulst* dijagrami [17] tako što se skup od n uzastopnih tačaka mape povezuje linijom i prati se prelaz tačaka mape sa jedne grane mape u drugu. Konstruisanje mrežnih mapa je objašnjeno na primeru dinamike koja se sastoji od četiri velike i jedne male oscilacije 5.8.1.a. Za početnu tačku je izabrana tačka 1. Zatim se crta horizontalna kriva do preseka sa dijagonalnom linijom koja je pod uglom 45° . Nakon toga se ponovo crta vertikalna linija do sledeće tačke, tačka 2. Sledeći korak je ponovno crtanje horizontalne linije do dijagonale. Zatim se proces ponavlja na isti način. Izbor broja tačaka zavisi od tipa dinamike. Tačke koje se koriste za prikazivanje mrežnih mapa se mogu izabrati iz bilo kog dela mape.

Na slici 5.8.1. (a) prikazane su mrežne mape koje odgovaraju periodičnoj dinamici 4^1 . Konkretno, ta slika opisuje dinamičko stanje koje se sastoji od četiri velike i jedne male oscilacije. Slika 5.8.1.(b) opisuje haotično dinamičko stanje koje se sastoji od haotične smeše perioda $3^1 4^1 5^1 7^1$. Tačke u mapi koje potiču od velikih oscilacija nalaze se sa gornje strane dinagonale, dok se tačke mape koje potiču od malih oscilacija nalaze sa donje strane dijagonale.

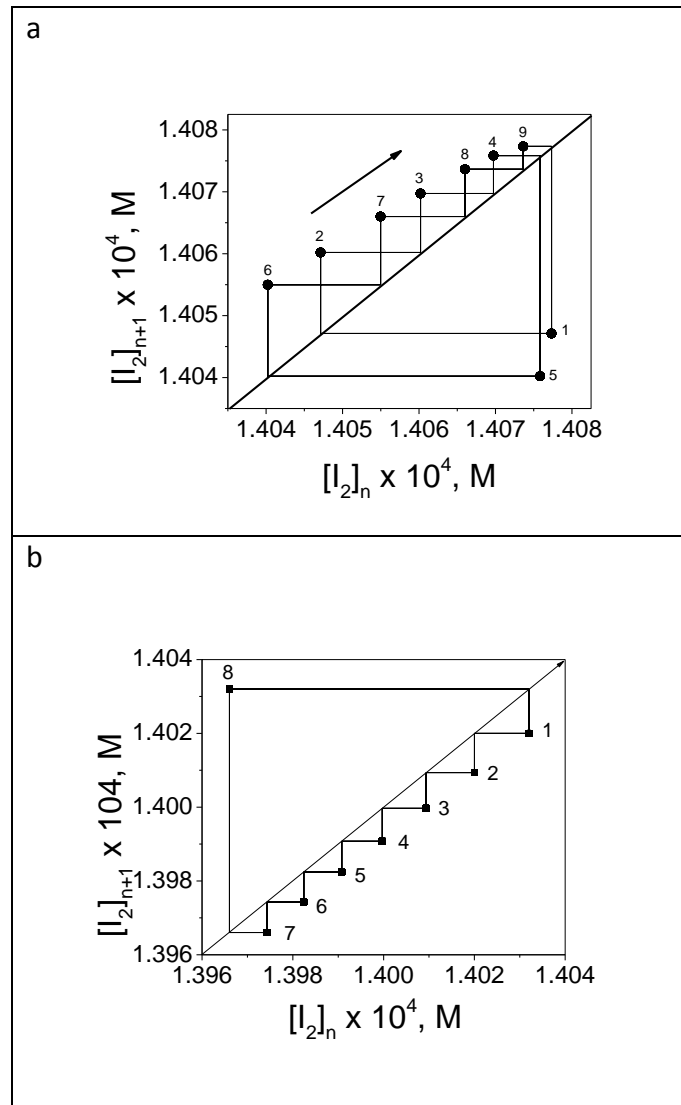


Slika 5.8.1. Mrežne 1D mape koji odgovaraju oscilacijama velikih i malih amplituda pri protocima: $j_0 = 4.8271 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (levo) periodika 4^1 i $j_0 = 4.82968 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (desno) haos mešanog moda $3^1 4^1 5^1 7^1$.

Na slici 5.8.2. prikazane su mrežne mape dobijene iz povratnih mapa u slučajevima sa nekoliko OVA i jednom OMA ($4^1 3^1$ u jednom periodu), i primer sa jednom OMA i više OVA 1^7 .

U slučaju dinamike $4^1 3^1$ (Slika 5.8.2, a) sistem se približava glavnoj dijagonali sa leve strane i odozgo. U slučaju dinamike 1^7 (Slika 5.8.2 b) sistem se približava glavnoj dijagonali sa desne strane i odozdo. Bliže dijagonali su one oscilacije kojih ima

više. Na taj način se direktno iz povratnih mapa, na osnovu rastojanja tačaka od dijagonale, može da vidi da li je reč o dinamici u kojoj preovlađuju velike ili male oscilacije.



Slika 5.8.2 Mrežna mapa za dva periodična dinamička stanja:

(a) $j_0 = 4.82970 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $4^1 3^1$ dinamika i (b) $j_0 = 5.002 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i 1^7 dinamika.

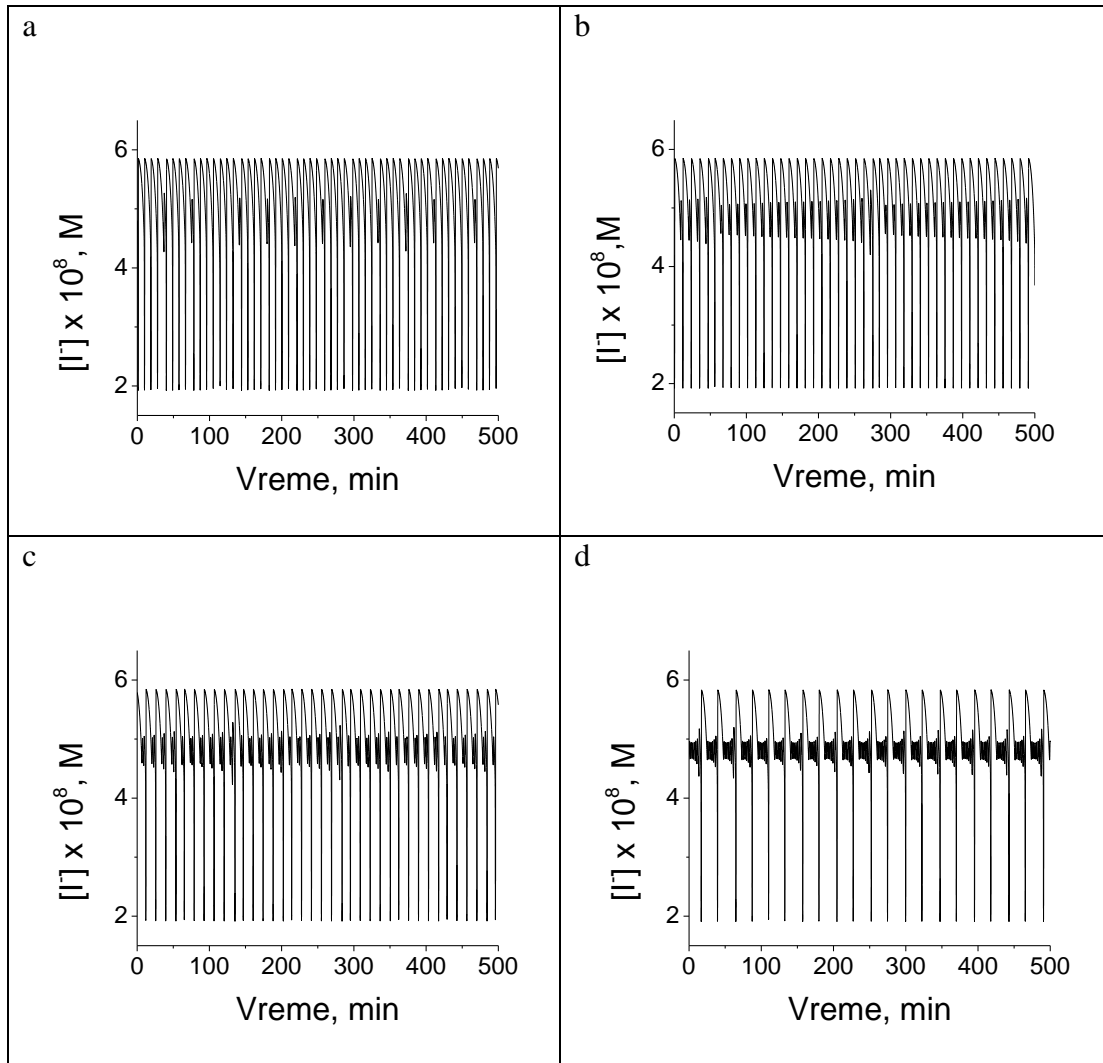
5.9. Asimptota između velikih i malih oscilacija kao slika stanja mešanih modova

Uopšteno govoreći, u celom intervalu mešanih modova, sa povećanjem brzine protoka dolazi do povećanja udela “oscilacija malih amplituda” (OMA) u ukupnom

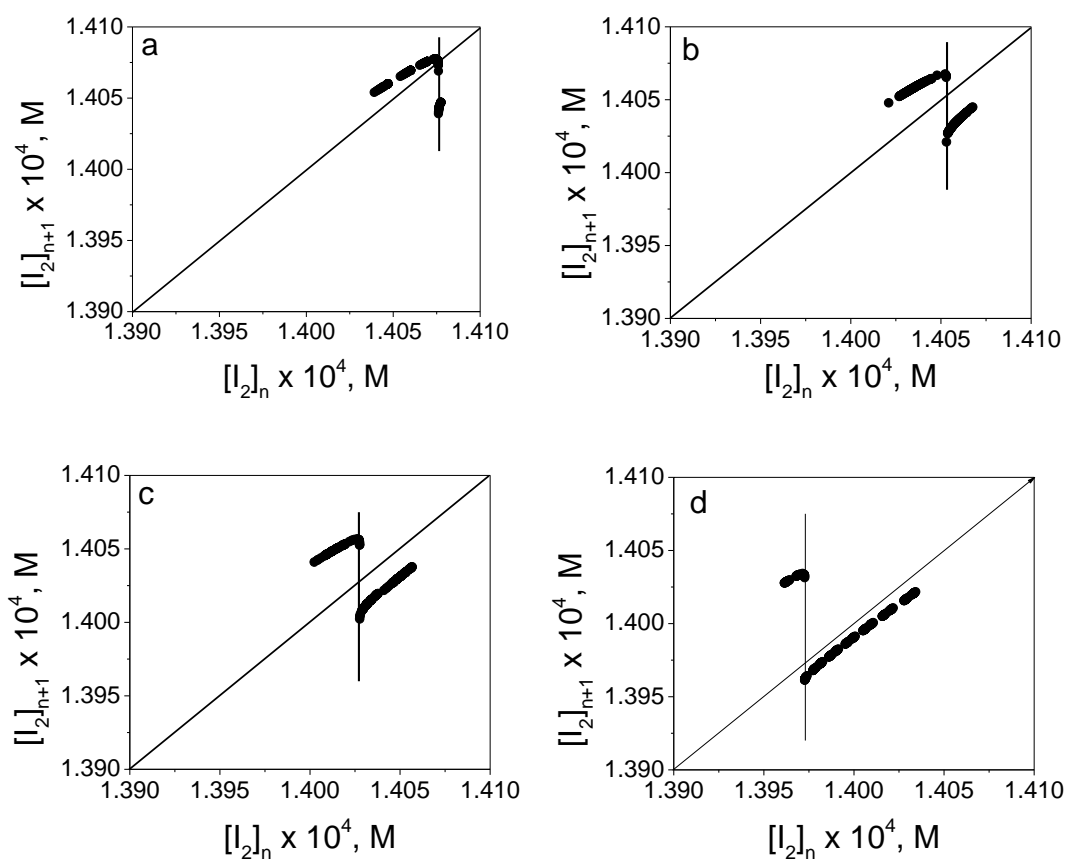
broju oscilacija. Stoga raste i broj tačaka u 1D mapama u delu „oscilacija malih amplituda”, a smanjuje se u delu mapa sa „oscilacijama velikih amplituda” (OVA). Medjutim, ovo nije kontinualna transformacija. Ona se odigrava po pravilu poznatom pod imenom Farey-ev niz. [18] U skladu sa ovim pravilom, unutar intervala jednostavne periodike, na primer između 1^1 i 2^1 sa malim brojem tačaka u povratnim mapama, postoje mnogi podintervali sa lokalno značajno povećanim brojem tačaka i „malih i velikih“ amplituda u jednoj periodi (na primer $1^1 2^1$) Ovi skokovi odgovaraju dinamici višestrukog udvajanja perioda. Takođe, između pomenutih periodičnih stanja javljaju se odgovarajuća haotična stanja.

Položaji tačaka u 1D mapama su pretežno određeni geometrijom spore višestrukosti. Pomeranje tačaka u 1D mapama je najočiglednija globalna promena koja se dešava sa povećanjem brzine protoka. Taj fenomen možemo ilustrovati pomeranjem vertikalne asimptote koja se pojavljuje na nekim 1D mapama i razdvaja tačke na zajedničkom preseku oscilacija „malih” i „velikih” amplituda u dve grupe, velike - iznad dijagonale i male - ispod dijagonale.

Pomeranje mapa je ilustrovano na slici 5.9.2. Vremenske serije koje odgovaraju datim protocima prikazane su na slici 5.9.1. Pozicija asimptote se pomera ka nižim vrednostima koncentracije joda sa povećanjem brzine protoka. Iz prikaza sa slike 5.9.2. koja predstavlja mrežne mape za različite brzine protoka vidi se da je ista promena brzine protoka takođe praćena promenom rastojanja između glavne dijagonale i dve grane mape, leve i desne grane. U delu niže brzine protoka, glavna dijagonala je bliža levoj grani i rezultat je viši udeo OVA. Suprotno, u delu više brzine protoka, glavna dijagonala je bliska desnoj grani i rezultat je viši udeo OMA, slika 5.9.2.

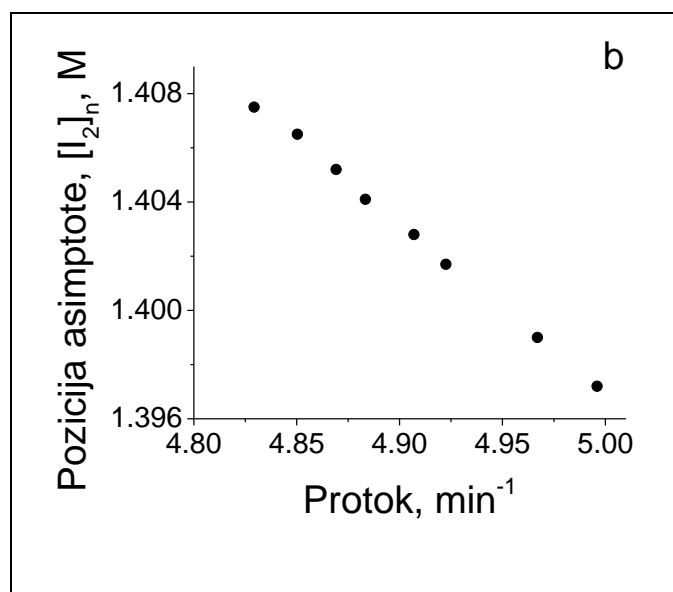


Slika 5.9.1. Vremenske serije oscilacija haosa mešanih modova, koje odgovaraju protocima: (a) $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $7^1 6^1 4^1$, (b) $j_0 = 4.86915 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $2^1 1^1$, (c) $j_0 = 4.907 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $1^1 1^2$ i (d) $j_0 = 4.996 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $1^6 1^7$.



Slika 5.9.2. 1D mape oscilacija haosa mešanih modova, sa datom vertikalnom asimptomom između tačaka koje reprezentuju velike i male oscilacije, a koje odgovaraju protocima: (a) $j_0 = 4.8293 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $7^1 6^1 4^1$, (b) $j_0 = 4.86915 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $2^1 1^1$, (c) $j_0 = 4.907 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $1^1 1^2$ i (d) $j_0 = 4.996 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $1^6 1^7$.

Na slici 5.9.3. prikazana je zavisnost pozicije asimptote u funkciji brzine protoka, kao kontrolnog parametra. Sa povećanjem brzine protoka pozicija asimptote se pomera ka nižim vrednostima koncentracije joda.



Slika 5.9.3. Pozicija vertikalne asimptote u funkciji brzine protoka

Posebno treba imati u vidu da je prelaz između dinamičkih stanja znatno kompleksniji od onog koji smo grubo opisali jednostavnim pomeranjem asimptote.

Stvarne promene su diskontinualne i nelinearne. Složenost tih promena ćemo posmatrati u toku prelaza sistema iz dinamičkog stanja 1^1 u stanje $(1^2)_2$ u funkciji kontrolnog parametra $j_0 (4.8699 - 4.88352) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Taj interval će biti korišćen u nastavku za principijelnu diskusiju prelaza između dinamičkih stanja, kakvi postoje i u drugim intervalima protoka, što će takođe biti dato na odgovarajućim mestima [108-112].

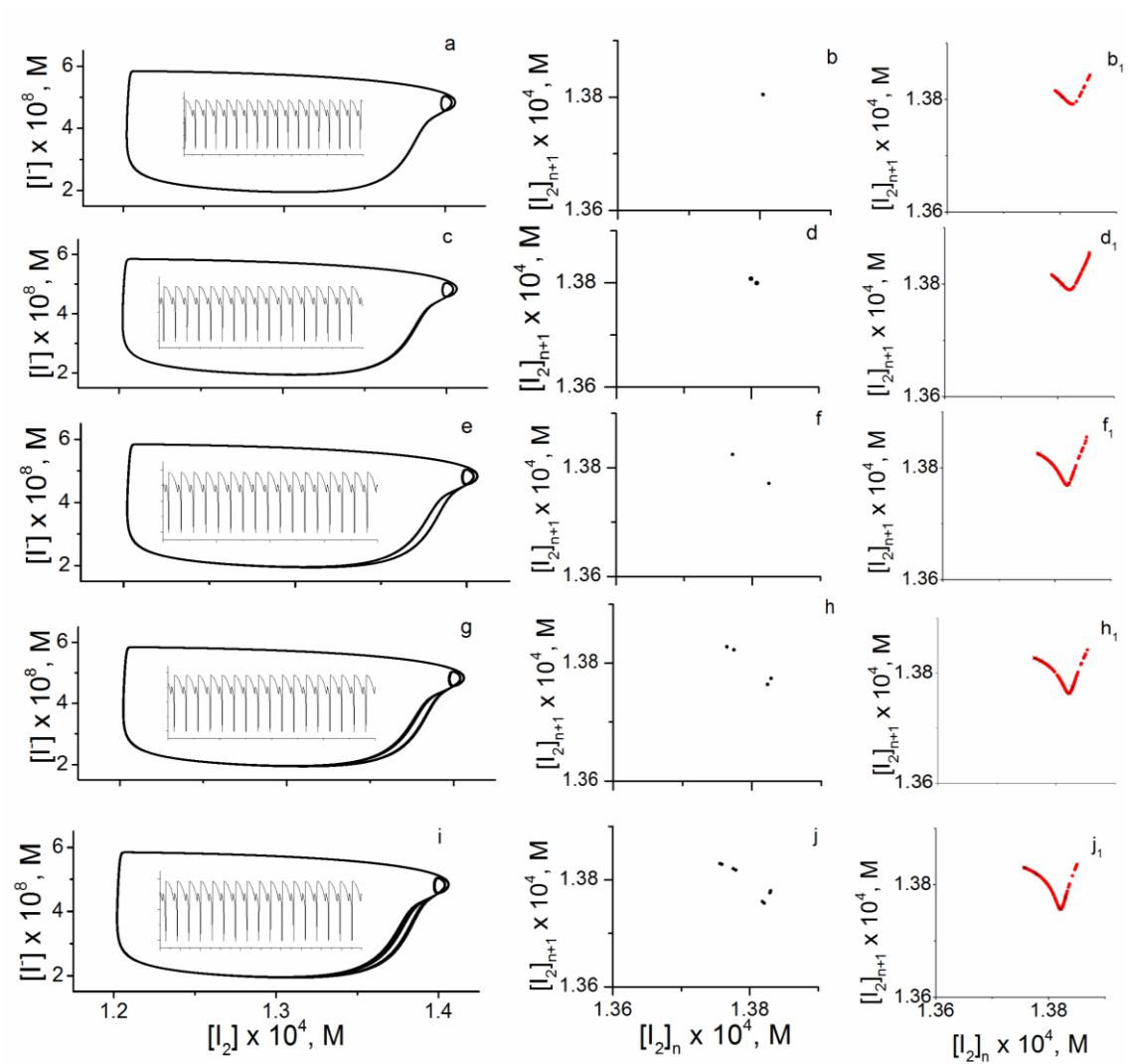
5.10. Oslikavanje udvajanja perioda pomocu 1D mapa

Na slici 5.10.1. levo (a, c, e, g, i) prikazane su vremenske serije i odgovarajući atraktori za niz protoka koji odgovaraju dinamici sistema koji se sastoji od jedne velike i jedne male oscilacije. Osim atraktora i vremenskih serija, za jasnije opisivanje bliskih dinamičkih stanja koriste se 1D povratne mape. 1D povratne mape prikazane na slici 5.10.1. (u sredini) oslikavaju pojavu udvajanja perioda prikazanu kroz periodičnu dinamiku 1^1 , $(1^1)_2$, $(1^1)_4$ i $(1^1)_8$.

Najnižoj vrednosti brzine protoka u ovom nizu odgovara dinamičko stanje 1^1 , koje se na mapi velikih oscilacija, slika (b), manifestuje pojavom jedne tačke. Sa povećanjem brzine protoka dolazi do pojave udvajanja perioda koja se na mapi velikih oscilacija (d) manifestuje pojavom dve tačke. Rastojanje između udvojenih tačaka se sa daljim povećanjem protoka prvo kontinualno povećava (f), a zatim se javlja dalje udvajanje (h, i, j).

Ranije je objašnjeno da se tokom oscilovanja dešavaju procesi koji pripadaju različitim vremenskim skalama i da dinamički sistem pre dostizanja atraktora teži da se kreće po "sporoj višestrukosti" koja predstavlja skup različitih stacionarnih stanja posmatranog sistema u njegovom koncentracionom faznom prostoru. Kako atraktori periodičnih sistema sadrže mali broj tačaka i na njihovim mapama se ne vidi ta struktura, bilo je neophodno da se osmisli posebna metoda kojom se razvoj višestrukosti sa promenama kontrolnog parametra prati kroz ceo interval vrednosti. Na slici 5.10.1. krajnje desno (b_1, d_1, f_1, h_1 i j_1) prikazane su mape (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) za data dinamička stanja.

Sa slike 5.10.1. se vidi da na povratnim mapama možemo jasno da pratimo dinamiku udvajanja perioda kroz dupliranje tačaka u mapi. Međutim, tek sa mape spore višestrukosti je vidljivo da su ove promene praćene tek laganim deformisanjem (istezanjem) ove geometrijske strukture u faznom prostoru. Sve tačke povratne mape za sve slučajeve različitih dinamičkih stanja u nizu udvajanja perioda leže, u stvari, na istom objektu.



Slika 5.10.1 Vremenska serija i 2D atraktor (levo), 1D mapa (crno) (u sredini) i mapa sa odgovarajućim sporim višestrukostima (crveno) za tipičnu tranziciju u udvajanju perioda: (a, b, b₁) $j_0 = 4.8824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika 1^1 ; (c, d, d₁) $j_0 = 4.882470 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika $(1^1)_2$; (e, f, f₁) $j_0 = 4.8830 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dinamika $(1^1)_2$; (g, h, h₁) $j_0 = 4.883075 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $(1^1)_4$; (i, j, j₁) $j_0 = 4.88315 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dinamika $(1^1)_8$

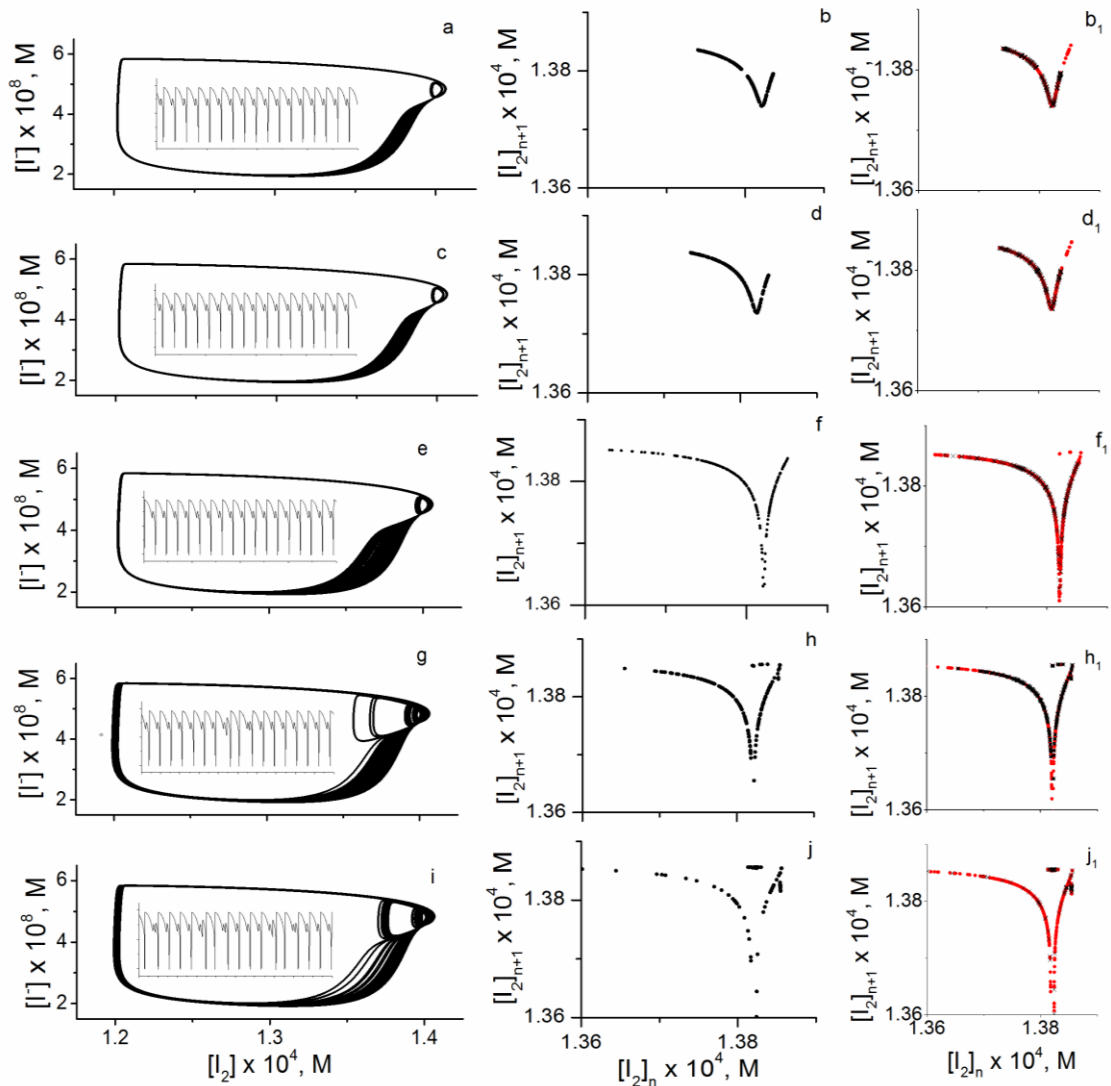
5.11. Prelaz između haosa udvojenih perioda i haosa mešanih modova kroz nestrukturani haos

Na slici 5.11.1. prikazana je sledeća sekvenca bifurkacija. Između periodičnih stanja koja odgovaraju kraju udvajanja perioda i početku dodavanja pikova, odnosno mešanih modova, javlja se haotična dinamika koja se transformiše iz one koja je najbliža haotičnom stanju $(1^1)_{2n,chaos}$ u onu koja bi se mogla opisati stanjem $1^1 1^2 (1^0)_{chaos}$. Haotični atraktor na početku ovog prelaza još ima strukturu koja zadržava karakteristike scenarija udvajanja perioda, ali se tokom prelaza javljaju novi mešani modovi koji vode ka sledećem stanju sa većim udelom OMA.

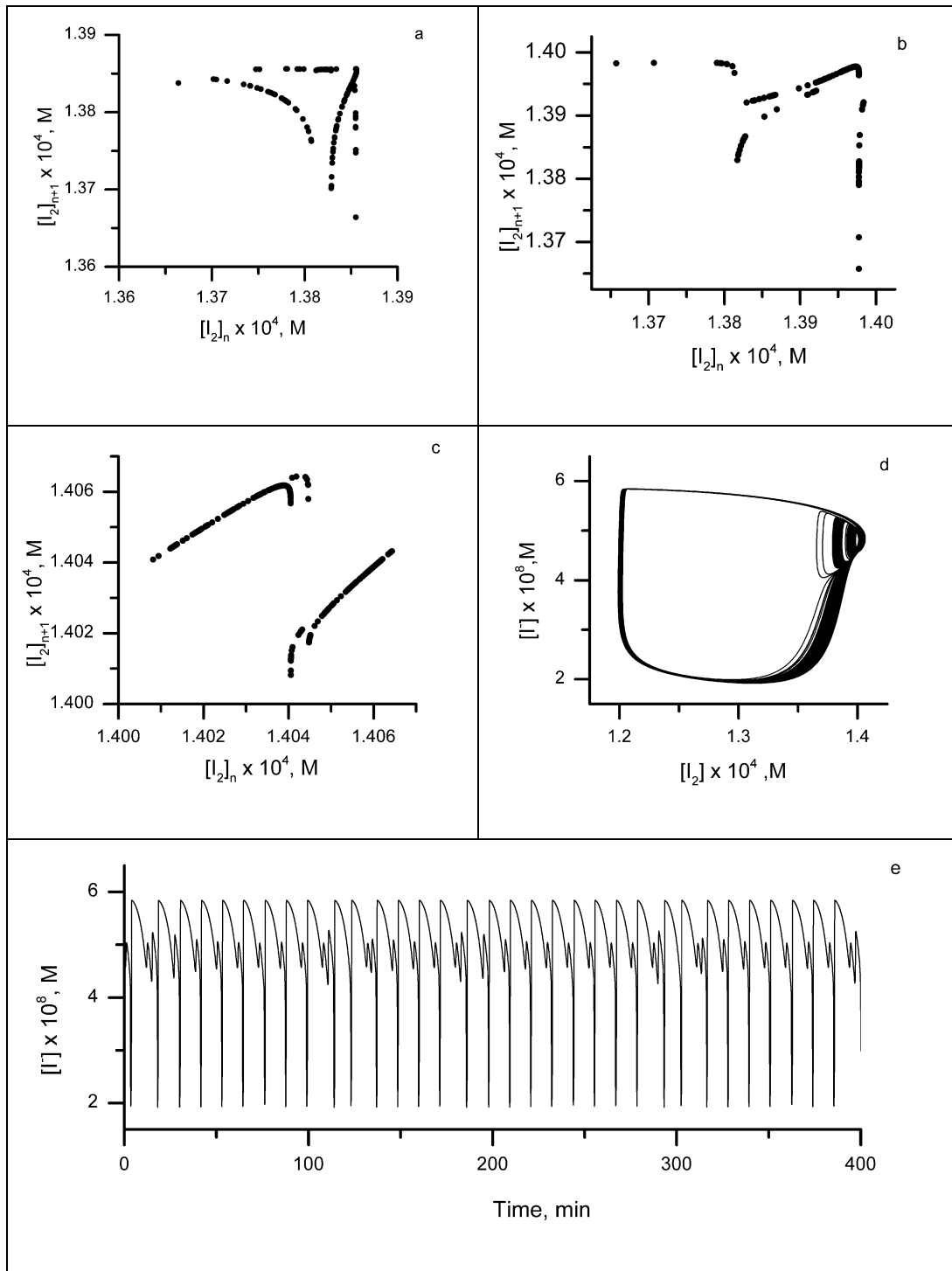
Slika 5.11.1.b pokazuje dve jasno odvojene trake pozicionirane na 1D mapama OVA. Jedna od te dve trake je presavijena u posmatranom preseku prostora. Između njih je jasno uočljiv procep.

Sa daljim povećanjem brzine protoka, dve grane povratne mape se prvo spajaju slika 5.11.1. (d), nestrukturani haos. Pojava nove forme haosa, strukturnog haosa mešanih modova, je praćena pojavom novih grana na 1D mapi (slika 5.11.1. (f), (h) i (j)). Slika 5.11.1. (d), označava pravi haos bez ikakve unutrašnje strukture, a odgovarajuća mapa dokaz da u sistemu postoji haos.

Još kompleksnija struktura 1D povratnih mapa sa više grana se uočava pri brzini protoka $j_0 = 4.88360 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, slika 5.11.2, gde je broj velikih i malih oscilacija u jednom periodu približno podjednako zastupljen, ali se još uvek smenjuju u nepravilnim nizovima



Slika 5.11.1 Vremenska serija i 2D atraktor (levo), 1D mapa (u sredini) i 1D mapa (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) za tipični prelaz iz jedne u drugu vrstu strukturnog haosa kroz nestrukturni haos [118] (a, b, b₁) $j_0 = 4.88326 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i strukturni haos perioda udvajanja koji u sebi ima dinamiku tipa 1^1 (c, d, d₁) $j_0 = 4.88328 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, nestrukturni haos tipa 1^1 dinamike; (e, f, f₁) $j_0 = 4.883377 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, nestrukturni haos u kome se javljaju pored 1^1 prvi segmenti drugačijih dinamika; (g, h, h₁) $j_0 = 4.88338 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, strukturni haos perioda dodavanja sa dinamikom koja sadrži haotičnu smešu segmenata tipa 1^1 , 1^2 i 1^0 , (i, j, j₁) $j_0 = 4.88341 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa istom dinamikom kao u prethodnom slučaju, ali uz sve veće nagomilavanje oko nastajuće nove dinamike 1^2 .



Slika 5.11.2 1D mapa, vremenska serija i 2D atraktor za $j_0 = 4.88360 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

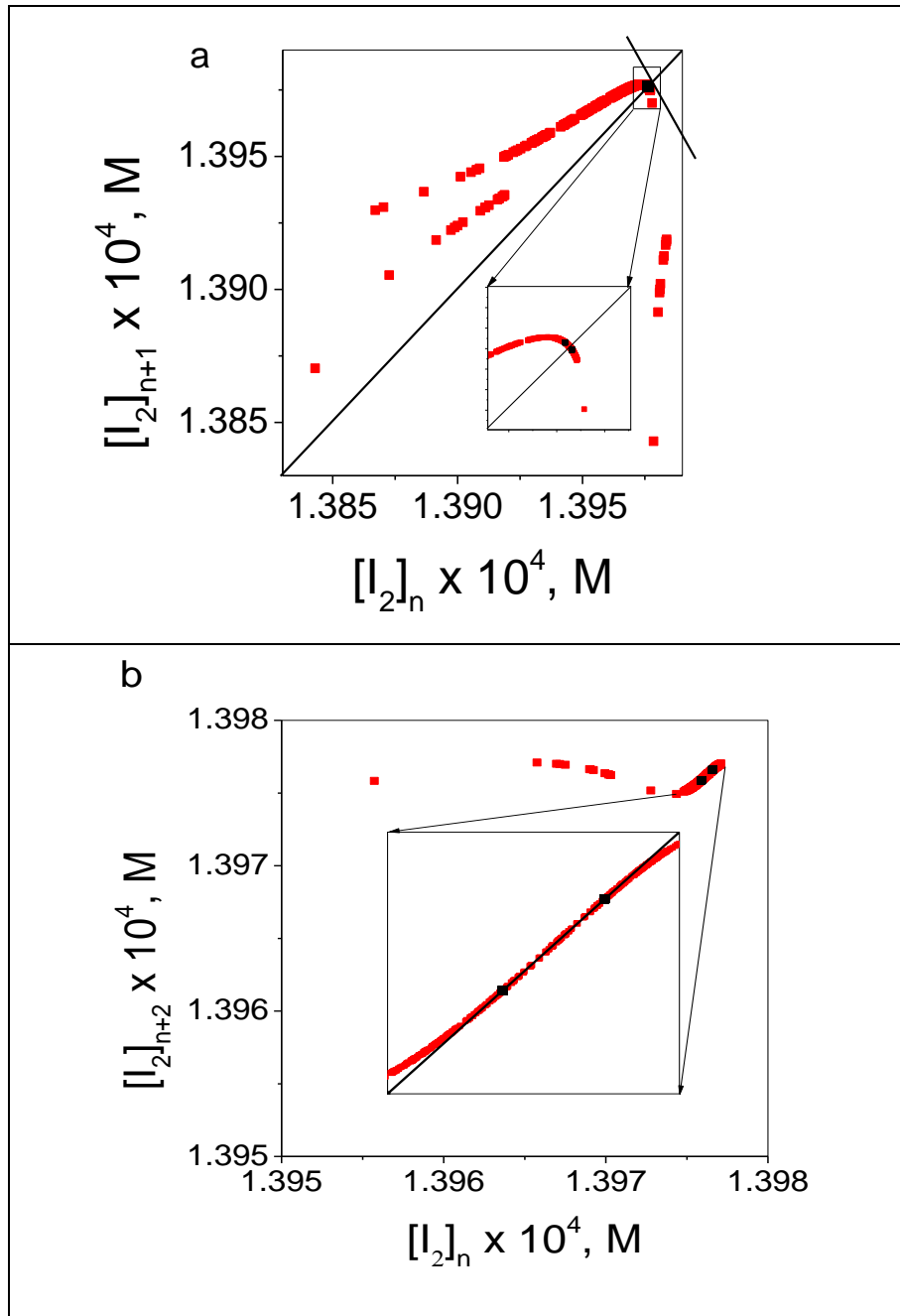
Ove dodatne grane ukazuju na složeni oblik spore višestrukosti u ispitivanom regionu brzine protoka. One su posledica mehanizma istezanja i savijanja grana, odnosno površi spore višestrukosti koji indukuje haos. Ova osobina korespondira sa

širokom trakom atraktora u faznom prostoru (slika 5.11.2 d) i neregularnim sekvencama SAO i LAO u vremenskoj seriji (Slika 5.11.2 e).

U poglavlju 5.7 je rečeno da se iz mape i odgovarajuće spore višestrukosti može odrediti nagib tangente u fiksnoj tački, koji je mera haotičnosti sistema ukoliko je dobijena veličina po apsolutnoj vrednosti veća od jedinice, odnosno odlika i potvrda periodike sistema ukoliko je ova veličina po apsolutnoj vrednosti manja od jedinice. Takođe je rečeno da su mape i spore višestrukosti malih oscilacija posebno zanimljive u analizi dinamike tipa n^1 (kada se sistem sastoji od više velikih i jedne male oscilacije), a mape i spore višestrukosti velikih oscilacija u analizi dinamike 1^n (kada se sistem sastoji od jedne velike i više malih oscilacija). Kako je u radu ispravnost metode proverena na delu dinamičkog sistema koji se sastoji od podjednakog broja velikih i malih oscilacija u jednom periodu, nagib se može određivati iz mapa i odgovarajućih sporih višestrukosti velikih ili mapa i odgovarajućih sporih višestrukosti malih oscilacija. Mi smo se odlučili da analiziramo mape i odgovarajuće spore višestrukosti malih oscilacija.

Protoku $j_0 = 4,8824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ odgovara dinamičko stanje 1^1 koje se na mapi malih oscilacija manifestuje pojavom jedne tačke koja se nalazi na glavnoj dijagonali, slika 5.7.1 a. Kako nije moguće odrediti tangentu u jednoj tački, za dati protok prikazuju se paralelno mape i odgovarajuće spore višestrukosti zato što spora višestrukost predstavlja skup različitih stacionarnih stanja posmatranog sistema u njegovom koncentracionom faznom prostoru. Dobijena vrednost nagiba je po apsolutnoj vrednosti manja od jedinice (0.76730) i pokazuje da je sistem periodičan. Dalje, protoku $j_0 = 4,882470 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ odgovara dinamičko stanje $(1^1)_2$ koje se na mapi malih oscilacija manifestuje pojavom dve tačke između kojih prolazi glavna dijagonala, slika 5.11.3. Fiksna tačka mape $I_2(n+1)=f(I_2(n))$ ne može biti stabilna u slučaju udvojenog perioda jer do ponavljanja dolazi tek u svakom drugom prolazu kroz ravan Poenkareovog preseka. Određivanje nagiba tangente na sporoj višestrukosti samo potvrđuje nestabilnost. Stabilnu fiksnu tačku u ovom slučaju treba očekivati u mapi $I_2(n+2) = f(I_2(n))$ (Slika 5.11.3b. Na ovaj način zaobilazimo svaku drugu tačku). Zaista, na ovoj mapi nalazimo dve fiksne tačke kojima odgovaraju dve tačke povratne mape. Ova situacija je međutim iskomplicovana činjenicom da se spora višestrukost u celom

intervalu između ove dve tačke gotovo poklapa sa glavnom dijagonalom. Zato je nagib tangente u ovim tačkama veoma blizu jedinici po apsolutnoj vrednosti (1.14030) i nije moguće precizno određivanje njegove vrednosti.



Slika 5.11.3. 1D mape i odgovarajuće spore višestrukosti koje odgovaraju protoku $j_0 = 4,882470 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$: (a) zavisnost $n+1$ od n i (b) zavisnost $n+2$ od n

Iako atrkatori haotičnih sistema relativno dobro oslikavaju lokalnu strukturu spore višestrukosti, jer svojom složenom putanjom u faznom prostoru prekrivaju njen znatniji deo, radi jasnijeg prikazivanja primenje metode mape malih oscilacija su prikazane paralelno sa svojim odgovarajućim višestrukostima. U slučaju haosa mešanog moda, za različite vrednosti protoka j_0 , dobijene vrednosti nagiba tangente po apsolutnoj vrednosti su veće od jedinice, što ukazuje na pojavu haotičnosti sistema, slika 5.7.1 b. Dobijene vrednosti nagiba prikazane su u tabeli 5.11.1.

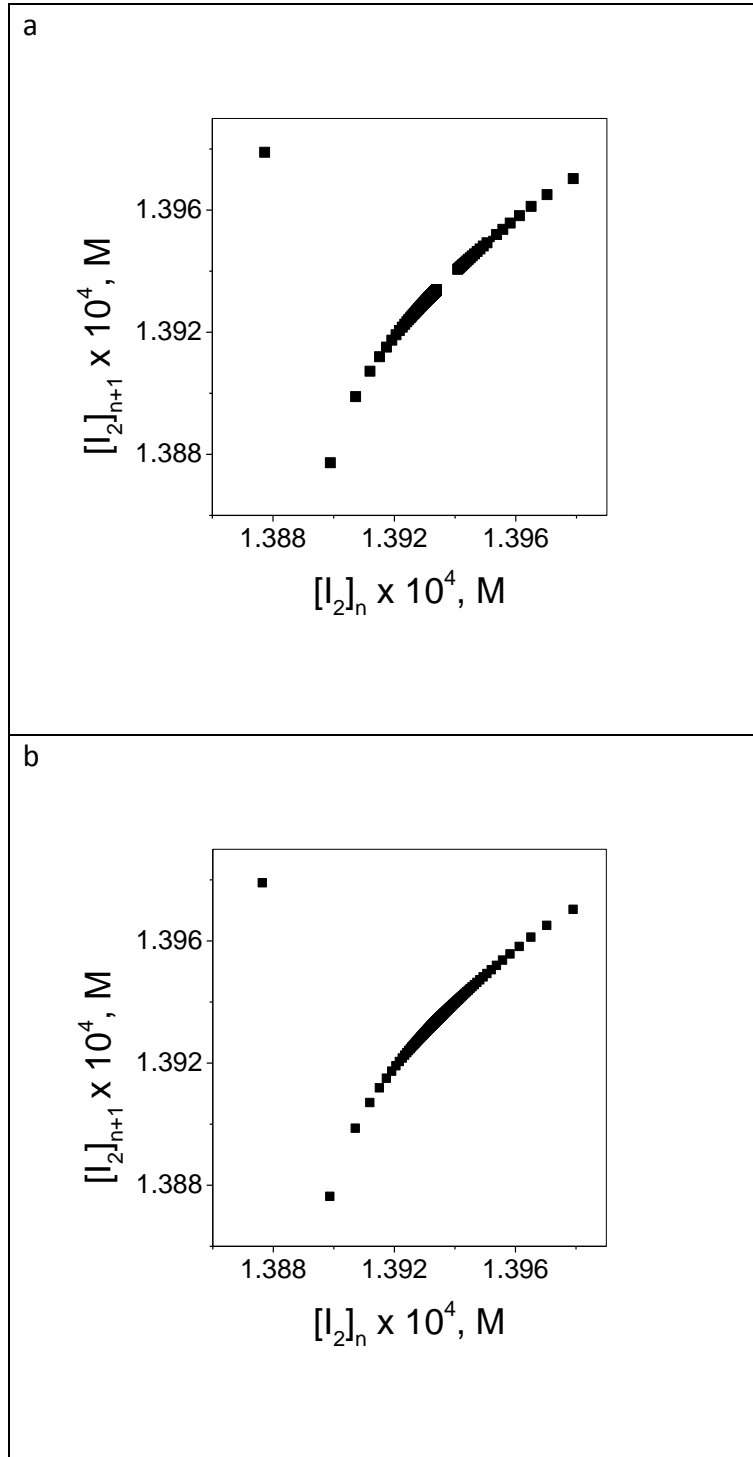
Tabela 5.11.1. Vrednosti nagiba tangente u fiksnoj tački za različite vrednosti kontrolnog parametra, j_0

Protok, $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Dinamika	Vrednost nagiba tangente u fiksnoj tački
4.882400	1^1 periodika	0.76730
4.882470	$(1^1)_2$ periodika	1.14030
4.883260	Haos mešanog moda	1.31750
4.883380	Haos mešanog moda	1.33671
4.883410	Haos mešanog moda	1.23500

Analiza mrežnih mapa nam omogućava da sagledamo vremensku dinamiku u povratnim mapama. Ova metoda je posebno interesantna u nekim graničnim slučajevima kada se tip dinamičkog stanja drugačije ne može jasno prepoznati. U slučaju protoka $j_0 = 4,880052 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ mape dobijene pod standardnim uslovima (Slika 5.11.4 a) ukazuju na dve grane koje teže da se spoje. Izolovana tačka van ove grane ukazuje nam da se u tom slučaju ipak dešava nešto neobično. Tek mrežna mapa (Slika 5.11.4. a) nam pokazuje da se ovde radi možda o dinamici haotičnog tipa $2^1(1^1)_n$ gde je n jako veliki broj. Ponavljanjem simulacije pod još rigoroznijim uslovima dobija se povratna mapa (Slika 5.11.4. b) na kojoj su dve grane stopljene u jednu.

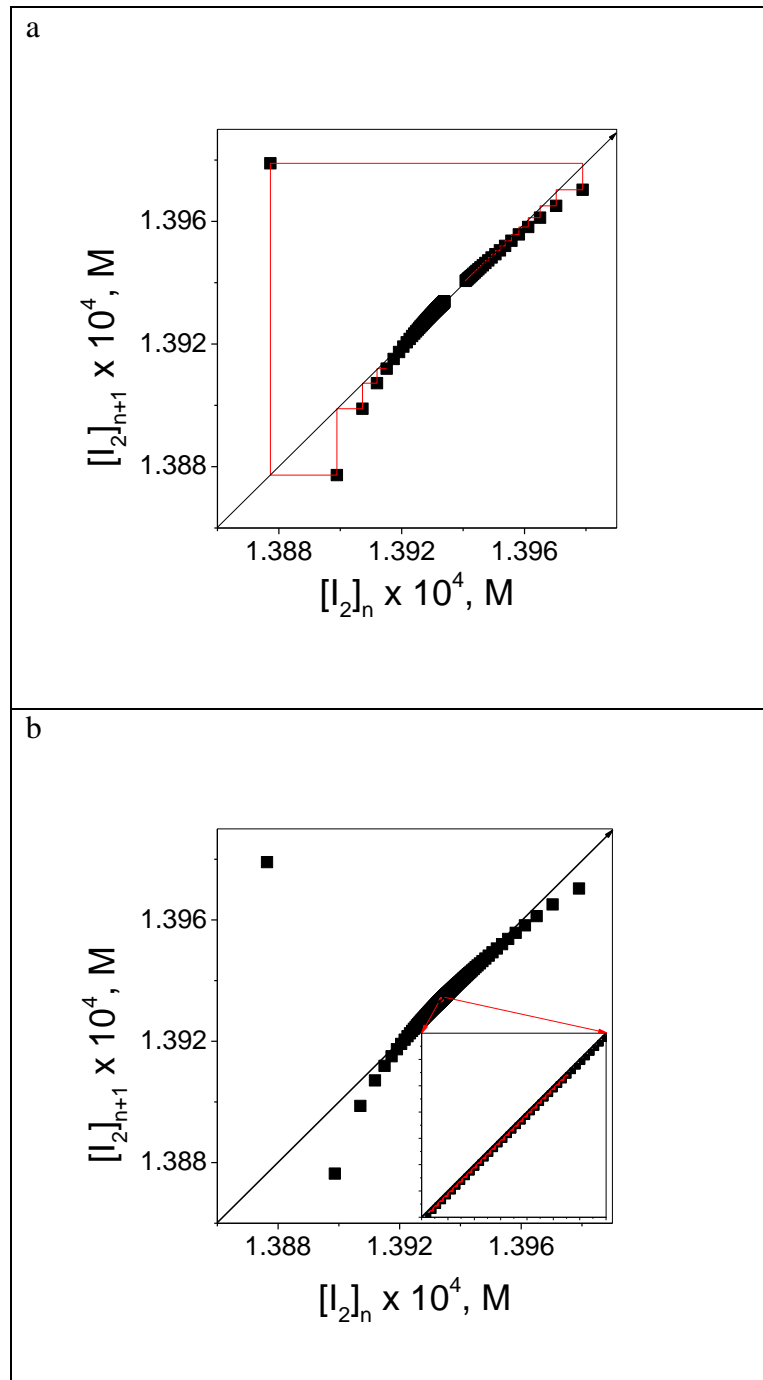
Tako dolazimo do otkrića da ovaj sistem u veoma dugom nizu oscilacija tipa $(1^1)_n$ prvo lagano i sporo prilazi tački nagomilavanja, a zatim počinje i da se udaljava od nje, sve dok ne napravi diskretnu ekskurziju tipa 2^1 koja ga vraća na početak. Sa

daljim povećanjem protoka, sistem prelazi u nestrukturani haos koji se sastoji od haosa segmenata oblika 1^1 .



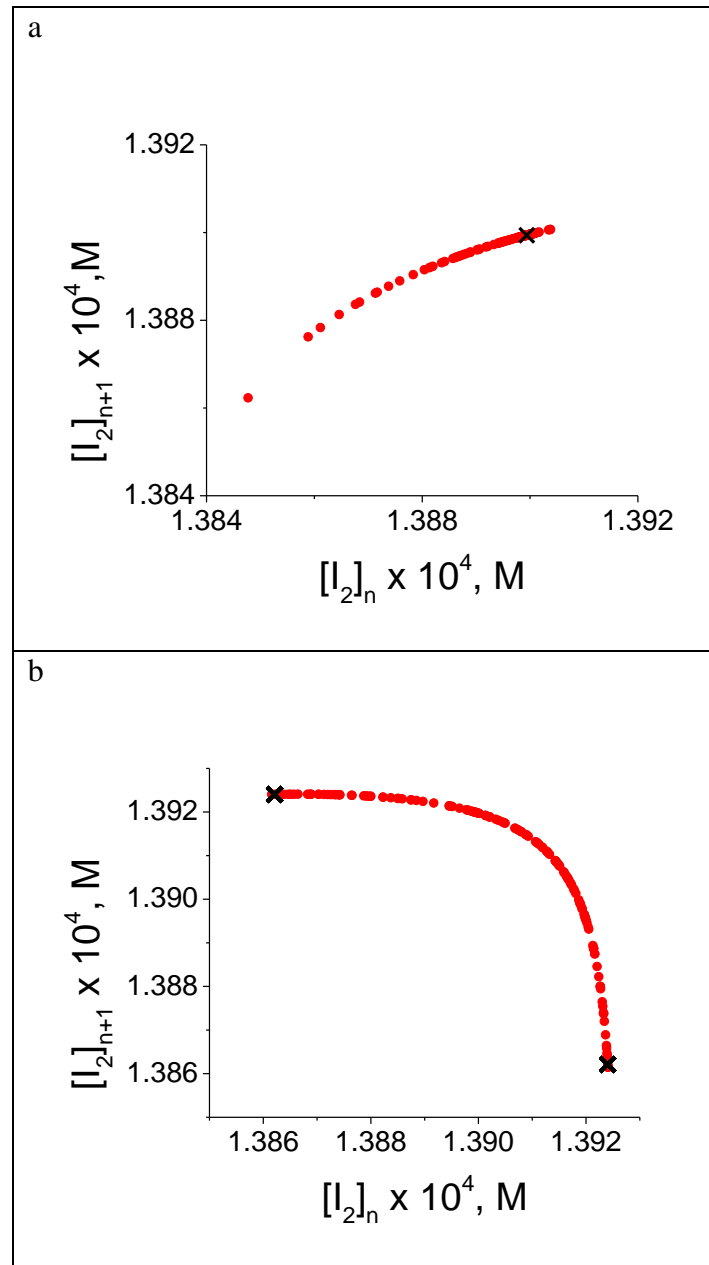
Slika 5.11.4. 1D mape koje odgovaraju protocima: (a, b) $j_0 = 4.870052 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, mešani mod $2^1(1^1)_n$.

Na slici 5.11.5, prikazane su zajedno 1D mape i mrežne mape koje odgovaraju protoku $j_0 = 4,880052 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (dinamika sistema, mešani mod $2^1(1^1)_n$). Simulacija pod (a) je rađena pod standardnim uslovima, dok je pod (b) vremenski interval radjen sa više kontinuiranosti i dužim vremenskim intervalom.

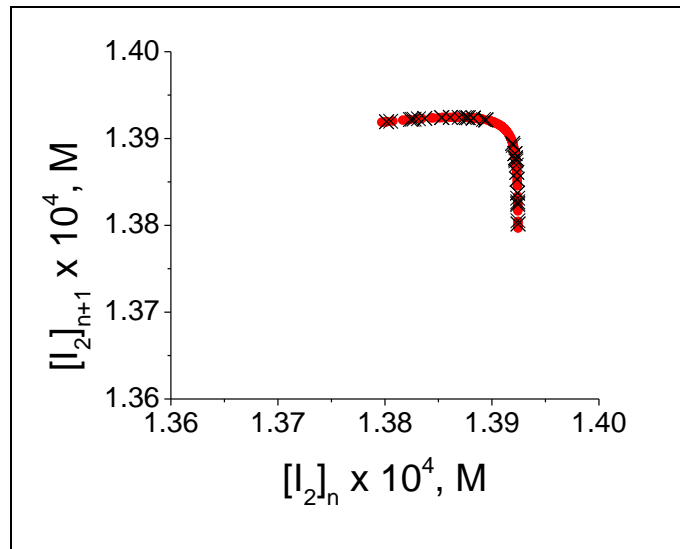


Slika 5.11.5. 1D mape i odgovarajuće mrežne mape koje odgovaraju protocima: (a, b) $j_0 = 4.880052 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, mešani mod $2^1(1^1)_n$.

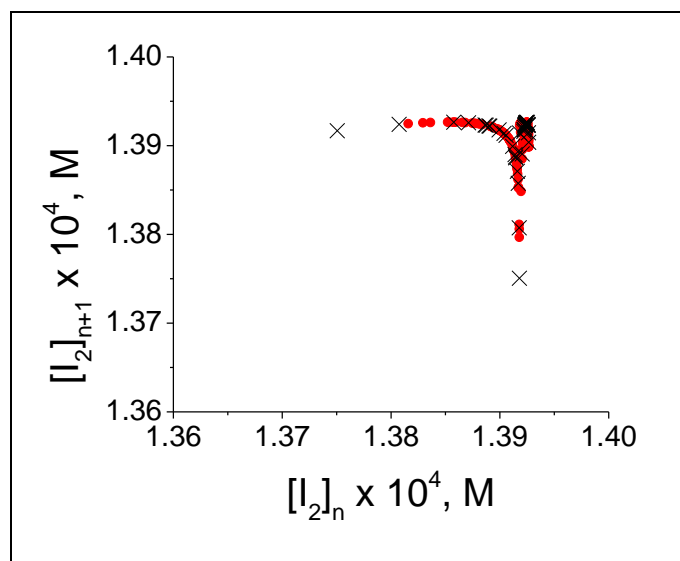
Mape i spore višestrukosti malih oscilacija su posebno zanimljive u analizi dinamike tipa n^1 gde se uočava kako sa porastom protoka počinju da se javljaju nove grane i postupno sve više dobijaju na značaju - dinamika se prebacuje sa leve na desnu granu mape, slike 5.11.6 - 5.11.10.



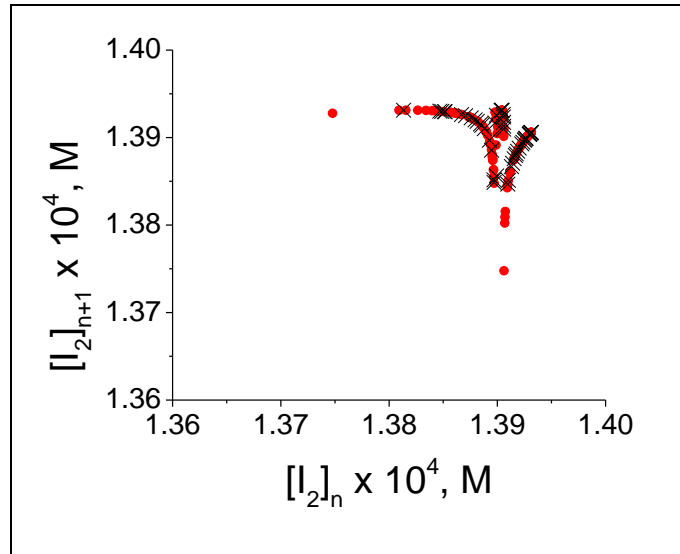
Slika 5.11.6 1 D mapa (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) malih oscilacija koji odgovaraju protoku: (a) $j_0 = 4.8270 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika 4^1 i (b) $j_0 = 4.8292 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika udvojenih perioda $(4^1)_2$



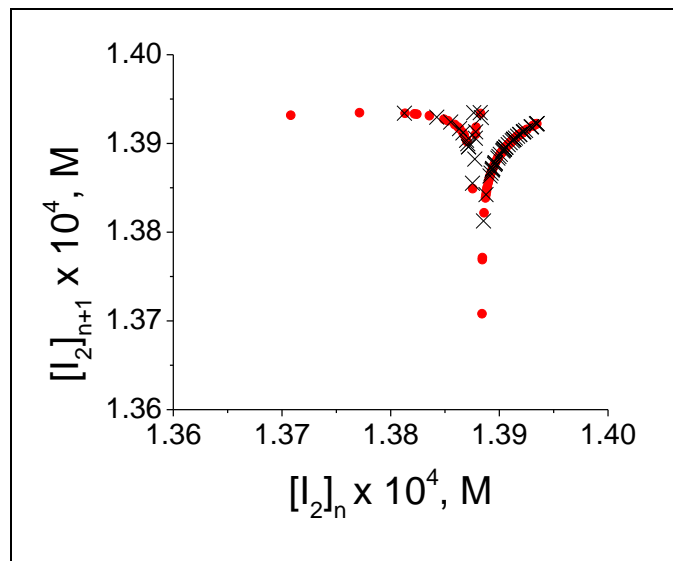
Slika 5.11.7 1 D mapa (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) malih oscilacija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.829250 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ nestrukturni haos sa nepravilnim ponavljanjem različitih paketa 4^1



Slika 5.11.8 1 D mapa (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) malih oscilacija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8296 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ haos mešanih modova sa nepravilnim ponavljanjem različitih paketa $4^1 5^1$

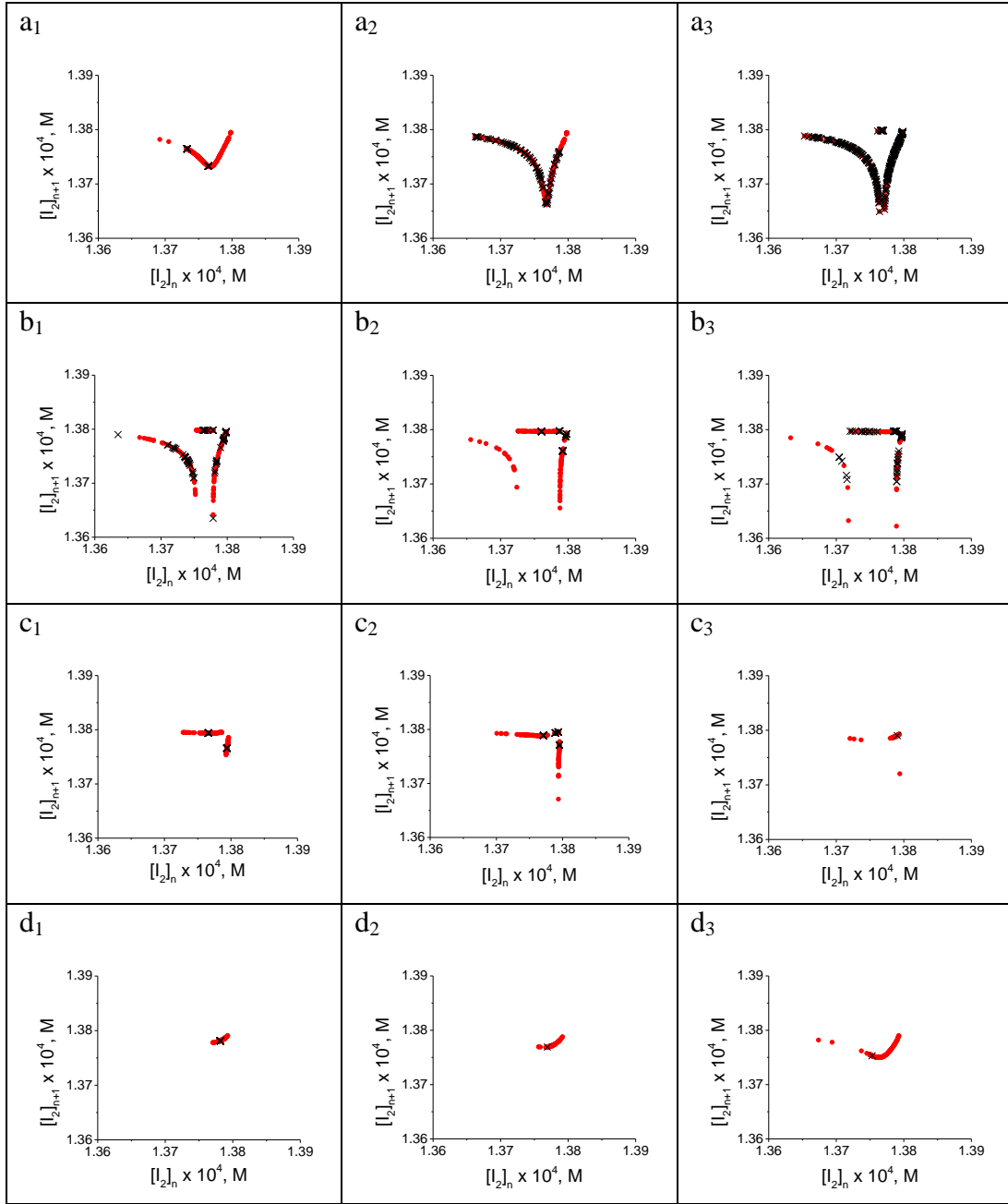


Slika 5.11.9. 1 D mapa (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) malih oscilacija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.83051 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ haos mešanih modova sa nepravilnim ponavljanjem različitih paketa $3^1 4^1 5^1 6^1 7^1$



Slika 5.11.10. 1 D mapa (crno) i odgovarajuće spore višestrukosti (crveno) malih oscilacija koji odgovaraju protoku $j_0 = 4.8313 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ haos mešanih modova sa nepravilnim ponavljanjem različitih paketa $3^1 4^1 5^1 6^1$

U oblasti dinamike 1^n sistem je znatno osetljiviji na promene protoka, ali se promene ovde uočavaju najviše u mapama velikih oscilacija. Dolazi do veoma brzog smenjivanja grana na kojima leže tačke atraktora i pri veoma malim promenama protoka, slika 5.11.11.



Slika 5.11.11 1D mape mape i spore višestrukosti velikih oscilacija koji odgovaraju protocima: (a₁) $j_0 = 4.9940 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika $(1^6)_2$, (a₂) $j_0 = 4.99425 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ strukturalni kaos 1^6 , (a₃) $j_0 = 4.994275 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ kaos mešanog moda $1^6 1^7$; (b₁) $j_0 = 4.9945 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ kaos mešanog moda $(1^6)(1^7)$, (b₂) $j_0 = 4.9955 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika mešanog moda $(1^6)_2 1^7 1^6 1^7$, (b₃) $j_0 = 4.9958 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ kaos mešanog moda $1^6 1^7$; (c₁) $j_0 = 4.997 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika $1^6 1^7$, (c₂) $j_0 = 4.999 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika $1^6(1^7)_3$, (c₃) $j_0 = 5.001 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika 1^7 ; (d₁) $j_0 = 5.002 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika 1^7 , (d₂) $j_0 = 5.003 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika 1^7 , (d₃) $j_0 = 5.004 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ periodika 1^7 .

Na slikama 5.11.11 a_1 - a_3 , sistem kreće iz periodičnog stanja i prelazi u haotično stanje koje je okarakterisano promenom oblika spore višestrukosti od glatke krive oblika v sa minimumom do praktično diskontinualne krive sa prekidom. Sa daljim povećanjem protoka, javlja se nova grana, slika a_3 . Zatim, se sa daljim povećanjem procep između dve prvobitne grane povećava, i produžava se novonastala grana između njih, slika b_1 - b_3 . Uporedo sa prikazanim promenama smanjuje se broj tačaka povratne mape na levoj grani spore višestrukosti. Zatim, sistem potpuno gubi levu stranu sa daljim povećanjem protoka i prelazi u novo periodično stanje, slika c_1 - c_3 . Odmah zatim, gubi se i desna strana, slika d_1 - d_3 i novonastala grana postupno poprima oblik nove periodike kojoj ponovo odgovara spora višestrukost oblika v .

6. ZAKLJUČAK

U radu su date mogućnosti korišćenja jednodimenzionih mapa za ispitivanje dinamike složenih nelinearnih reakcionih sistema, a posebno kompleksnih periodičnih i haotičnih stanja i prelaza između njih.

Pored toga, razvijene su nove metode primene 1D mapa u analizi vremenskih serija dinamičkih sistema. Metode su primenjene na različite tipove dinamike u oscilatornoj reakciji Bray-Liebafsky.

Za dodatno bolje opisivanje sistema u radu je razvijena i po prvi put korišćena metoda analize manifolda („spore višestrukosti“). Ovom metodom je pokazano da atraktori haotičnih sistema relativno dobro oslikavaju lokalnu strukturu ove višestrukosti, jer prekrivaju njen znatniji deo, za razliku od atraktora periodičnih sistema koji sadrže mali broj tačaka, pa se na njihovim mapama ta struktura ne vidi.

Primenom jednodimenzionih mapa i metoda koje proističu iz njih, kao što je ona bazirana na ispitivanju spore višestrukosti, ona bazirana na ispitivanju tangente u fiksnoj tački ili ona bazirana na analizi mrežnih mapa, sve na modelu Bray-Liebafsky reakcije, pokazano je da se jednodimenzione mape mogu uspešno koristiti za definisanje periodičnih i aperiodičnih dinamičkih stanja složenih reakcionih sistema.

7. LITERATURA

1. Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, V. Vukojević, S. Anić, *Dinamika nelinearnih procesa*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2011.
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.
13. V.P. Zhdanov, *Physica D*, 144 (2000) 87.
14. R. Larter, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 415.
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.
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.
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.
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*

- Radiation Medicine, 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-Liebafsky oscilatorna reakcija, u S. Anić i D. Marković, Profesoru Draganu Veselinoviću, Beograd, 2001.
- e) P. Sevcík, K. Kissimonová, Ljubica Adamčikova, J. Phys. Chem. A 104, (2000) 3958.
- f) K. Kissimonová, I. Valent, Ljubica Adamčikova, P. Sevcík, Chemical Physics Letters, 341(2004) 345.
38. G. Schmitz, J. Chim. Soc. 84 (1987) 957.
39. S. Anić, Lj Kolar-Anić, J.Chem Soc.Faraday trans, 1988, 84 (108) 3413
40. S. Anić, Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonik-peroksida, Doktorska teza, Prirodno matematički fakultet, Institut za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1987.
41. J.Ćirić, S.Anić, Lj.Kolar-Anić, Science of sintering, 2000,39,187
42. H. Degn, Acta. Chem. Scand., 21 (1964) 791.
43. D. Stanisavljev, Uticaj H₂O i D₂O na odvijanje Bray Liebafsky oscilatorne reakcije, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
44. H.A. Liebafsky, 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-Liebafsky 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-Liebafsky 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. 19 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.
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. 109
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.
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.A. L. Kawczynski and P E. Strizhak, *The Journal of Chemical Physics* **112**, 6122 (2000)
- 102 M. Desroches, J. Guckenheimer, B. Krauskopf, C. Kuehn, H. Osinga, M. Wechselberger, *SIAM Review* 54 (2012) 211-288.
103. M. Krupa, N. Popovic, and N. Kopell, *SIAM J. Applied dynamical systems* 7 (2008) 361–420.
104. Ž. Čupić, A. Ivanović-Šašić, S. Anić, B. Stanković, J. Maksimović, L. Kolar-Anić, and G. Schmitz, *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, 69 (2013) 805-830.
105. A. Z. Ivanović-Šašić, V. M. Marković, S. R. Anić, Lj. Z. Kolar-Anić and Ž. D. Čupić, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(45) (2011) 20162-20171.
106. A. Z. Ivanovic , Z. D. Cupic, M. M. Jankovic, Lj. Z. Kolar-Anic and S. R. Anic, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, Volume 10, Issue 38, pp 5848 - 5858.
107. G. Shmitz, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, T. Grozdić and V. Vukojević, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 10361.
108. A. Z. Ivanović-Šašić, V. M. Marković, S. R. Anić, Lj. Z. Kolar-Anić and Ž. D. Čupić, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(45) (2011) 20162-20171.
109. Maselko, J.; Swinney, H. L. *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 6430.
110. G. Schmitz, Models for the oscillating reactions nullclines and steady states, in: *Physical Chemistry '98*, S. Ribnikar, S. Anić (Eds.), Soc. Phys. Chemists of Serbia, Belgrade, 1998, pp.173-179.
111. Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, G. Schmitz, S. Anić, , *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 3718-3728.

112. Steven H. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos With Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering*, Perseus Books Publishing, L.L.C., Reading, Massachusetts, USA, 1994

BIOGRAFIJA AUTORA

Magistar fizičko-hemijskih nauka, Stevan Blagojević rođen je 20. 03. 1969. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju.

Studije fizičke hemije, na PMF-u u Beogradu, upisao je 1987. godine, a 1993. diplomirao sa srednjom ocenom 8,87 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom radu, za koji je dobio nagradu iz fonda "Sestre Bulajić".

Odmah po završetku studija, 1993. godine, upisao je poslediplomske magistarske studije na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu i magistrirao 1996. godine odbranom magistarske teze: "*Proučavanje razlaganja perborata monohidrata u prisustvu jonoizmenjenih zeolita tipa NaA voltametrijskim metodama*", pod mentorstvom prof dr Dušana Vučelića i prof dr Desanke Sužnjević.

Od 1993. godine stalno je zaposlen u Institutu za opštu i fizičku hemiju (IOFH) gde je sada u zvanju istraživač-saradnik, rukovodilac laboratorije i zamenik tehničkog rukovodioca laboratorije IOFH

Kandidat se, osim profesionalnog rada na poslovima i zadacima iz oblasti fizičko-hemijskih analiza, u IOFH, bavi i naučno-istraživačkim radom u oblasti nelinearnih nauka. Istraživač je na Projektu 172015 "Dinamika nelinearnih fizičko-hemijskih i bioloških sistema sa modeliranjem i predviđanjem njihovih ponašanja pod neravnotežnim uslovima", pod rukovodstvom prof dr Ljiljane Kolar-Anić, koji finansira MPNTR Republike Srbije.

PRILOZI

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Стеван Н. Благојевић
број индекса

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом
"ЈЕДНОДИМЕНЗИОНЕ МАПЕ КОМПЛЕКСНИХ И ХАОТИЧНИХ
ОСЦИЛАЦИЈА РЕАКЦИЈЕ *BRAY-LIEBHAFSKY*"

- 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 докторанда

У Београду, 08.08.2014



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Стеван Благојевић

Број индекса _____

Студијски програм Физичка хемија

Наслов рада _____

Ментор _____

Потписани/а Стеван Благојевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 08.08.2014



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

"ЈЕДНОДИМЕНЗИОНЕ МАПЕ КОМПЛЕКСНИХ И ХАОТИЧНИХ
ОСЦИЛАЦИЈА РЕАКЦИЈЕ BRAY-LIEBHAFSKY"

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 докторанда

У Београду, 08.08.2014



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.