

Predmet: **Nove fizičko-hemijske metode**

Tema: Specifične metode ispitivanja dinamike složenih reakcionih sistema

Predavač: Željko Čupić, zcupic@msn.com

Sadržaj

I čas

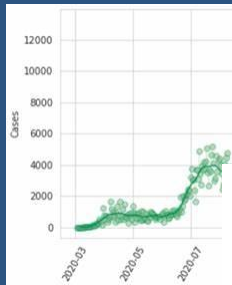
1. Složeni reakcioni sistemi
2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema
3. Modeliranje složenih reakcionih sistema

Sadržaj II časa

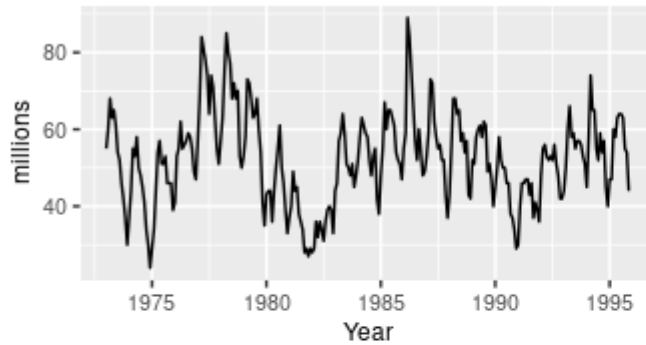
- Analiza vremenskih serija
- Rekonstrukcija atraktora
- Poenkareovi preseci i mape
 - Cobweb dijagrami
 - Fiksna tačka

Sadržaj II časa

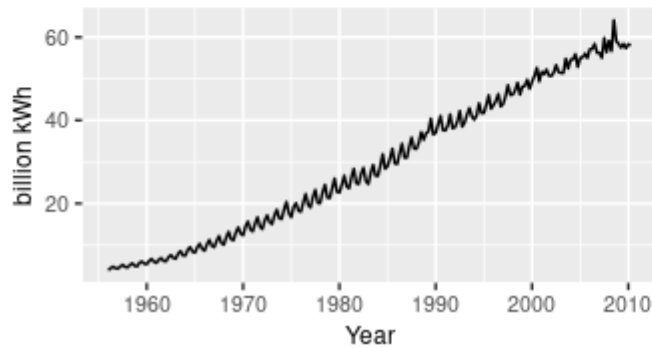
- **Analiza vremenskih serija**
- Analiza atraktora
- Poenkareovi preseki i mape
 - Cobweb dijagrami
 - Fiksna tačka



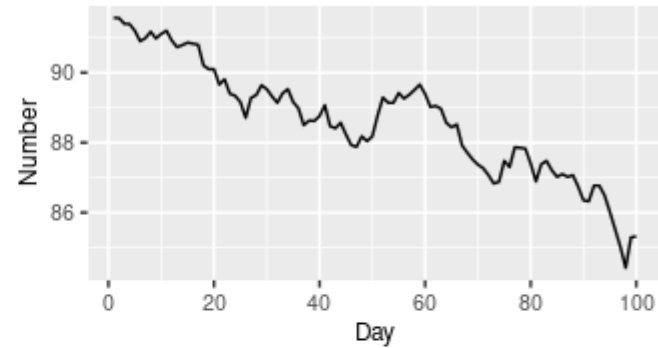
Sales of new one-family houses, USA



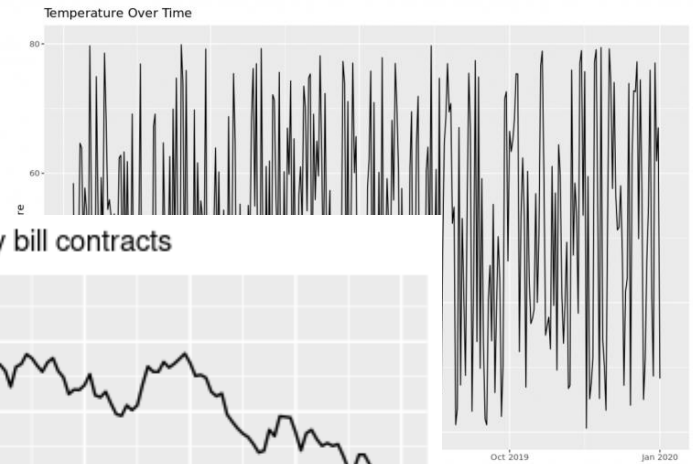
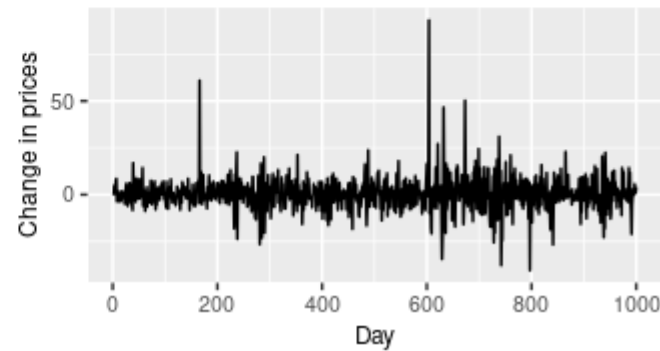
Australian quarterly electricity production



US treasury bill contracts



Google daily changes in closing stock price

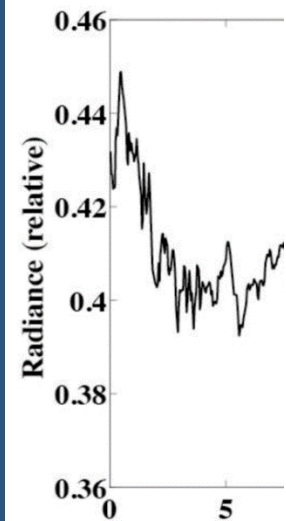


temperatura



Srčani puls

Covid 19

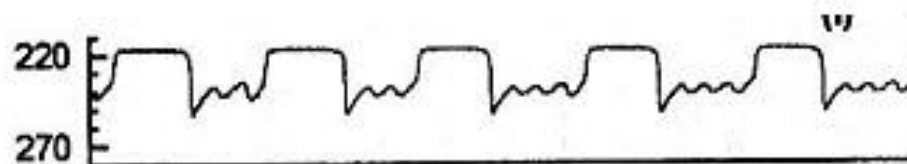


Fluorescencija fitoplanktona

Vremenske serije

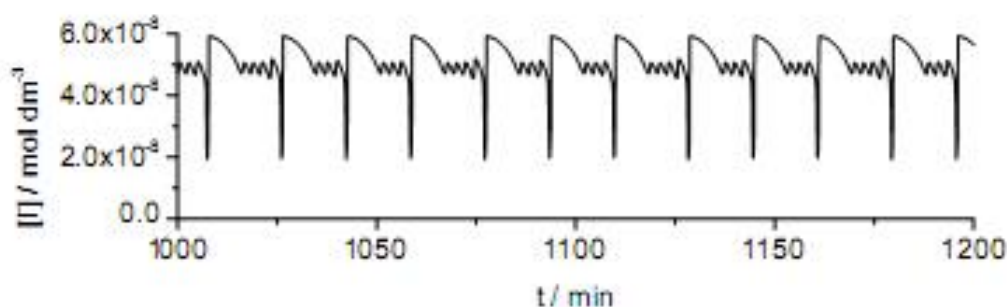
BL reakcije u dobro mešajućem otvorenom reaktoru.

Eksperimentalna ispitivanja



Vukojević, V.; Anić, S.; Kolar-Anić, Lj. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10731.

Numeričke simulacije



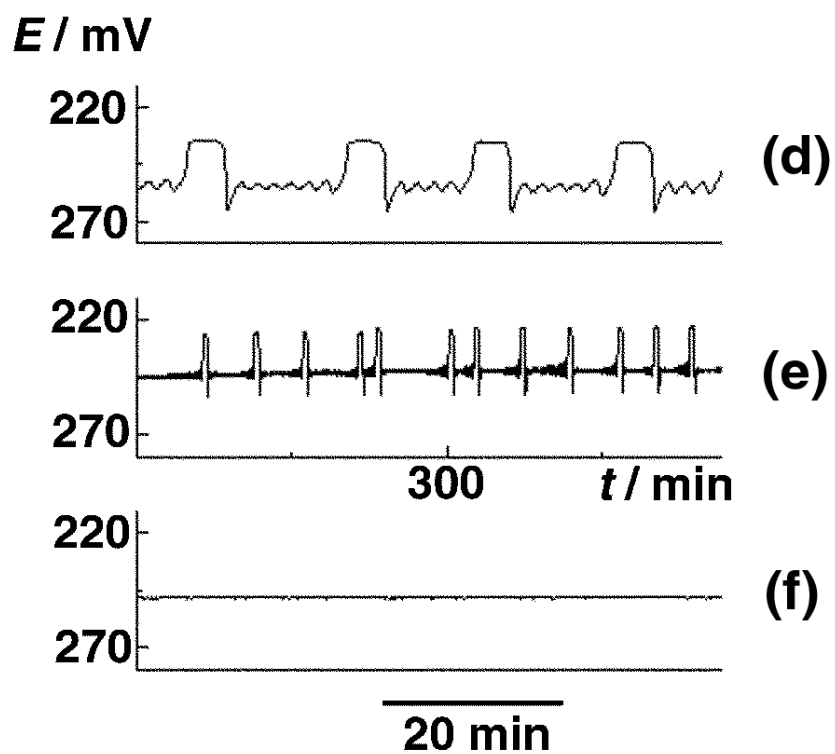
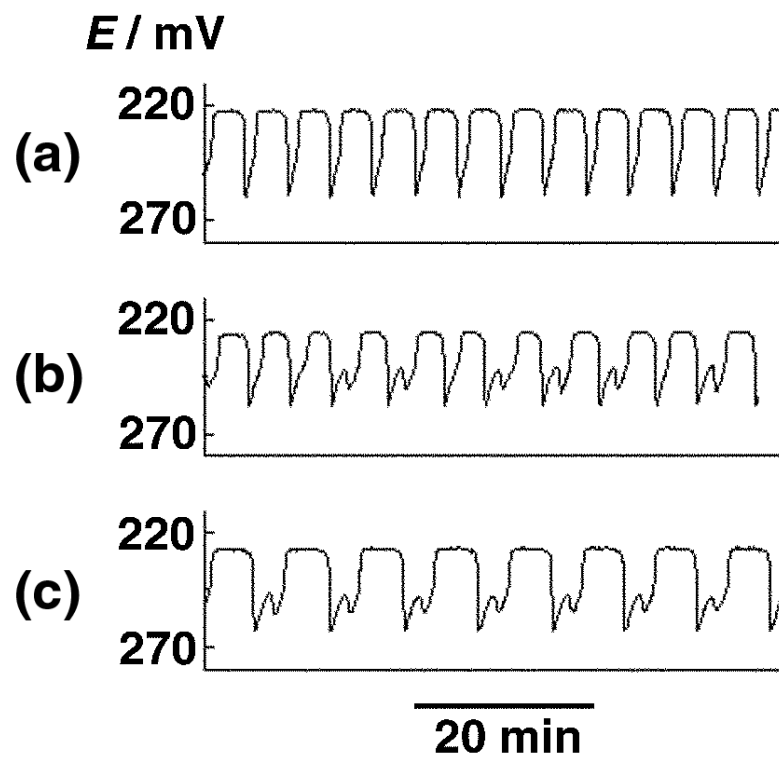
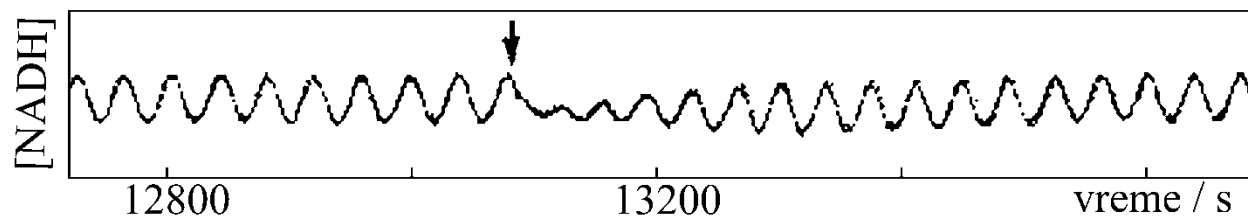
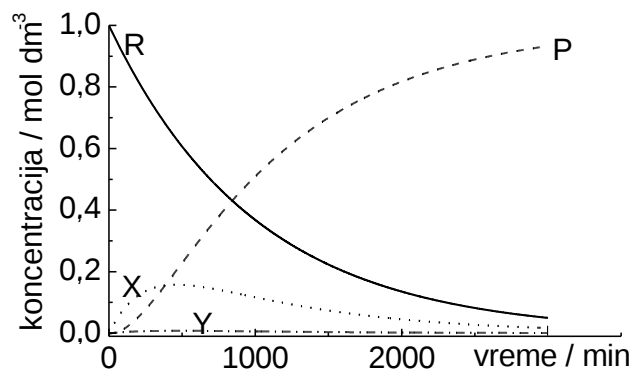
Lj. Kolar-Anić, T. Grozdić, Ž. Čupić, G. Schmitz, V. Vukojević, S. Anić,
In *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, SPCS, Beograd 2004. p.115

Time (min)	Reactor Temperature ©
0	26,486
0,3336	27,056
0,6671833	29,122
1,0007833	31,518
1,3343833	34,011
1,6679667	36,374
2,0015667	38,55
2,33515	40,033
2,66875	40,177
3,00235	39,638
3,3359333	39,27
3,6695333	39,354
4,0031333	39,635
4,3367167	39,829
4,6703167	39,866
5,0039	39,821
5,3375	39,806
5,6711	39,83
.....	

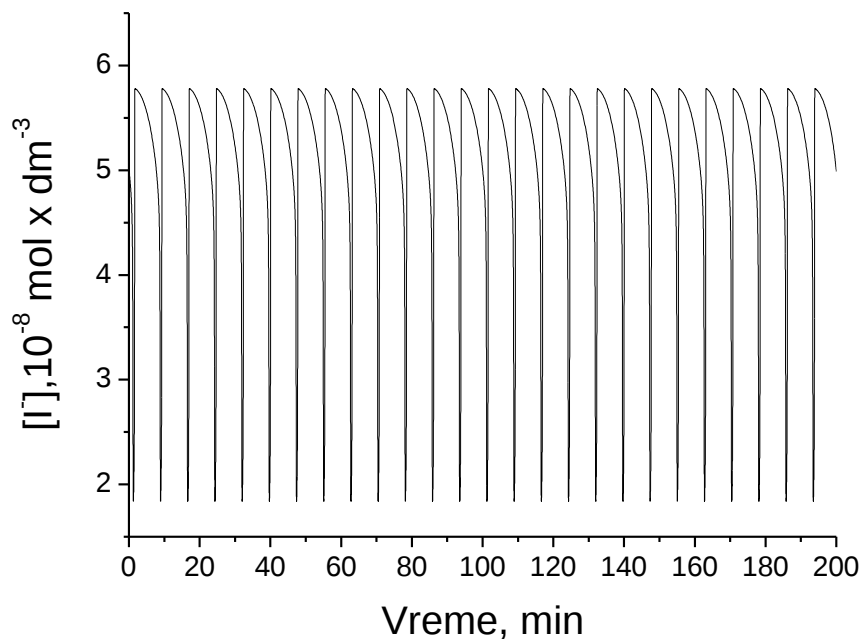
Временске серије заправо представљају дигитални запис мереног сигнала са било ког лабораторијског инструмента који користимо за праћење стања испитиваног реакционог система.

	Reactor Temperature ©
	26,486
	27,056
	29,122
	31,518
	34,011
	36,374
	38,55
	40,033
	40,177
	39,638
	39,27
	39,354
	39,635
	39,829
	39,866
	39,821
	39,806
	39,83
	

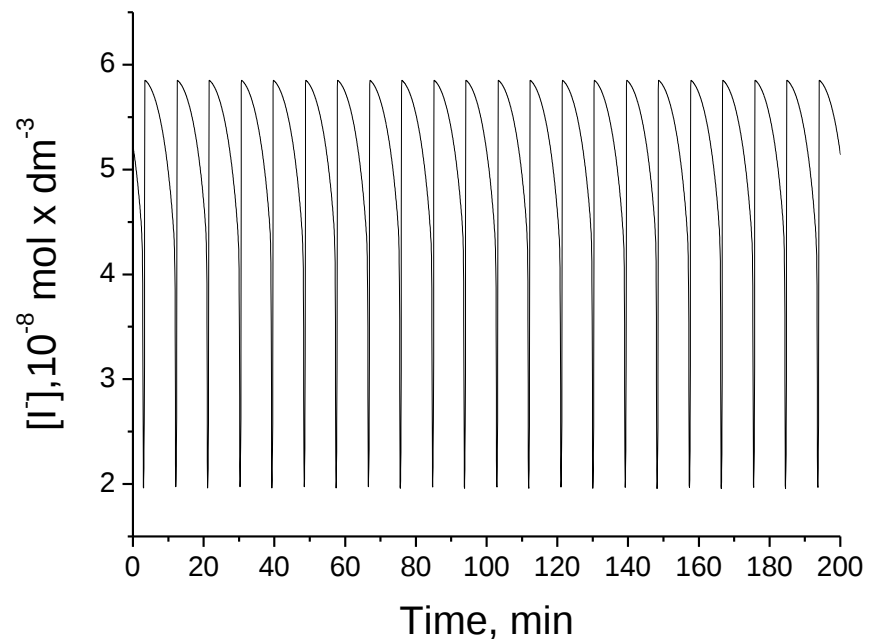
$$\Delta t = 0,3336 \text{ s} = \text{const}$$



a)



b)

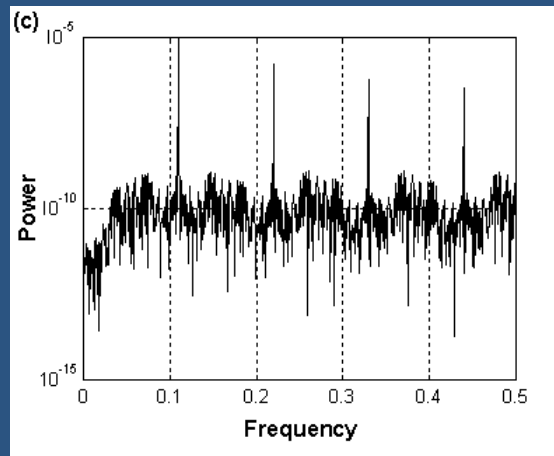
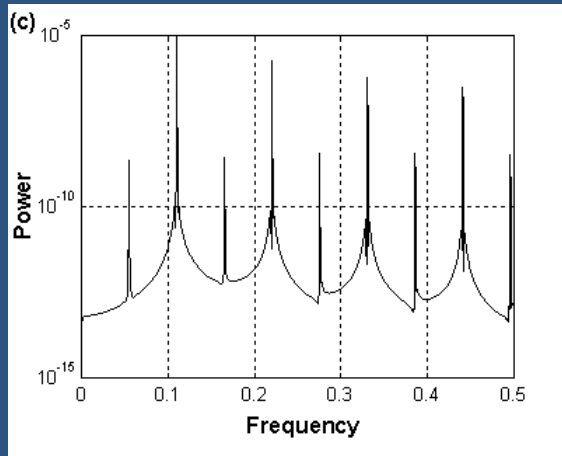
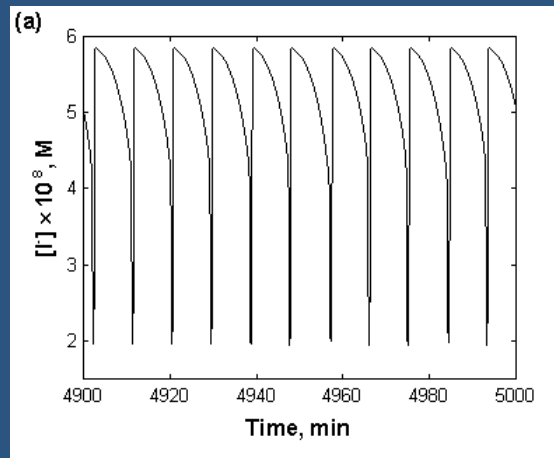
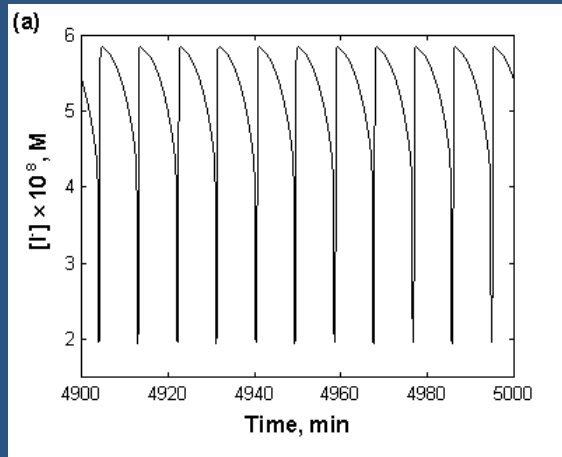


- a) Vremenska serija za protok $j_0 = 4.824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ – periodika $(1^0)_2$ i
 b) vremenska serija za protok $j_0 = 4.825 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ – kaos tipa $(1^0)_2$.

Spektri snage – metoda za analizu oscilatornih procesa

Spektar snage je kvadrat modula furijeove transformacije signala.

Prilikom udvajanja perioda dolazi do pojave subharmonika u spektru snage.



Slika 1:

Period-2 oscilacije

kada je

$$j_0 = 4.824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1};$$

(a) vremenska serija,

i

(c) spektar snage.

Slika 2: Haos

Kada je

$$j_0 = 4.825 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1};$$

(a) vremenska serija,

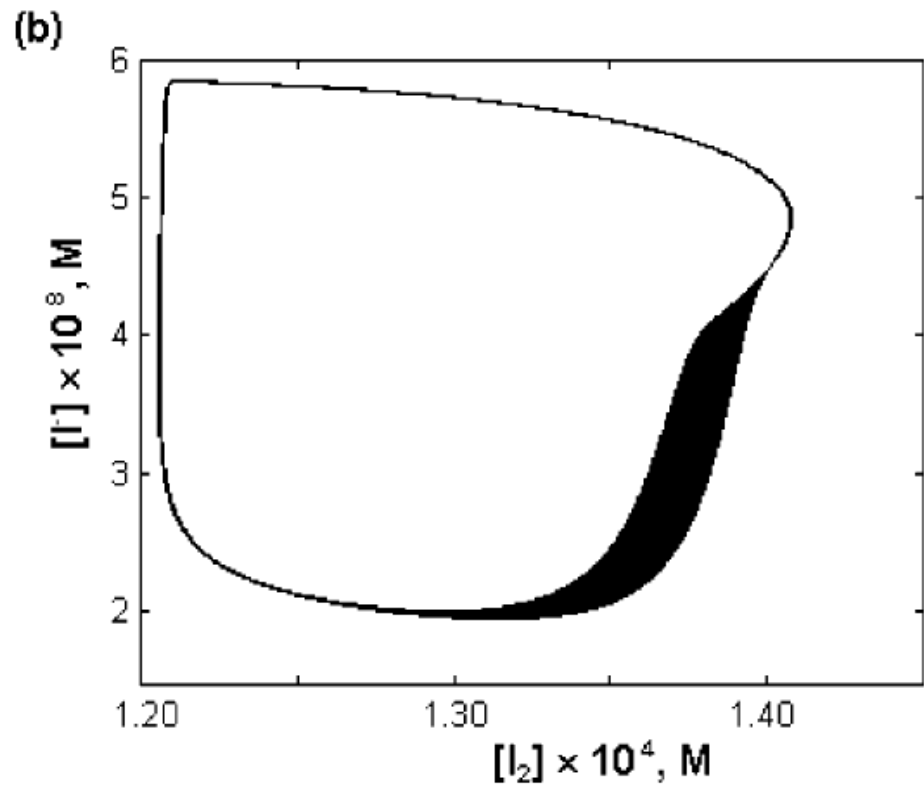
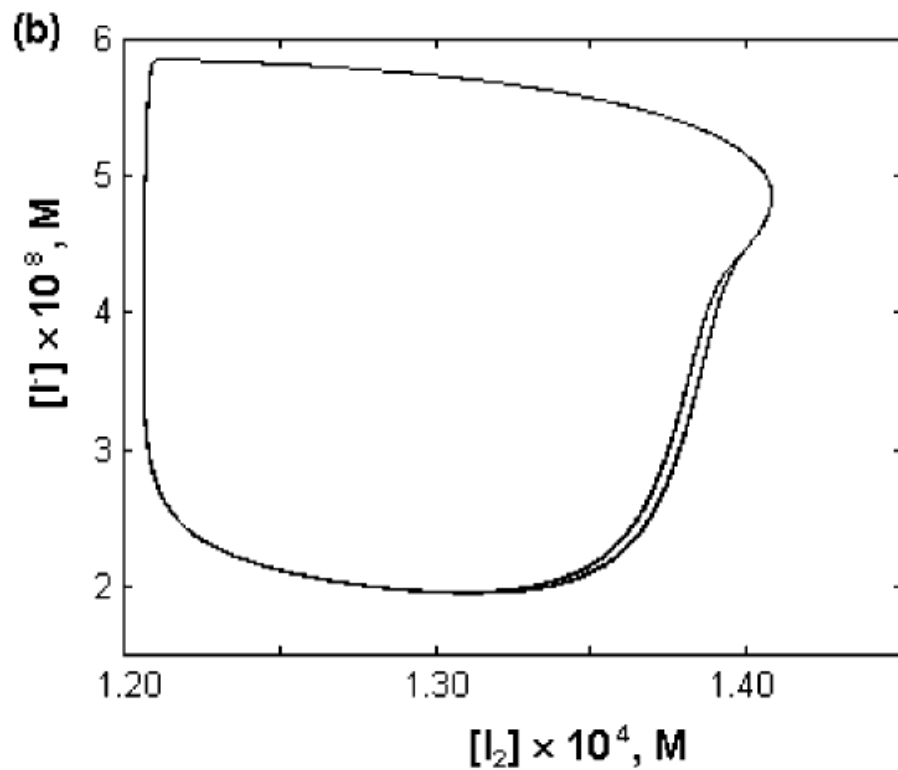
i

(c) spektar snage.

Slika 1

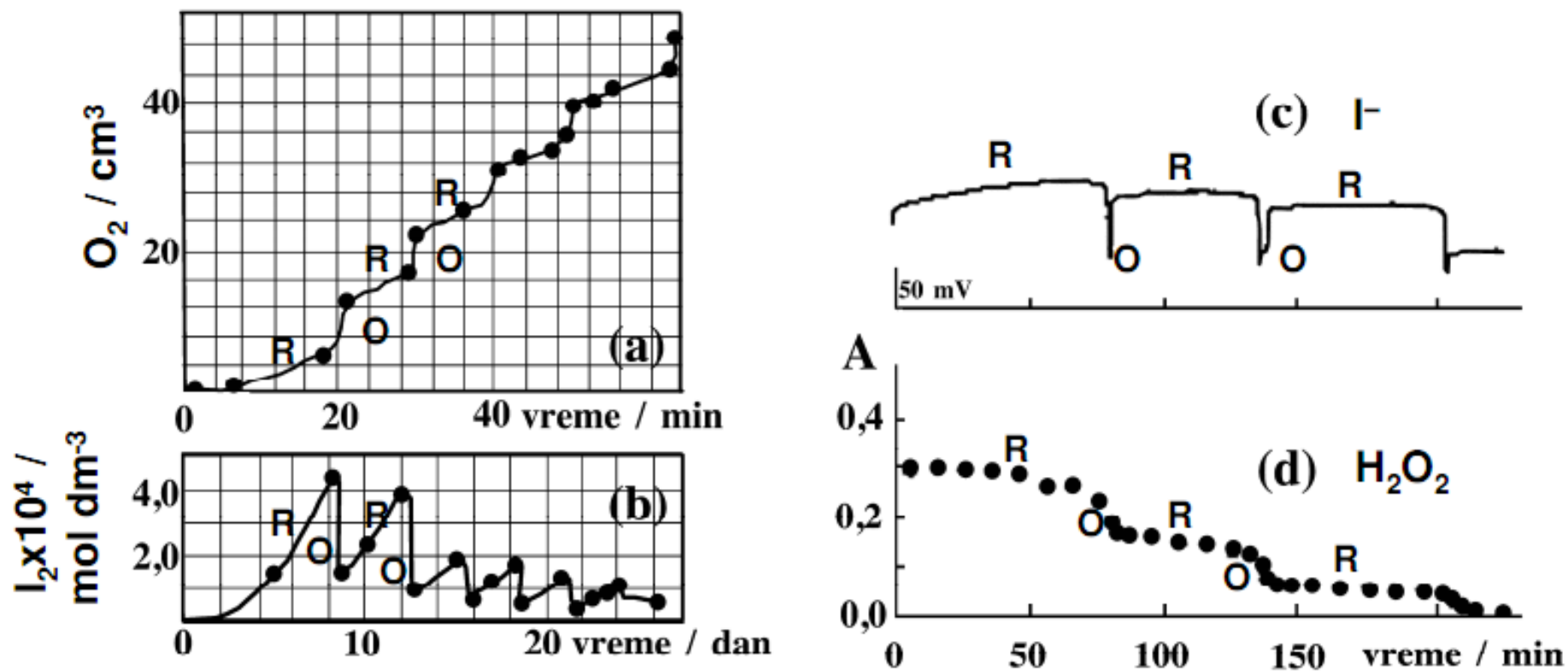
Slika 2

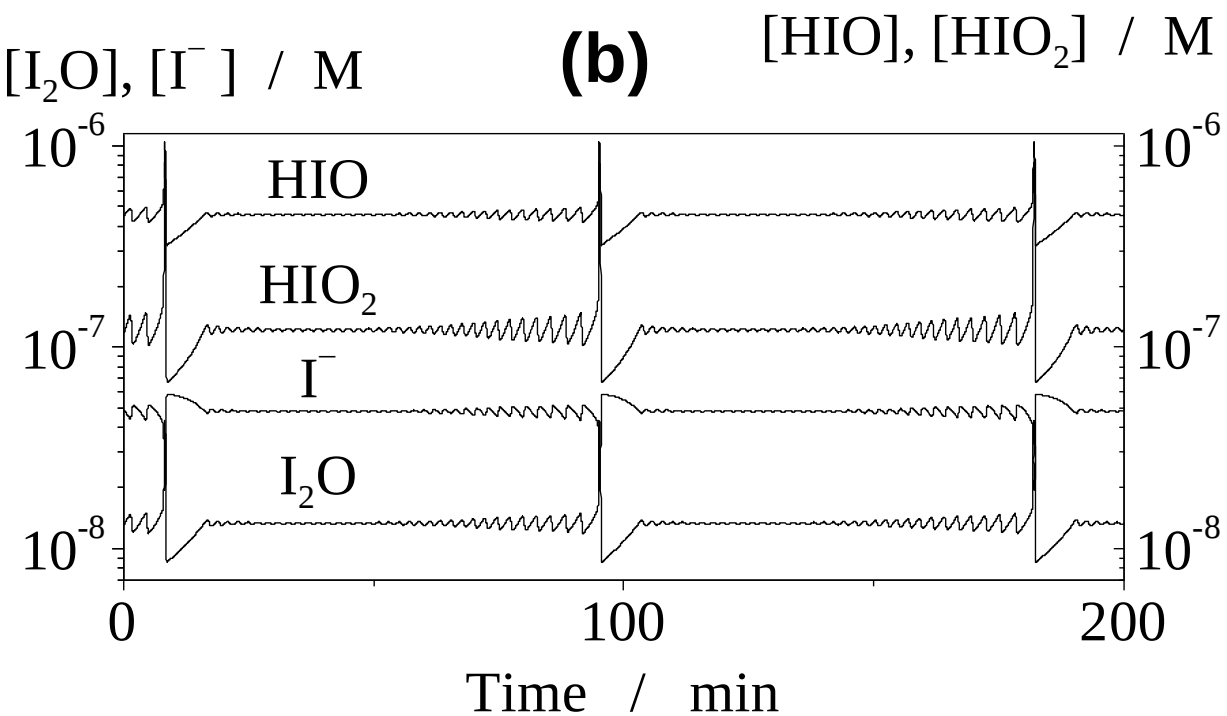
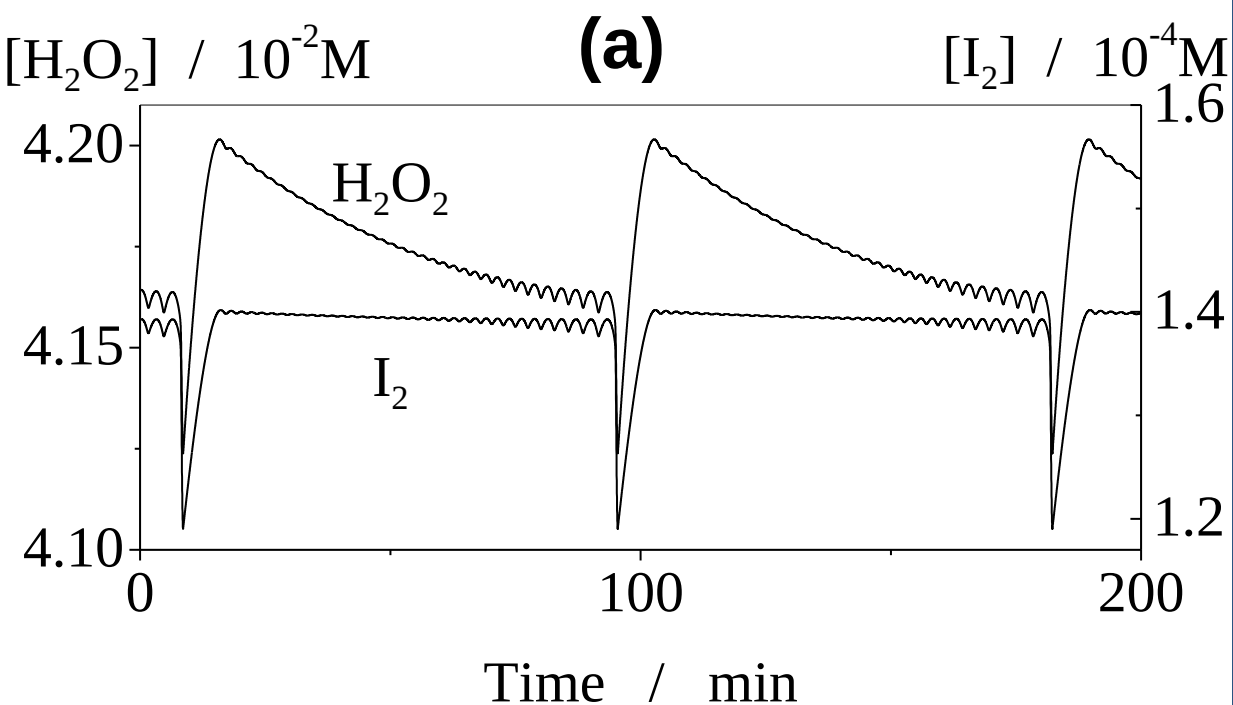
Guy Schmitz, Ljiljana Kolar-Anić,
Slobodan Anić, Tomislav Grozdić,
Vladana Vukojević
J. Phys. Chem. A,
110 (2006) 10361-10368.



- a) Atraktor koji odgovara protoku $j_0 = 4.824 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ – periodika $(1^0)_2$ i
b) Atraktor koji odgovara protoku $j_0 = 4.825 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ – kaos tipa $(1^0)_2$.

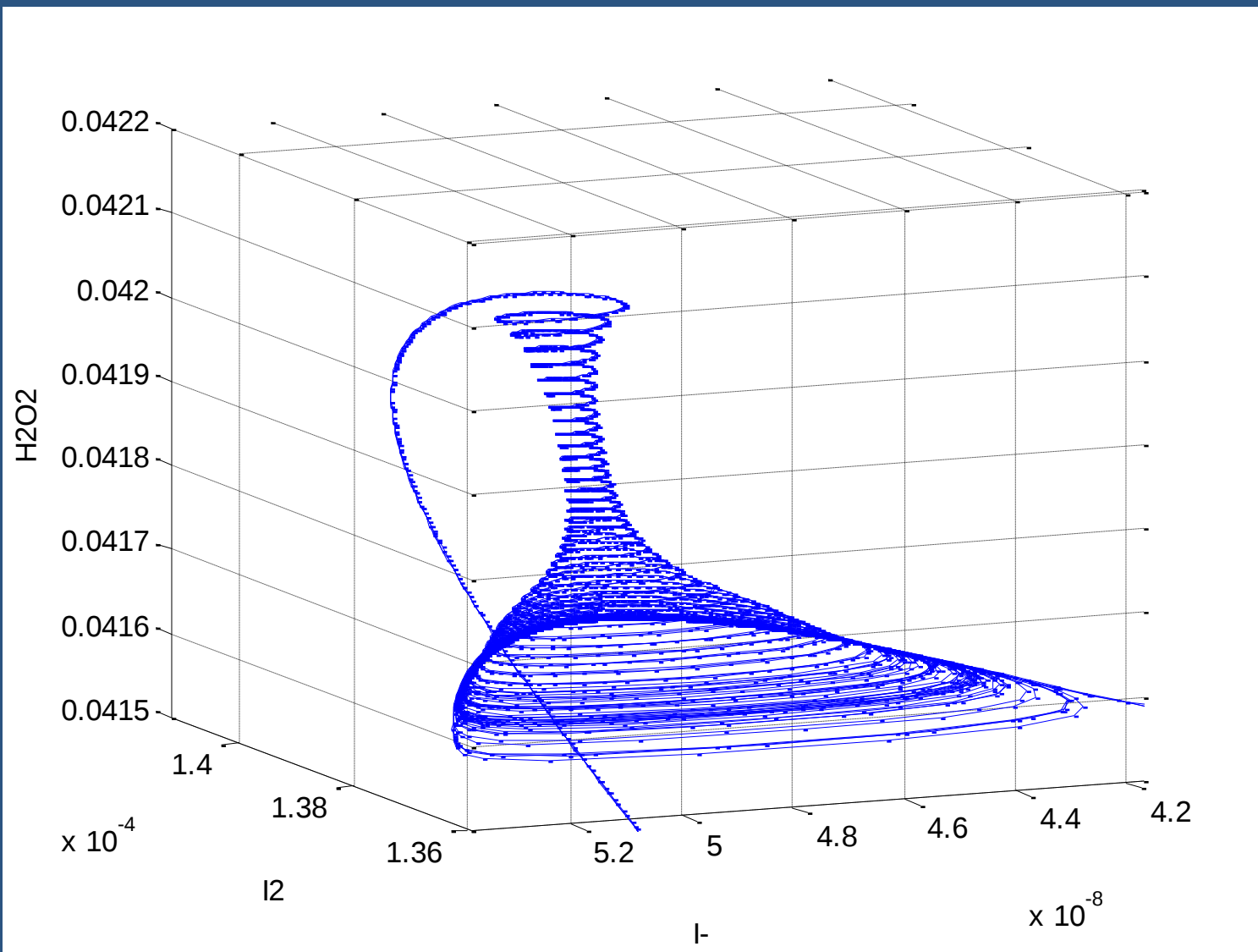
Eksperimentalna merenja su ograničena na nekoliko vrsta





Za opisivanje stanja sistema u proizvoljnom trenutku neophodno je poznavanje koncentracija svih reaktanata i još većeg broja intermedijera

Trajektorija u koncentracionom faznom prostoru



Sadržaj II časa

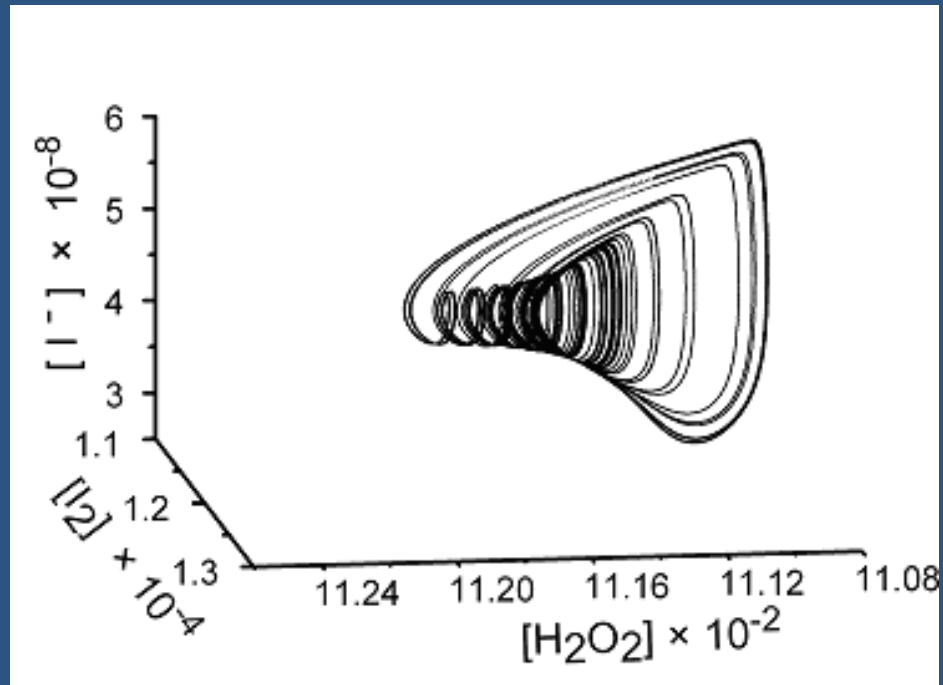
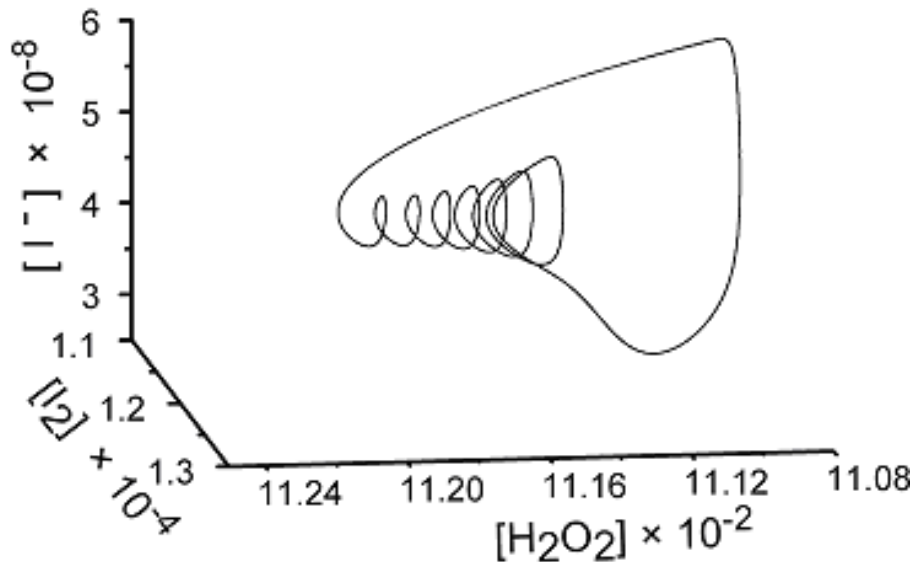
- Analiza vremenskih serija
 - **Analiza atraktora**
- Poenkareovi preseci i mape
 - Cobweb dijagrami
 - Fiksna tačka

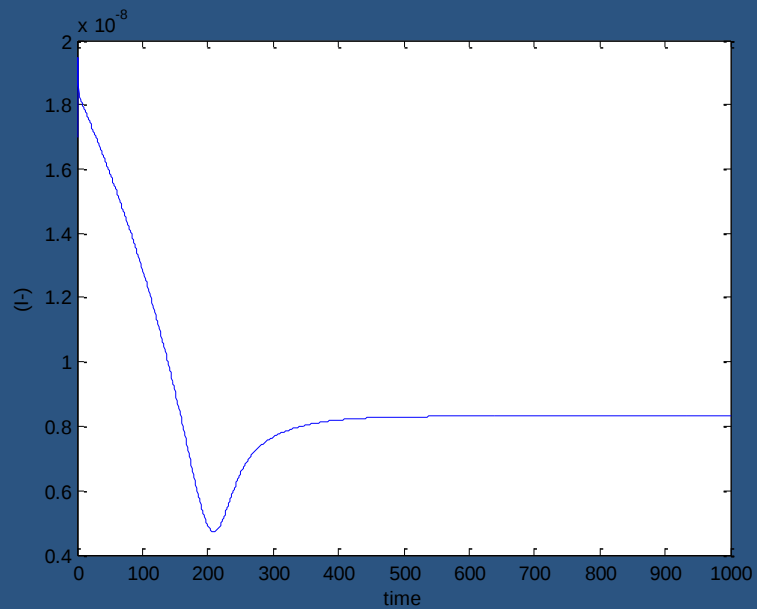
Fazni prostor i atraktor

Atraktor je trajektorija dinamičkog sistema u faznom prostoru posle prolaska tranzijentnog perioda.

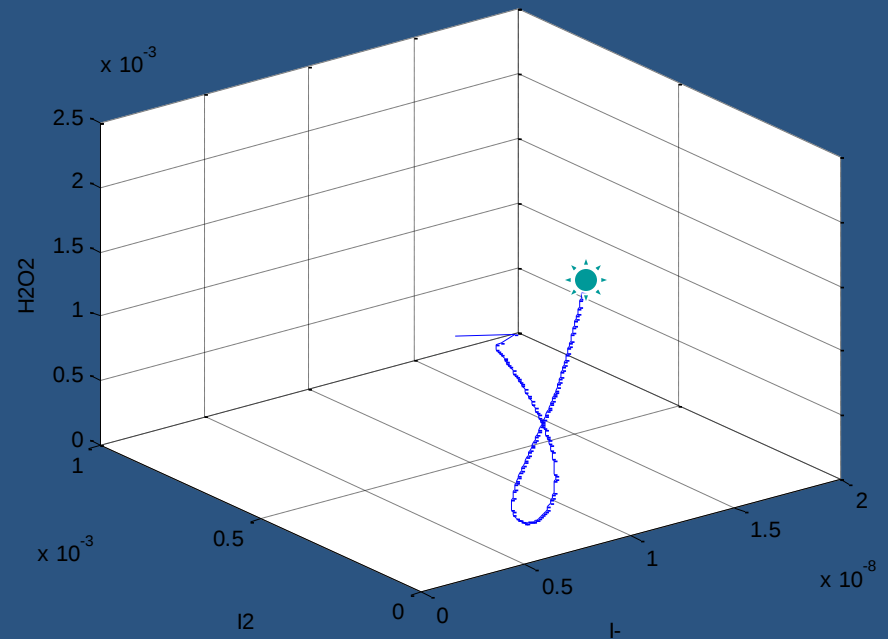
Periodične promene u vremenu su posledica kretanja dinamičkog sistema po zatvorenoj putanji u faznom prostoru.

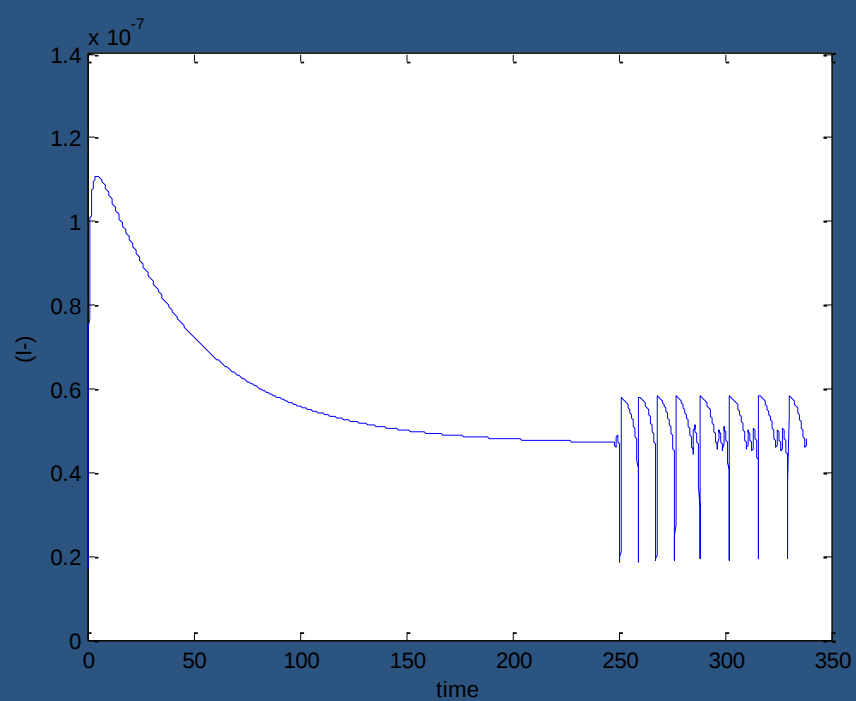
Haotičnoj dinamici odgovara otvorena putanja po ograničenom delu faznog prostora



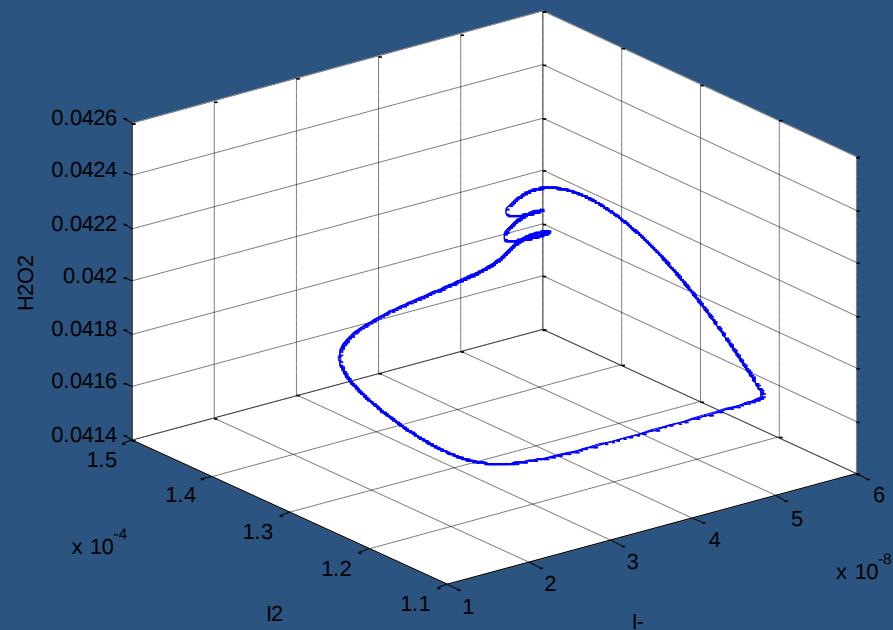
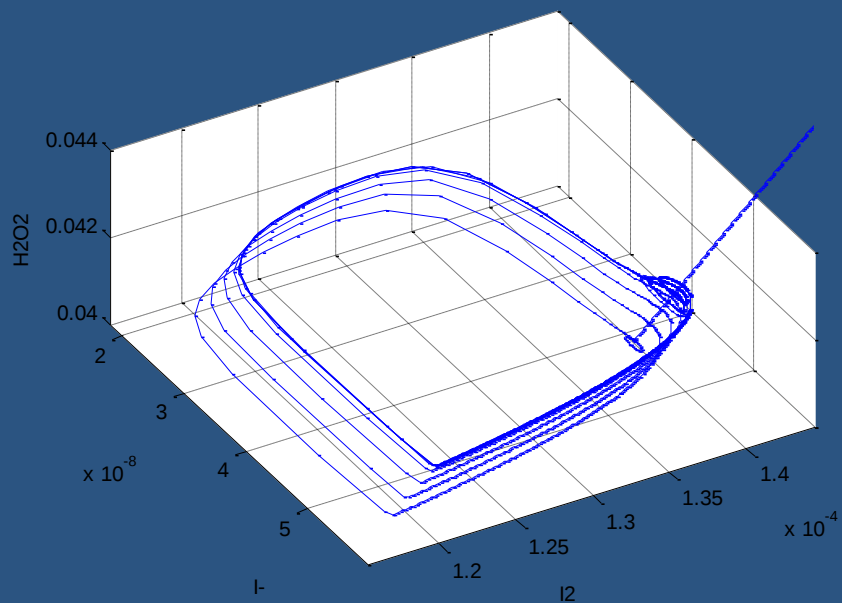


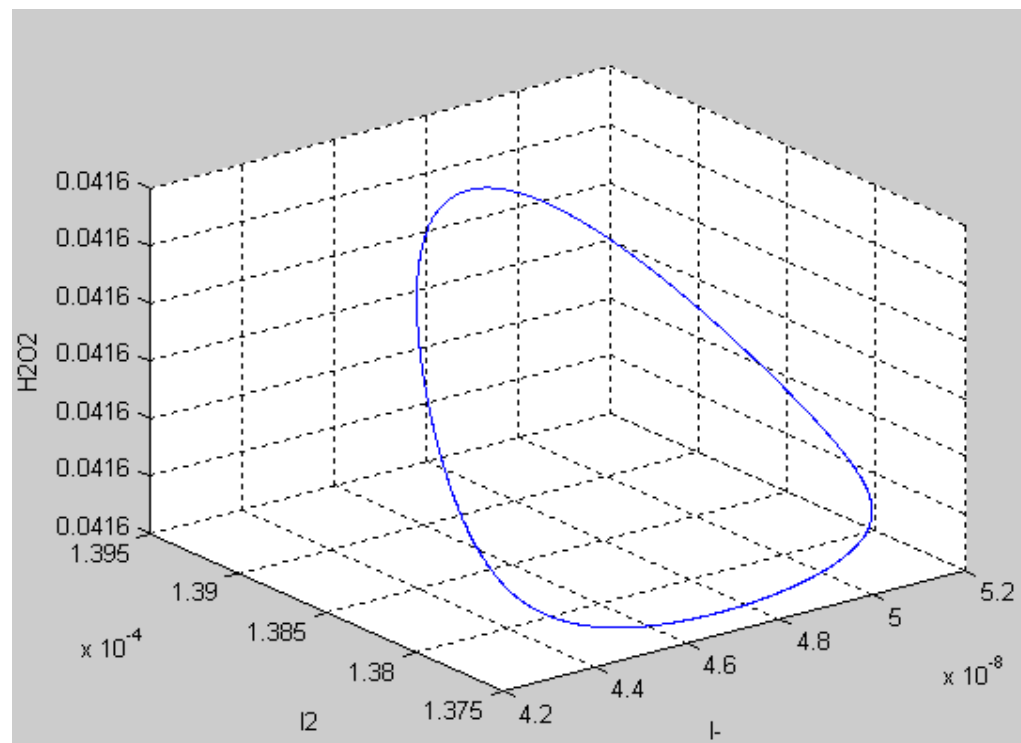
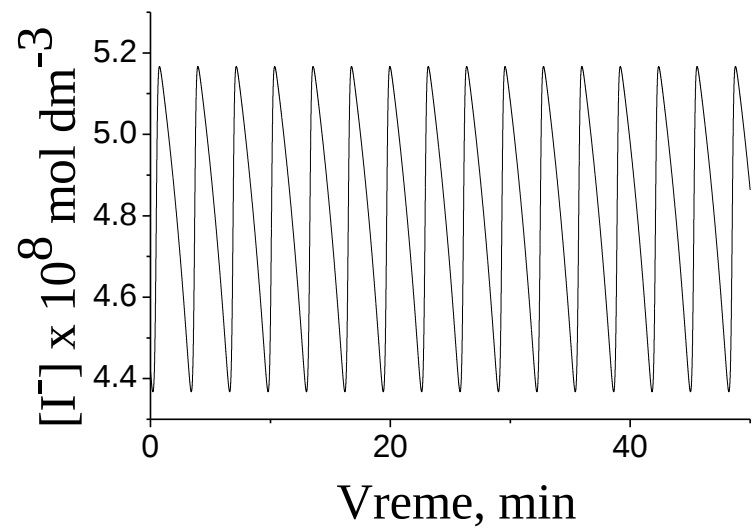
Slučaj 1 (stabilnost): Atraktor je
STACIONARNO STANJE

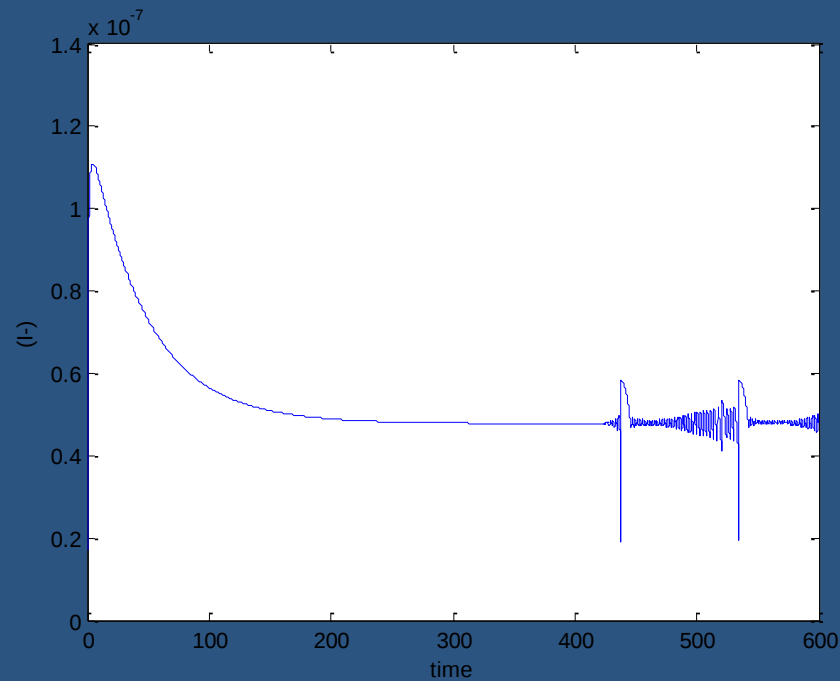




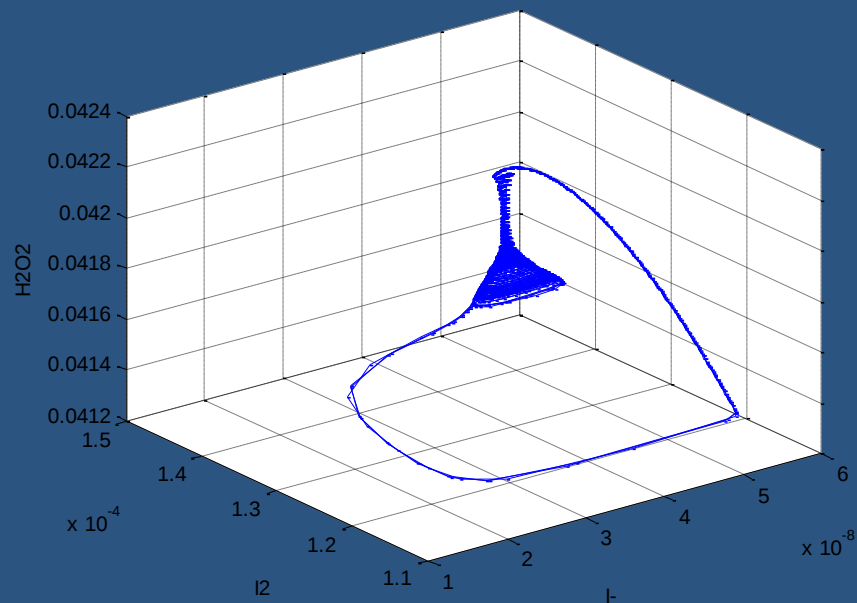
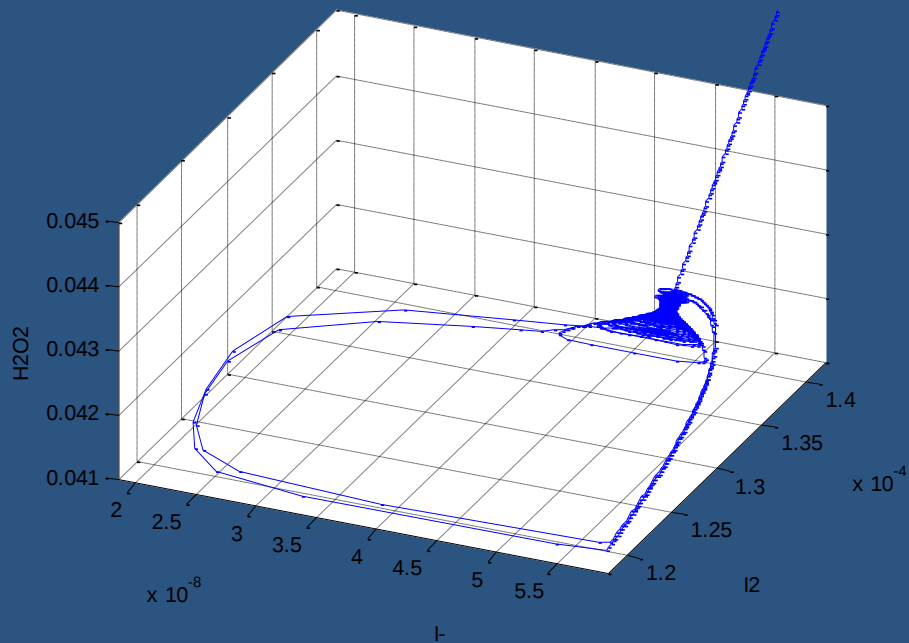
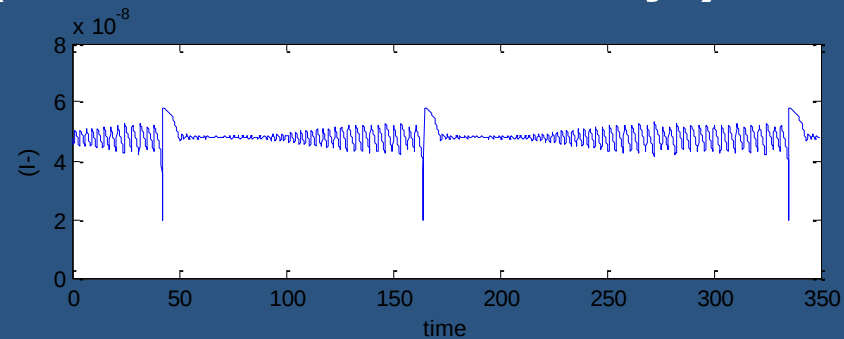
Slučaj 2: Atraktor je
GRANIČNI KRUG







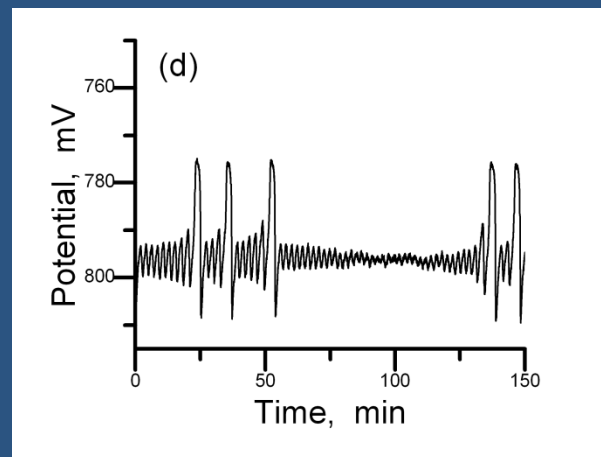
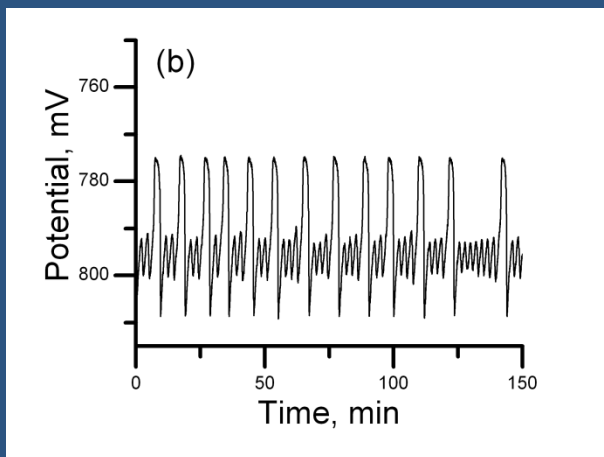
Slučaj 3 (haos): Atraktor je
ČUDNI ATRAKTOR
 (fraktal – otvorena linija)



Vremenska serija

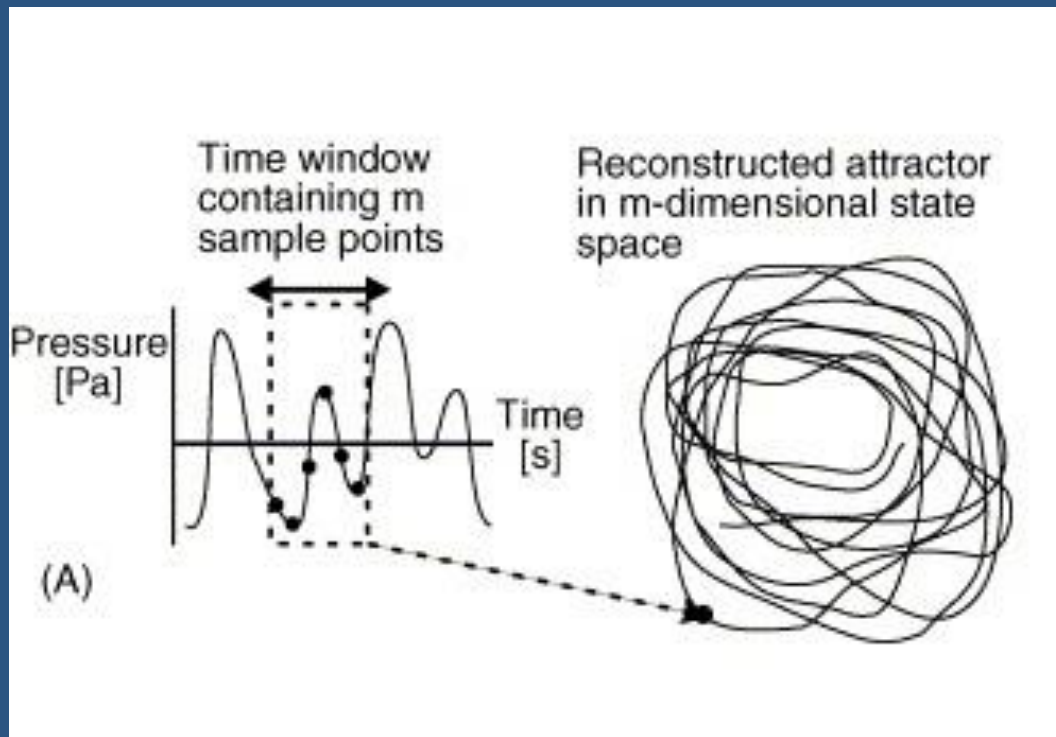


Atraktor u faznom prostoru



Rekonstrukcija atraktora

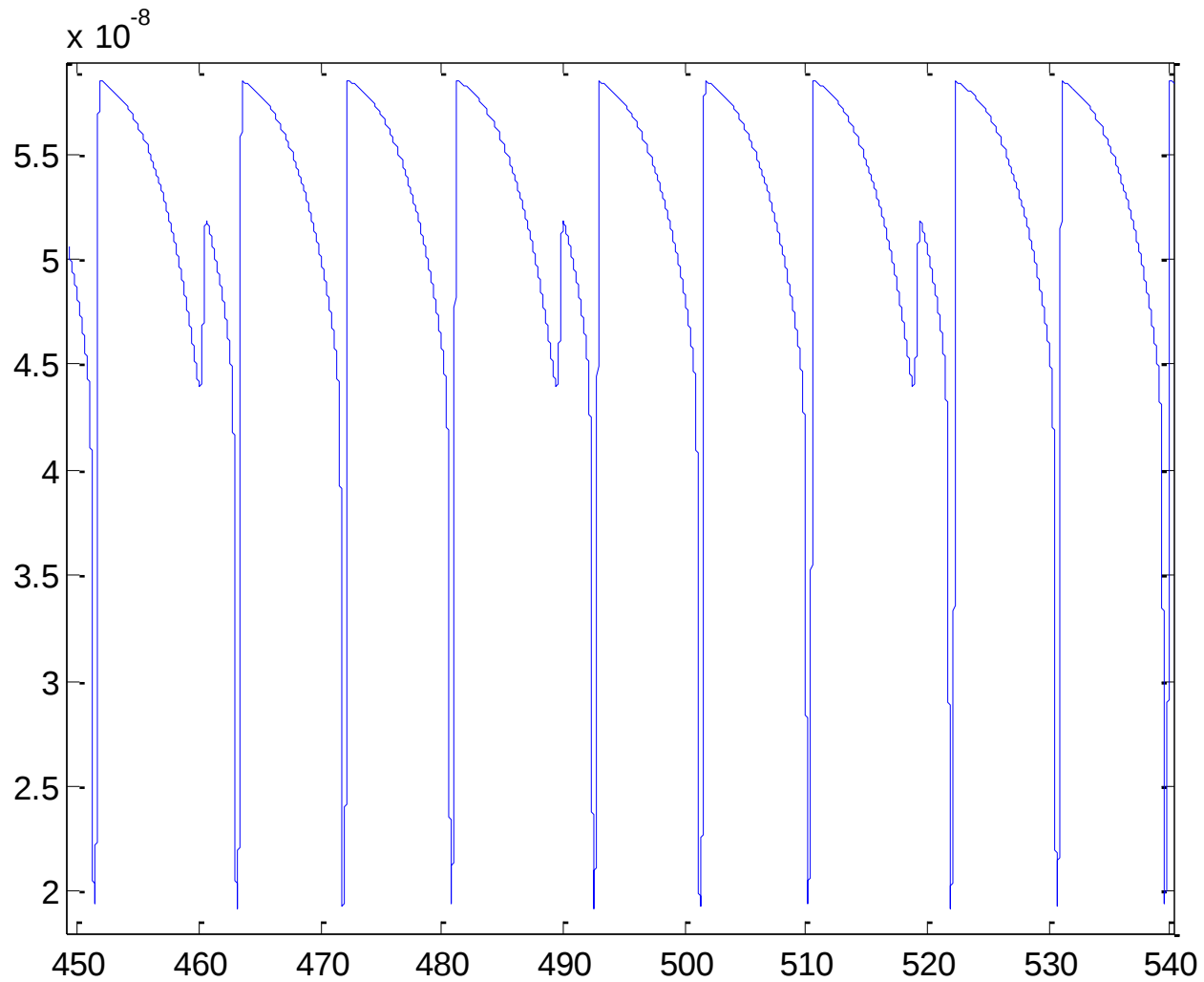
Floris Takens je dokazao da umesto $2n+1$ generičkih signala, za prekrivanje n -dimenzionalnog atraktora može biti dovoljna konstrukcija sa vremenskim kašnjenjem $[y(t), y(t - \tau), y(t - 2\tau), \dots, y(t - 2n\tau)]$ izvedena iz samo jednog generičkog signala.

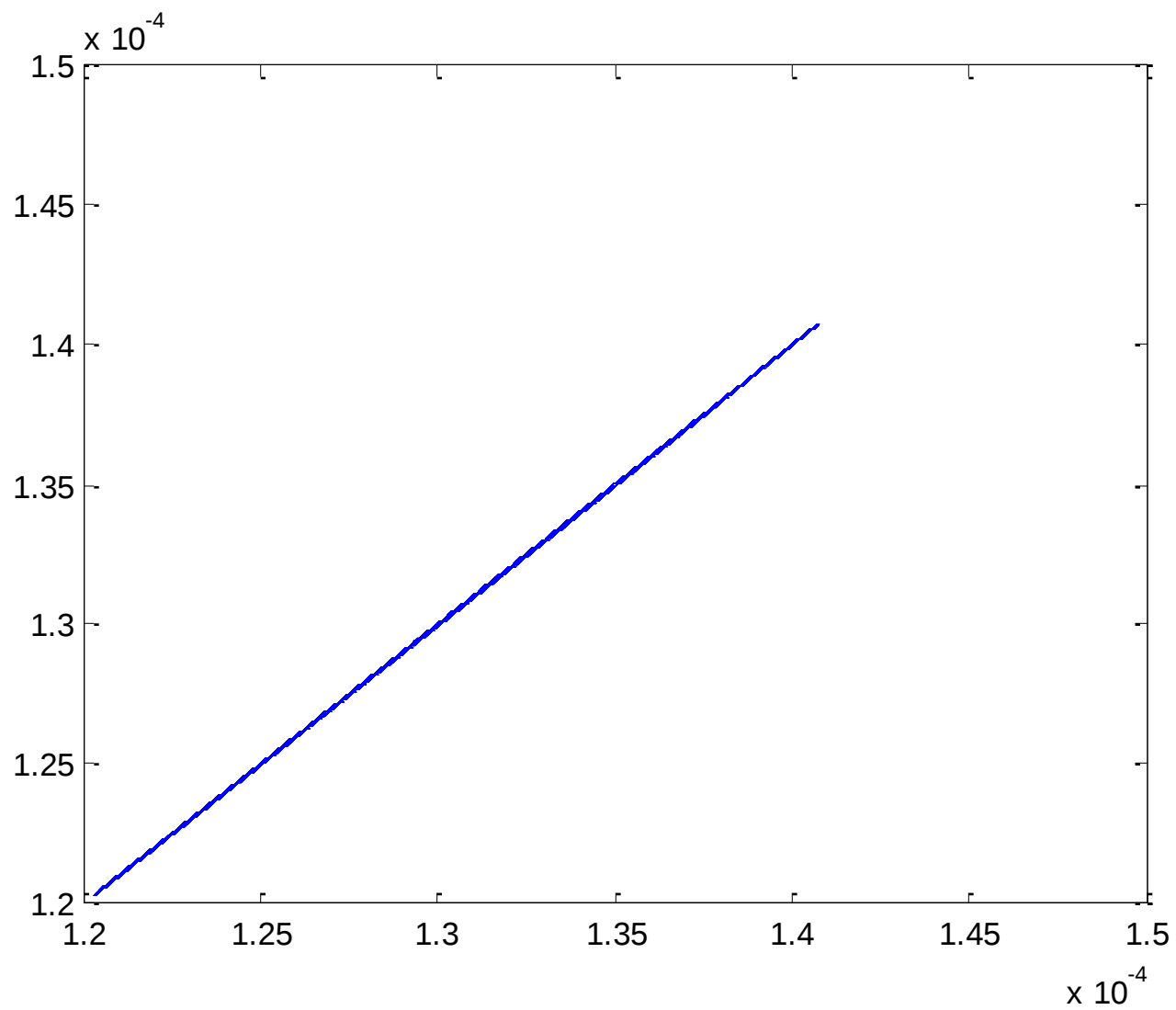


X = Reactor Temperature (t)	Y = Reactor Temperature (t+dt)
26,486	27,056
27,056	29,122
29,122	31,518
31,518	34,011
34,011	36,374
36,374	38,55
38,55	40,033
40,033	40,177
40,177	39,638
39,638	39,27
39,27	39,354
39,354	39,635
39,635	39,829
39,829	39,866
39,866	39,821
39,821	39,806
39,806	39,83
39,83	
	

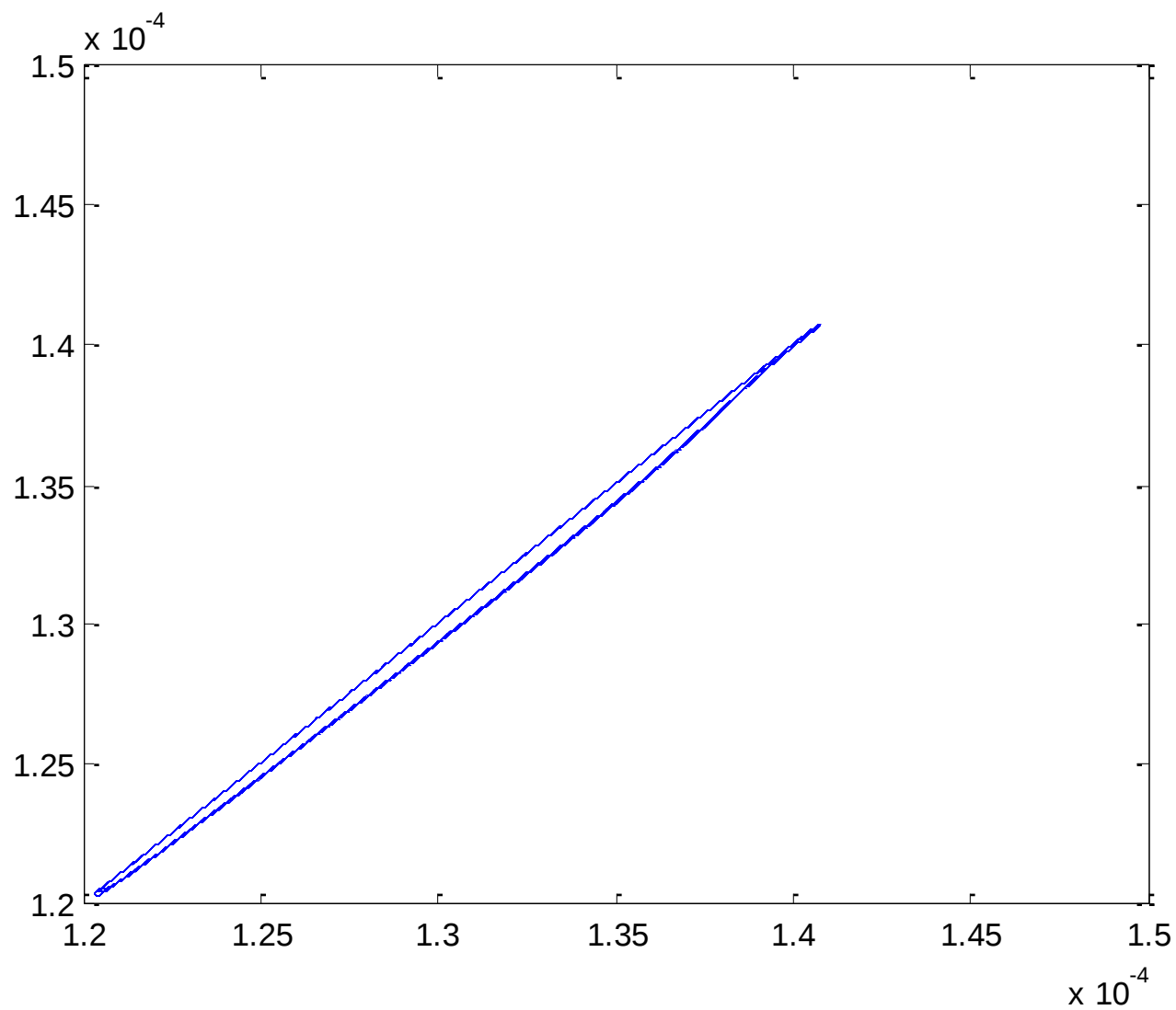
$$\Delta t = 0,3336 \text{ s} = \text{const}$$

Polazna vremenska serija

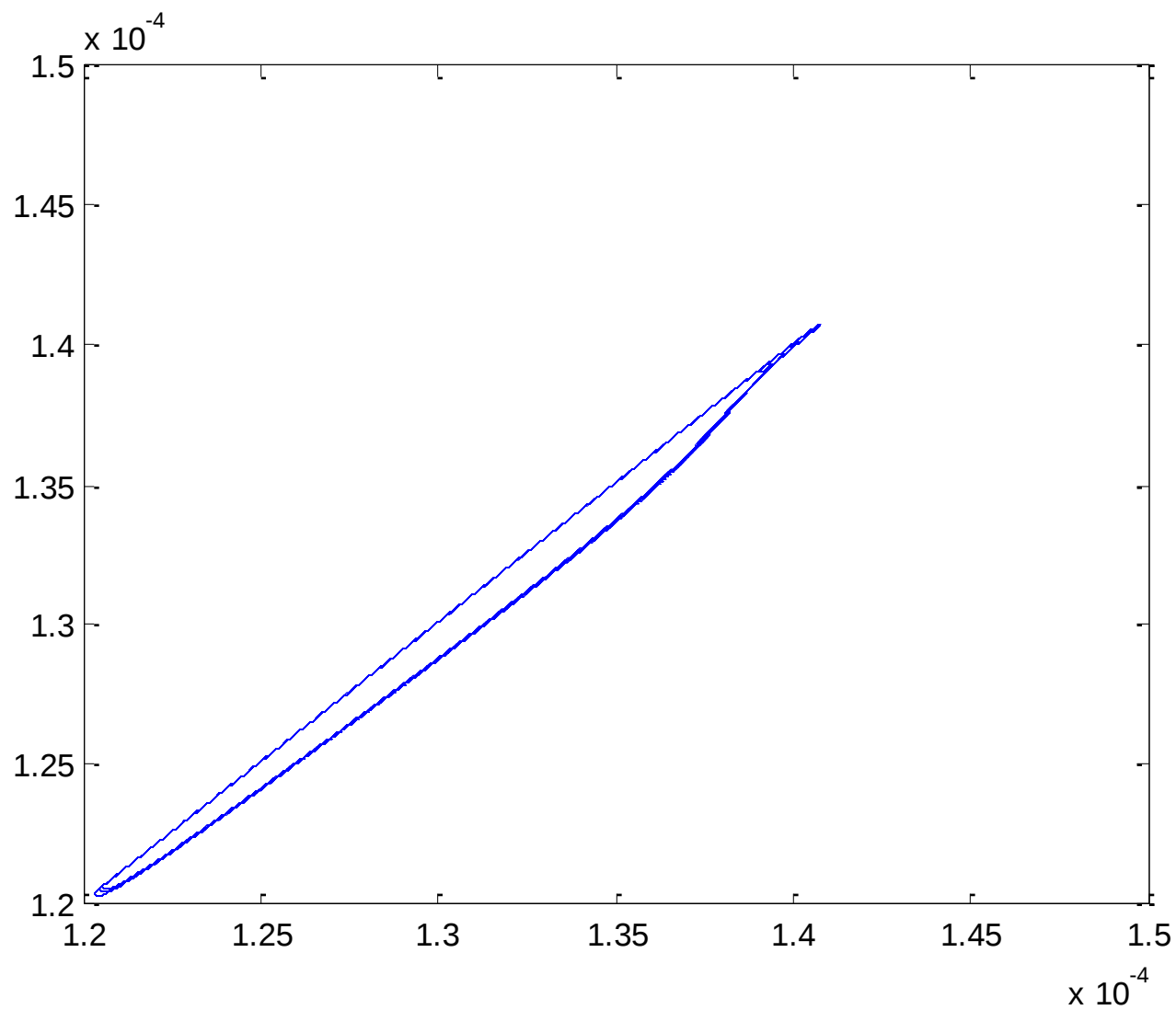




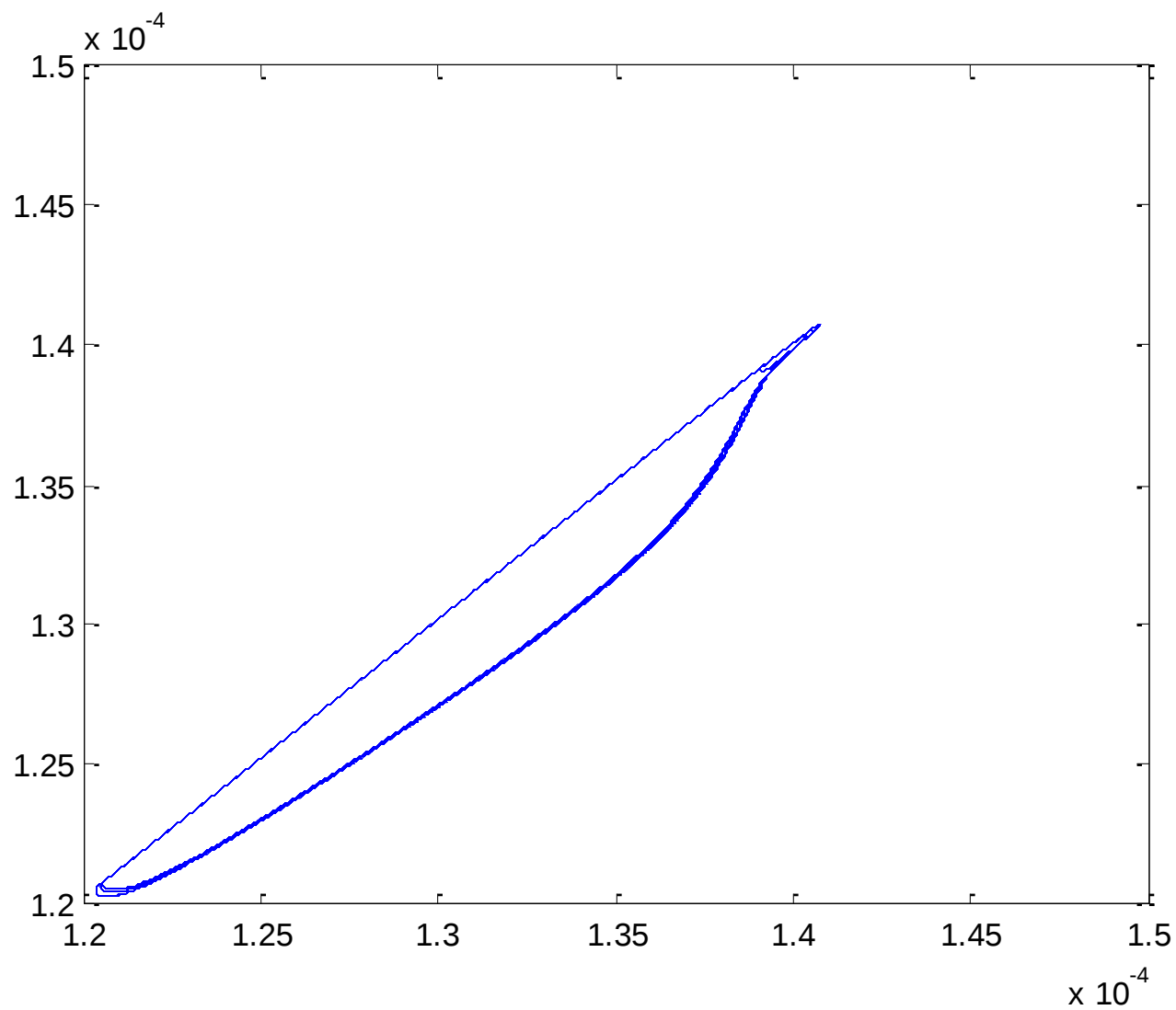
$$\tau = 1$$



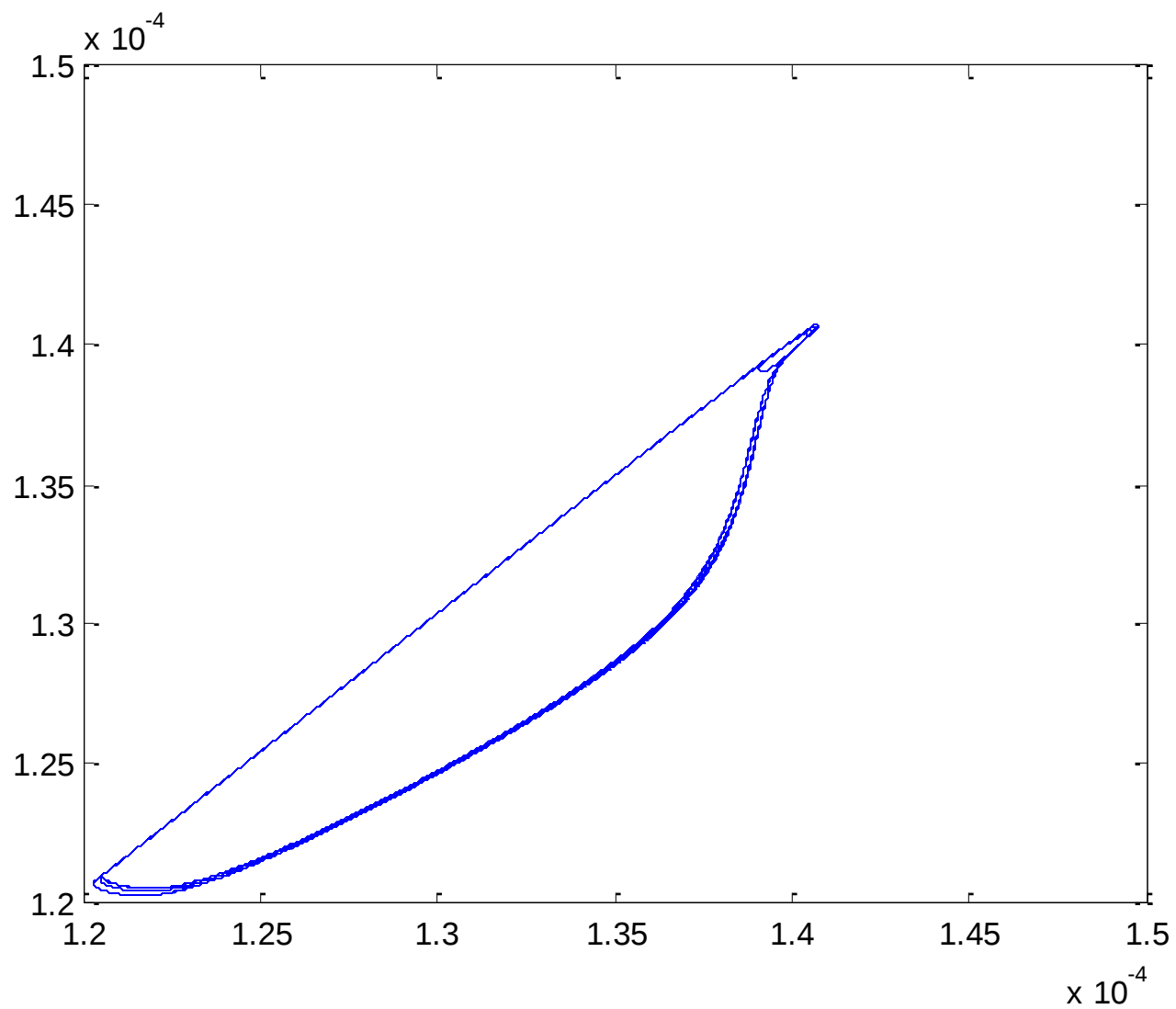
$\tau = 10$



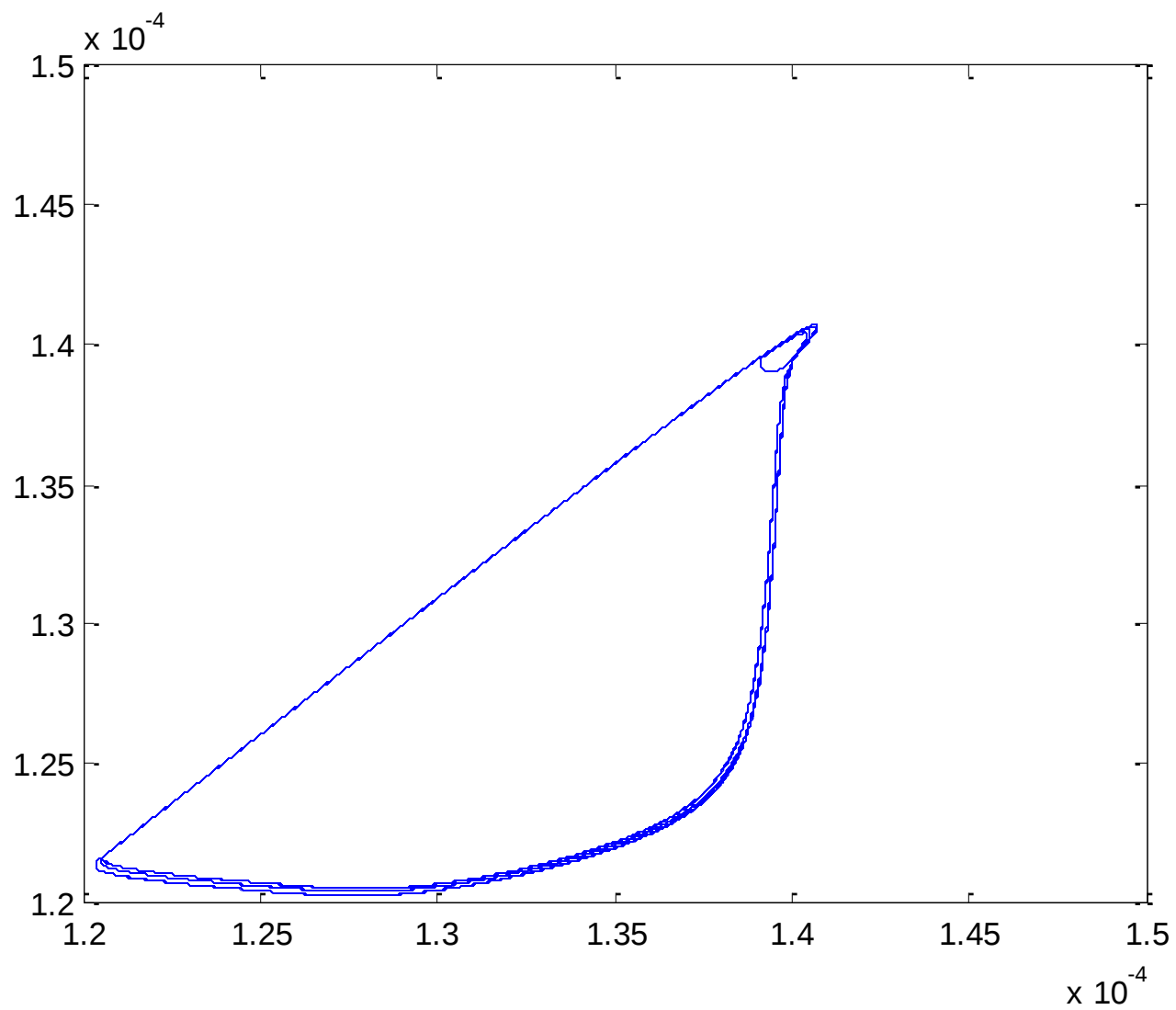
$\tau = 20$



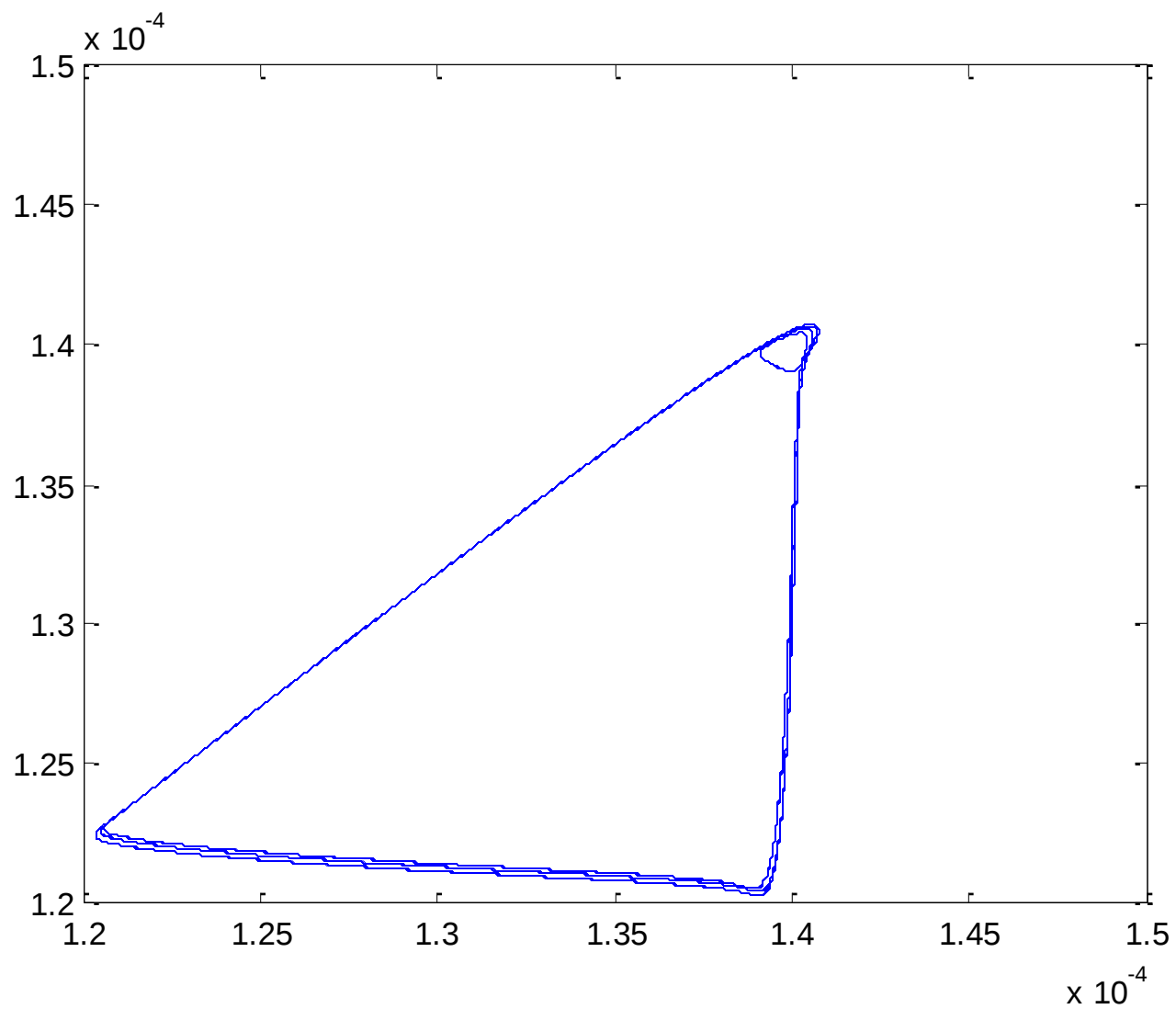
$\tau = 50$



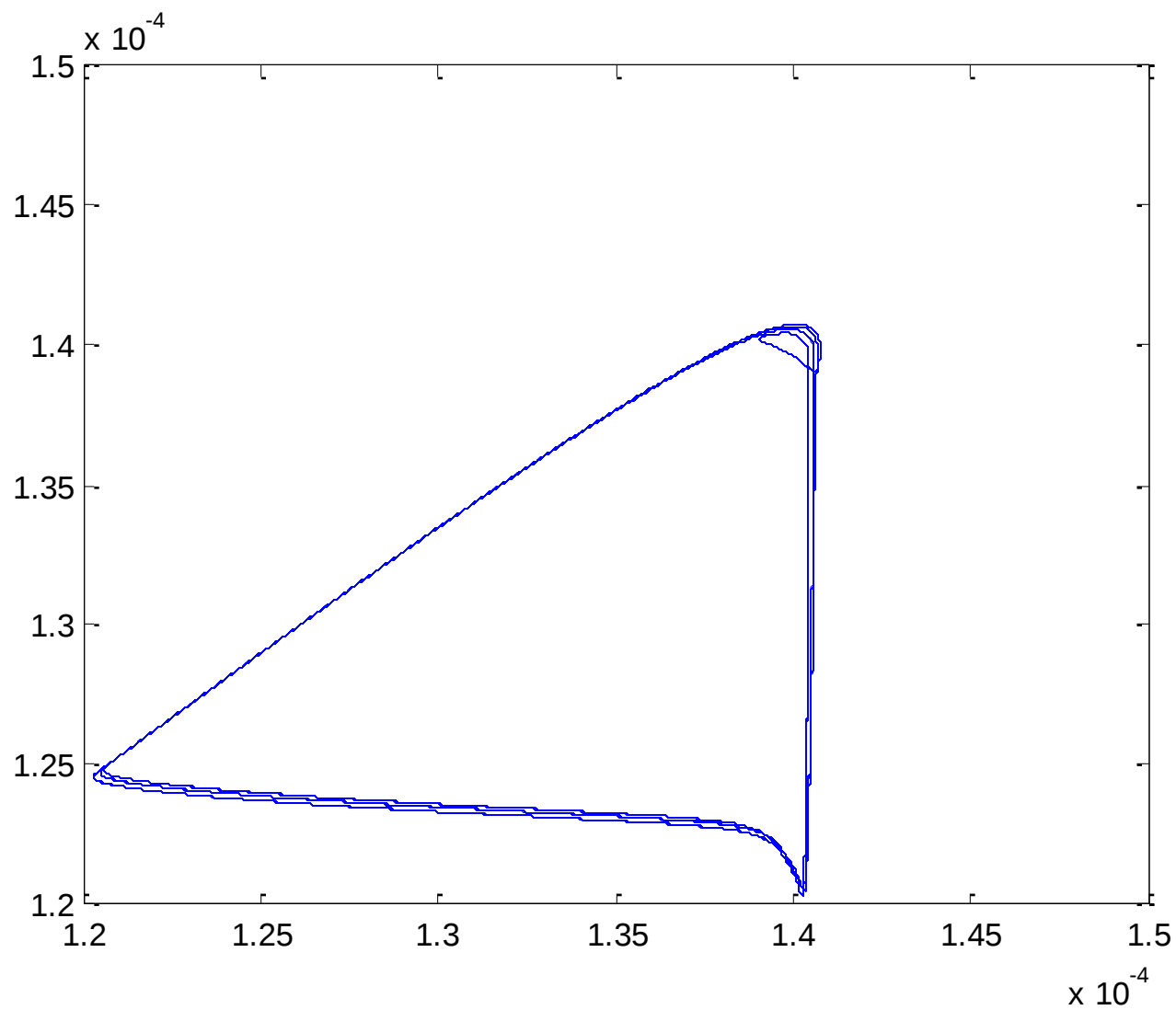
$\tau = 100$



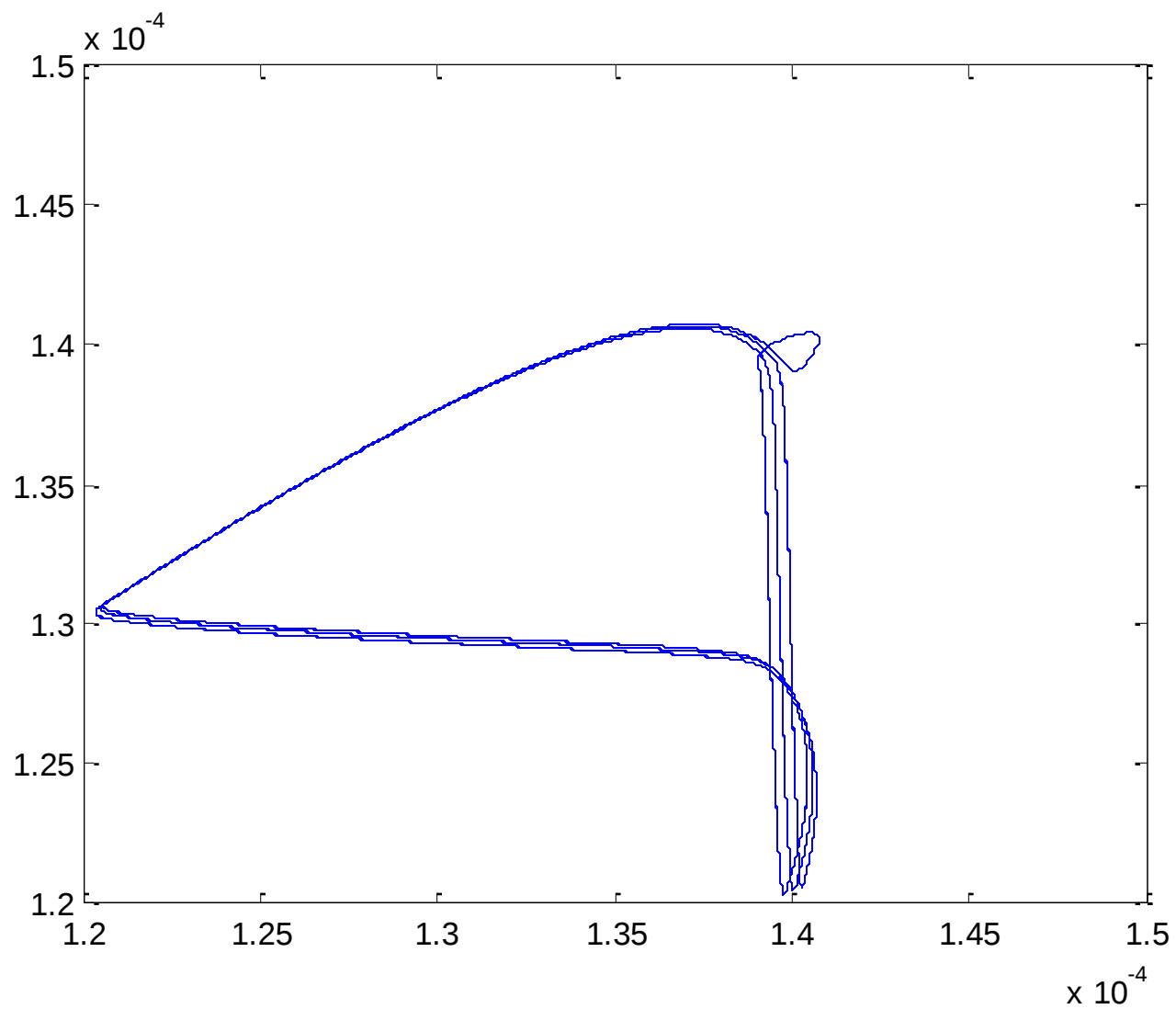
$\tau = 250$



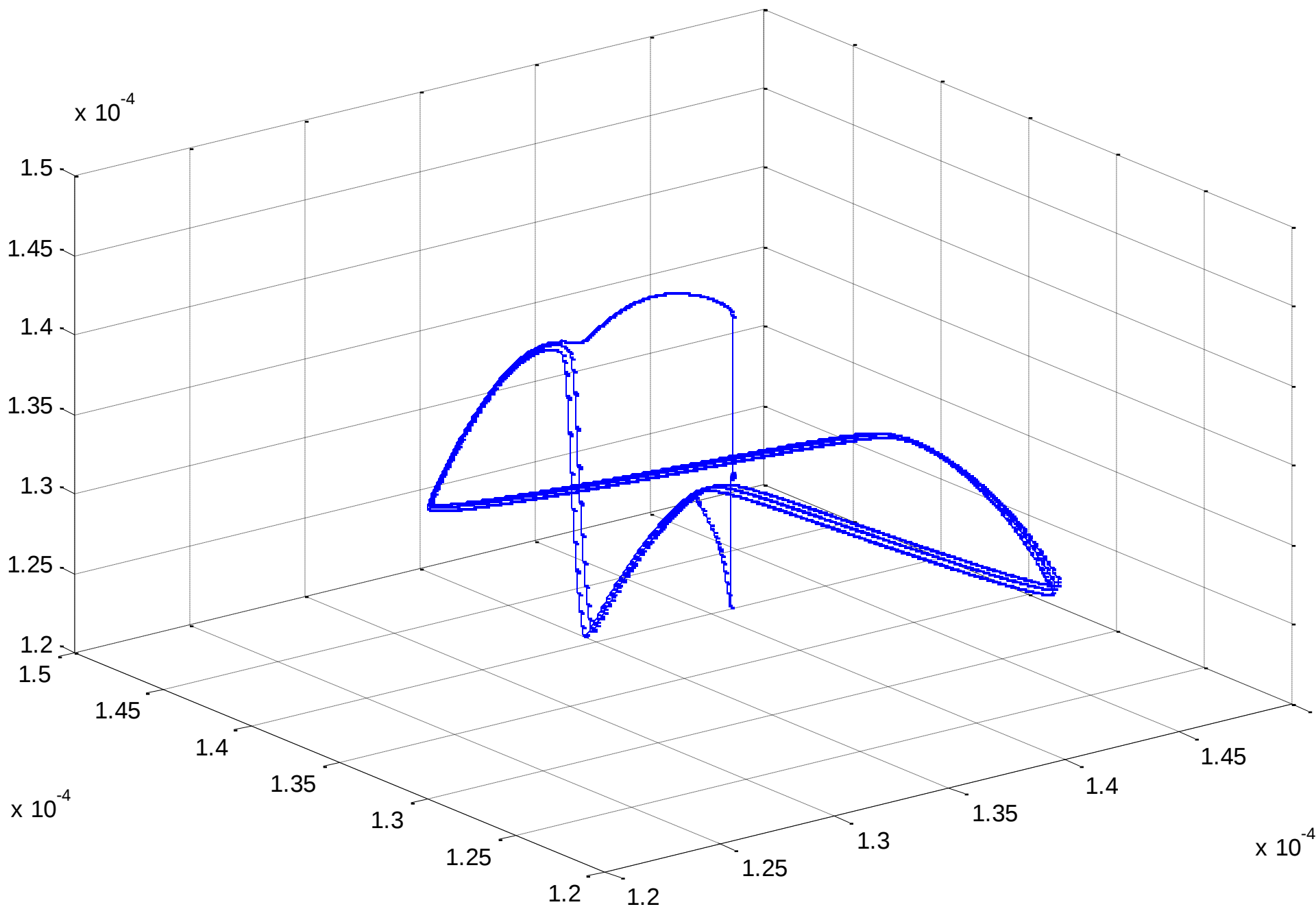
$\tau = 500$



$\tau = 1000$

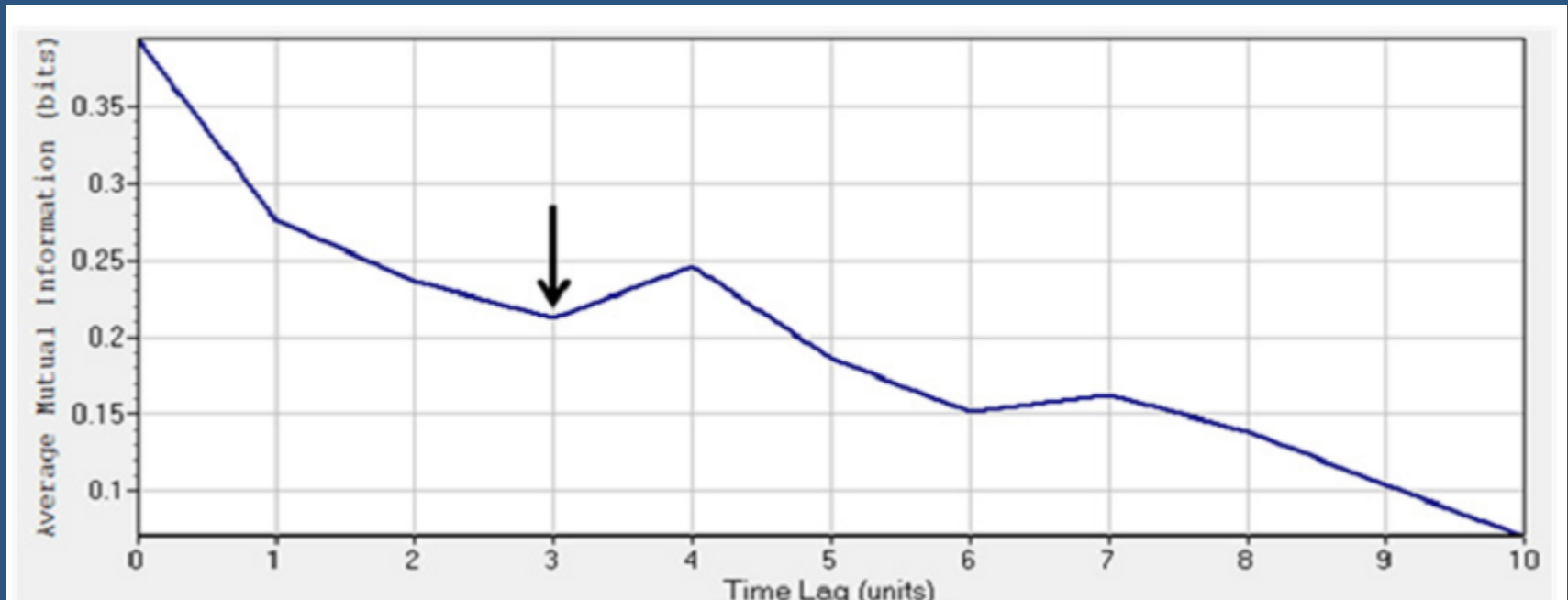


$\tau = 2500$



Vreme kašnjenja τ se bira kao prvi minimum funkcije uzajamne informacije ‘mutual information function’ - probabilističke mere stepena u kome je $y = x(t+\tau)$ korelisan sa $x(t)$ za datu vrednost τ .

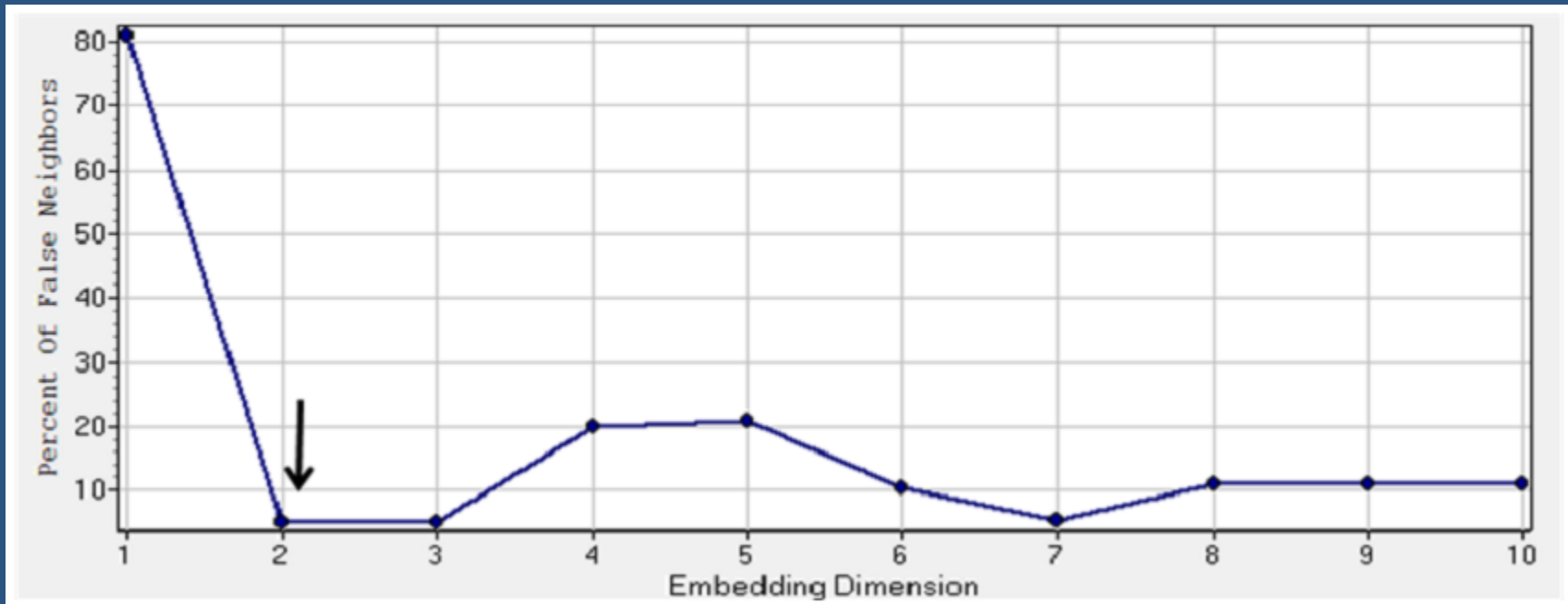
$$I(X; Y) = \sum_{y \in Y} \sum_{x \in X} p(x, y) \log \left(\frac{p(x, y)}{p(x) p(y)} \right),$$

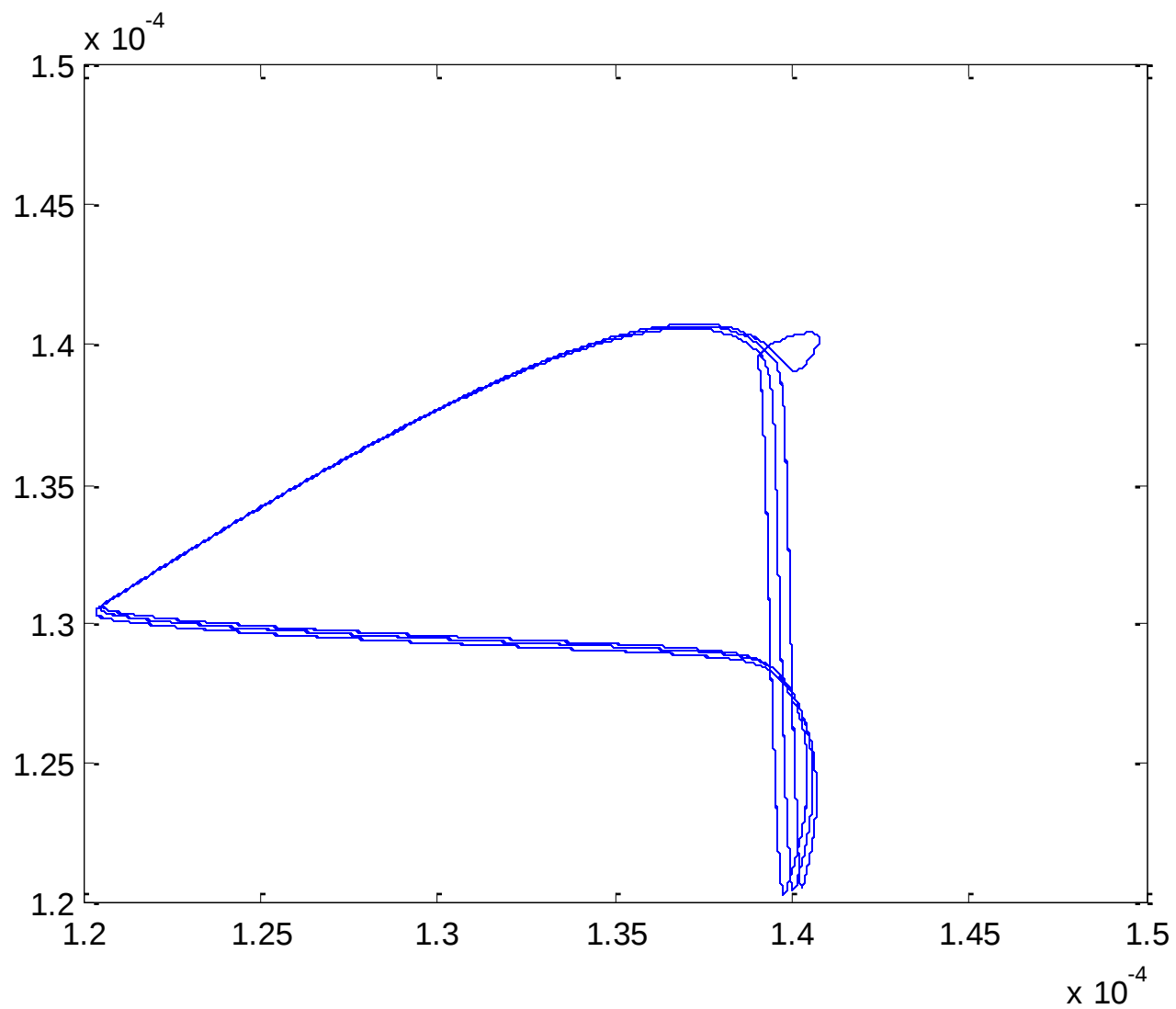


Dimenzija atraktora m se bira tehnikom lažnih najbližih suseda 'false nearest neighbors'.

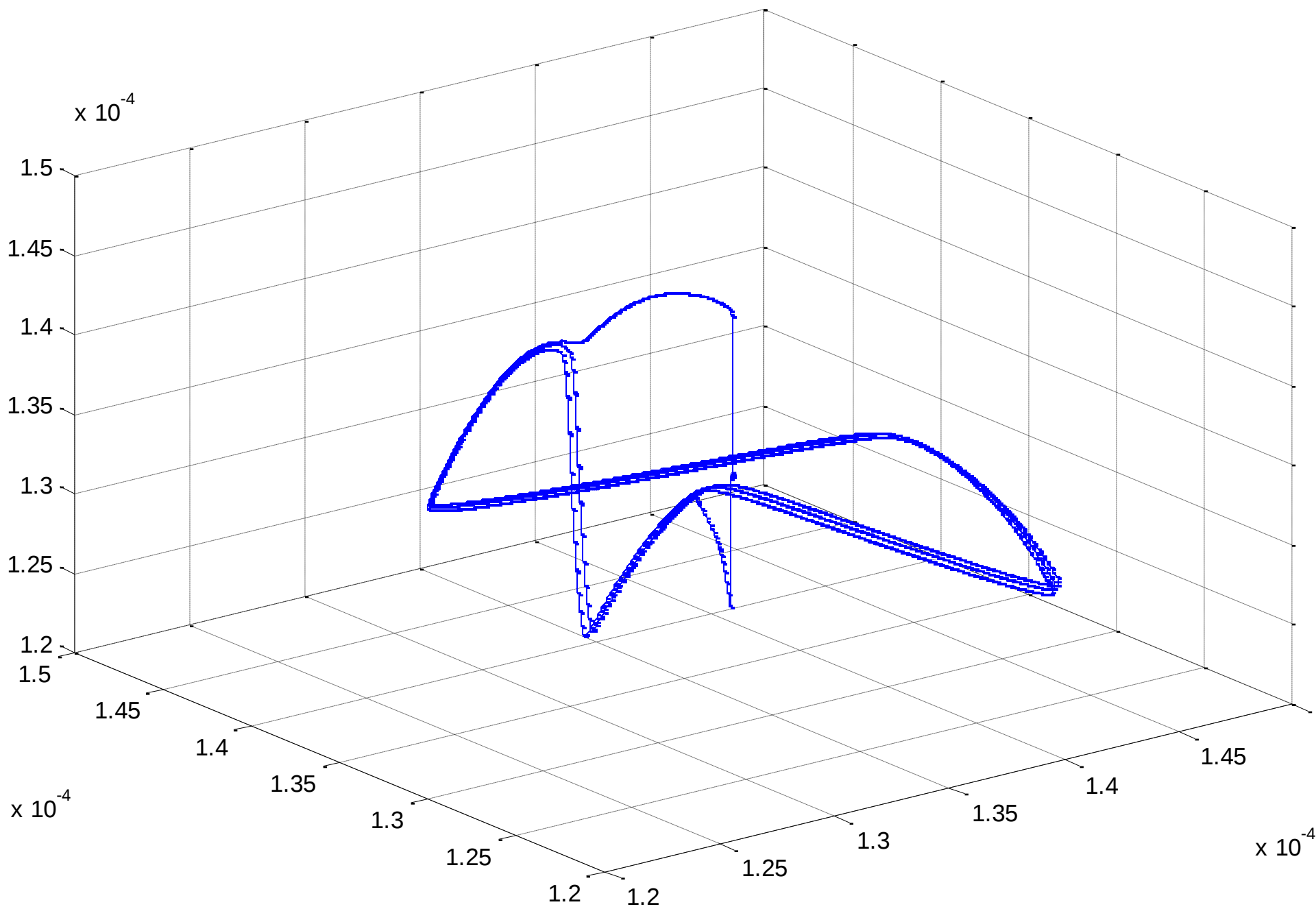
Ovaj metod određuje procenat bliskih tačaka na rekonstruisanom atraktoru, koje ostaju bliske i kada se dimenzija atraktora poveća za 1.

Za vrednost parametra m koja odgovara dimenziji atraktora procenat lažnih suseda pada na nulu.





$\tau = 2500$



Razlaganje po singularnim vrednostima –

postupak sličan razlaganju na svojstvene vrednosti, ali primenljiv i na nekvadratne (pravougaone) matrice.

Singular value decomposition (SVD)

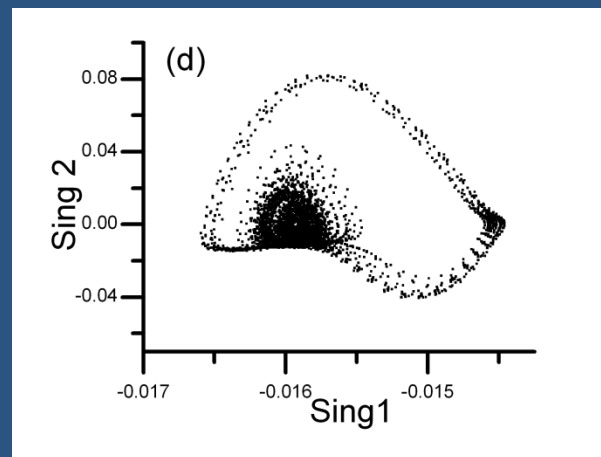
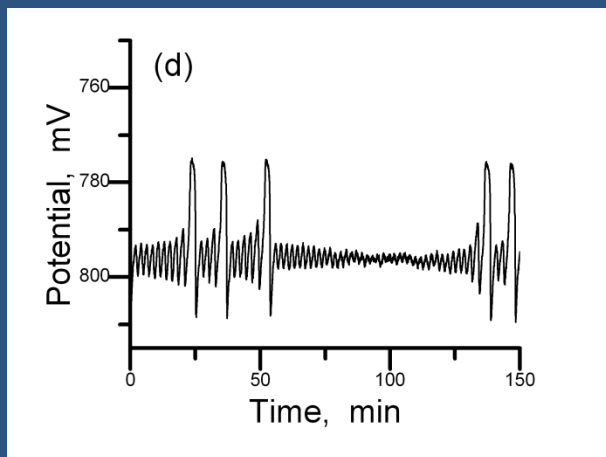
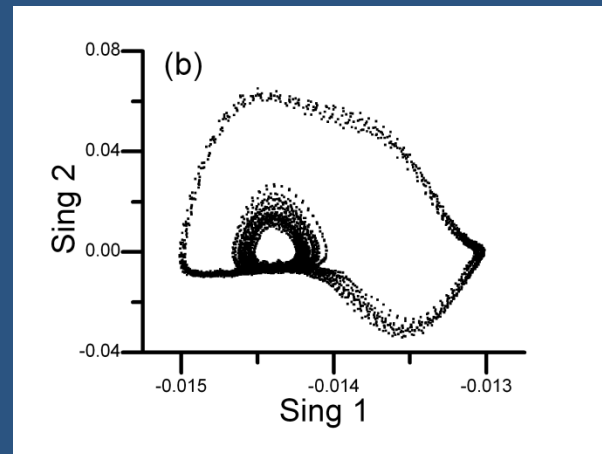
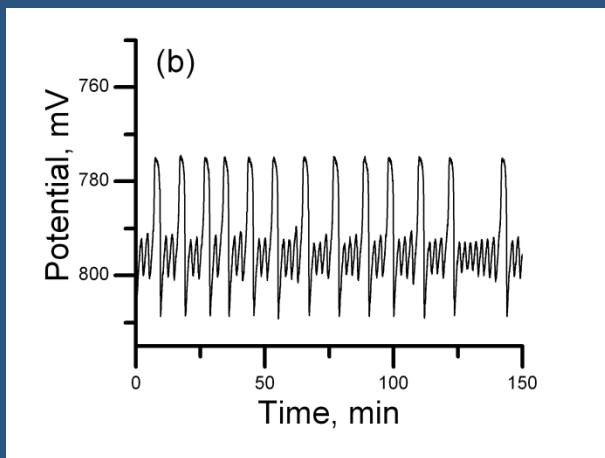
Matrica trajektorije

$$A = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \nu(\tau) & \nu(2\tau) & \cdot & \nu(d\tau) \\ \nu(2\tau) & \nu(3\tau) & \cdot & \nu((d+a)\tau) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \nu(N\tau) & \nu((N+1)\tau) & \cdot & \nu((N+1-d)\tau) \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} A_{11} & \cdot & A_{N1} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{1d} & \cdot & A_{Nd} \end{bmatrix}_{N \times d} = \begin{bmatrix} V_{11} & \cdot & V_{N1} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ V_{1d} & \cdot & V_{Nd} \end{bmatrix}_{N \times d} \times \begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & S_d \end{bmatrix}_{d \times d} \times \begin{bmatrix} U_{11} & \cdot & U_{1d} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ U_{d1} & \cdot & U_{dd} \end{bmatrix}_{d \times d}^T$$

Postupak SVD obezbeđuje dobijanje singularnih vrednosti u formi opadajućeg intenziteta. U idealnom slučaju samo nekoliko singularnih vektora odgovara singularnim vrednostima koje daju značajan doprinos, dok ostalima odgovaraju nule. Postupak se koristi i za eliminaciju šuma iz signala. Razvijen je i postupak kvantifikacije haosa određivanjem tzv. Ljapunovljevih eksponenata primenom SVD tehnike.

Primeri rekonstruisanih atraktora eksperimentalno snimljenih signala elektrodnog potencijala u oscilatornoj reakciji BL



A. Z. Ivanović, Ž. D. Čupić, M. M. Janković Lj. Z. Kolar-Anić and S. R. Anić, The chaotic sequences in the Bray–Liebhafsky reaction in an open Reactor, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 5848–5858

**Problem razlikovanja
Haosa od eksp. šuma**

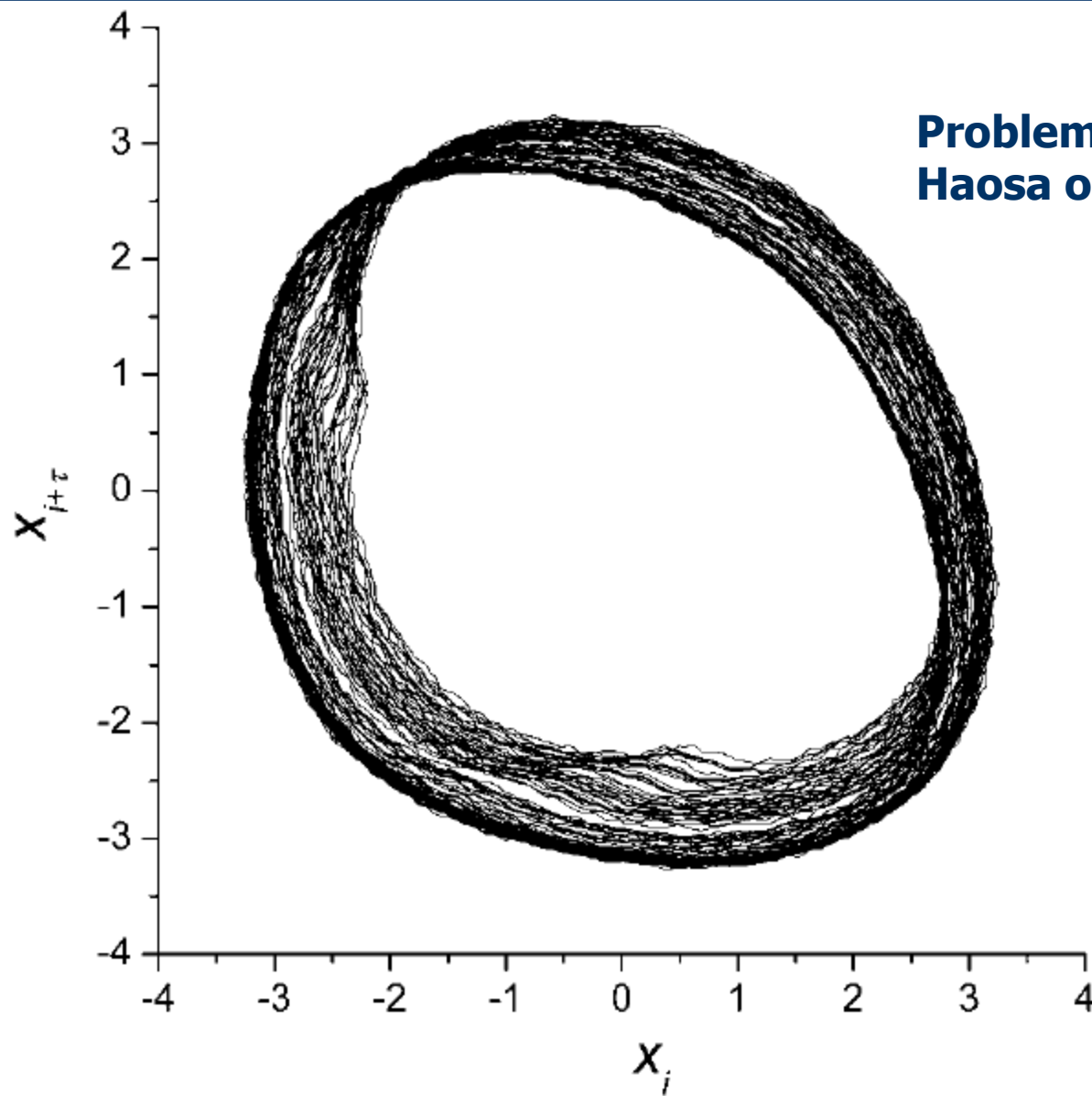
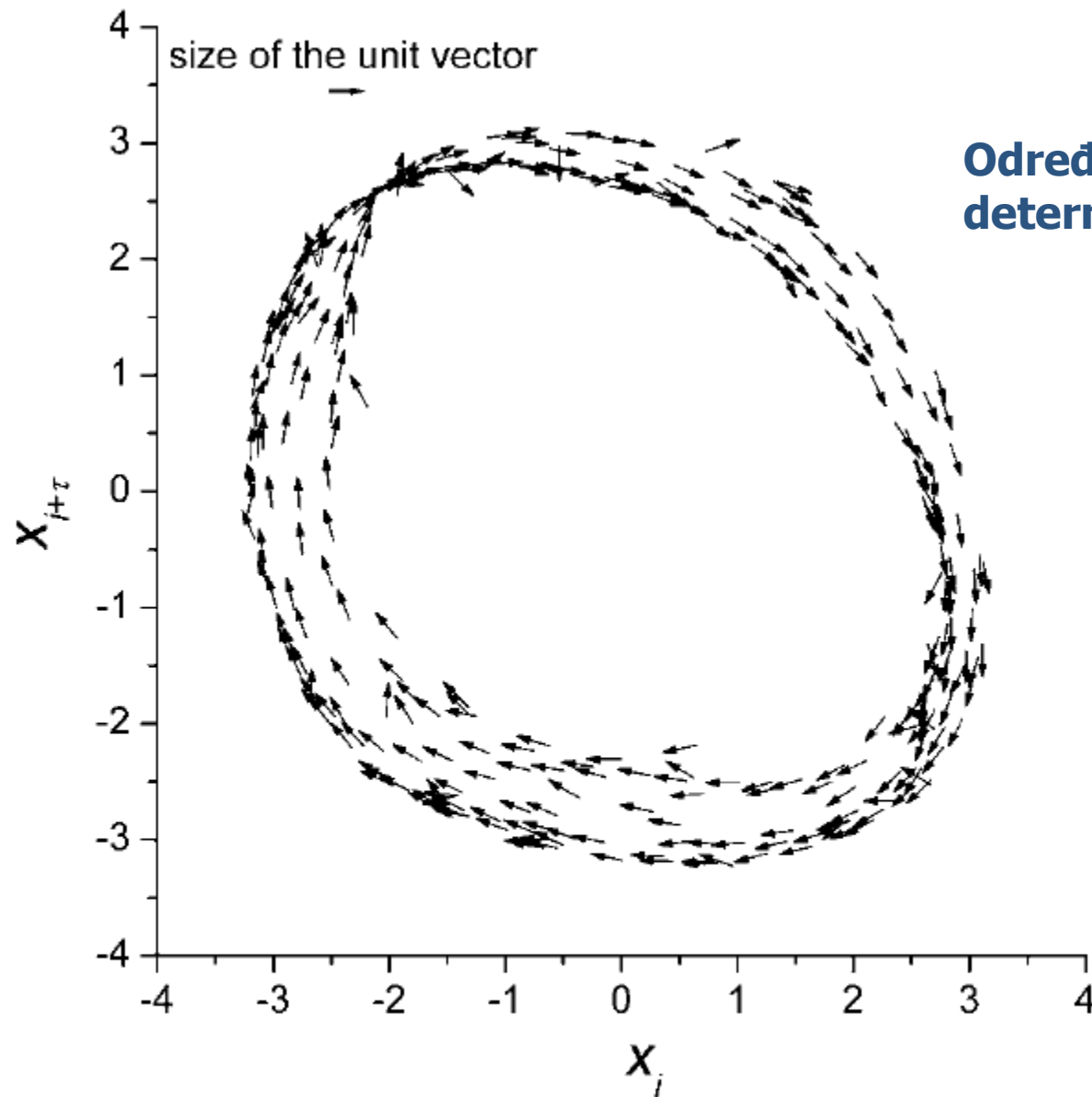


Figure 5. Reconstructed phase space obtained with the optimal embedding parameters: $\tau = 65$ and $m = 5$.



**Određivanje faktora
determinizma**

Figure 6. Determinism test. The approximated vector field for the embedding space reconstructed with $\tau = 65$ and $m = 5$. The pertaining determinism factor is $\kappa = 0.83$.

Računa se usrednjeni vektor polja brzina za svaki delić prostora k , kroz koji prolazi trajektorija. Zatim se intenziteti ovih vektora usrednje po celom atraktoru

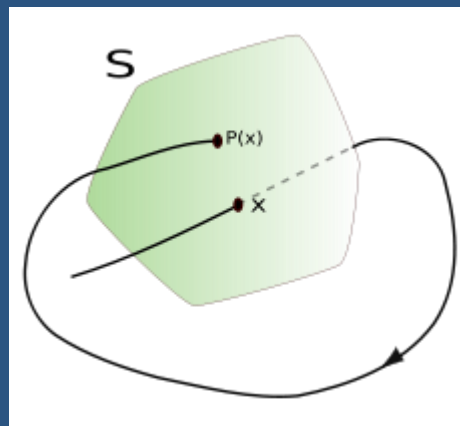
$$\mathbf{V}_k = \frac{1}{P_k} \sum_{i=1}^{P_k} \mathbf{e}_i,$$

**Ukoliko je rezultat blizak jedinici sistem je deterministički
Ako je rezultat niži od jedinice, sistem pokazuje
stohastičku komponentu dinamike**

Sadržaj II časa

- Analiza vremenskih serija
- Rekonstrukcija atraktora
- **Poenkareovi preseki i mape**
 - Cobweb dijagrami
 - Fiksna tačka

Poenkareovi preseki



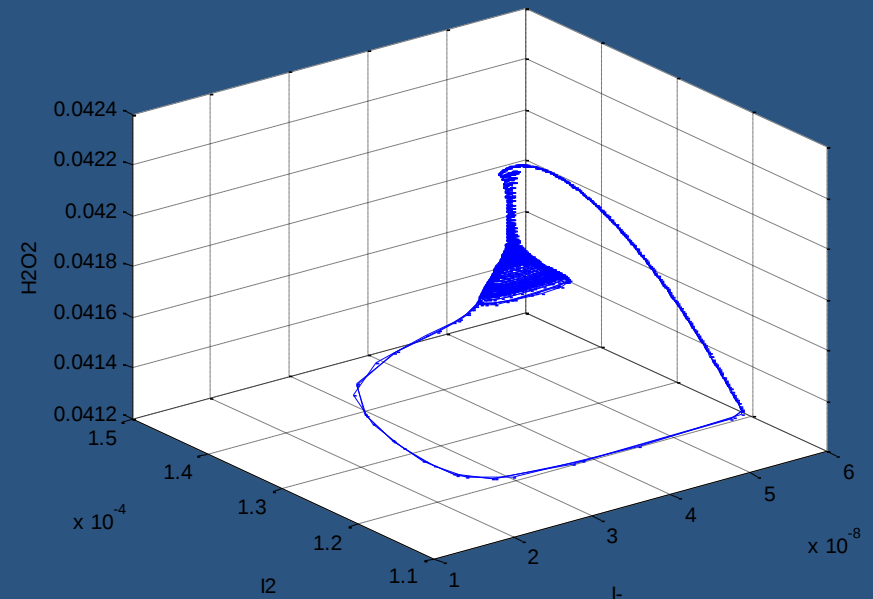
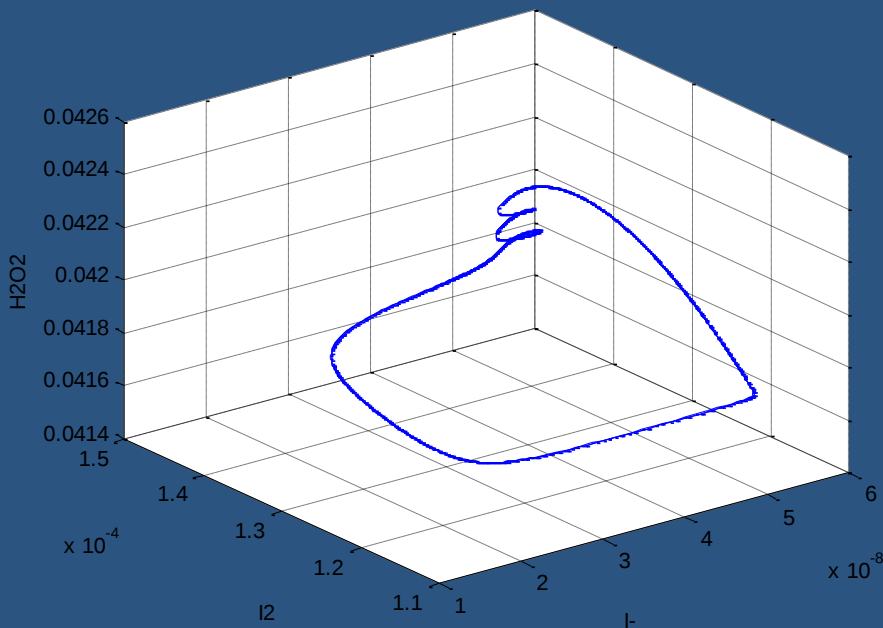
Dimenzionalnost dinamičkog sistema se smanjuje i
Kontinualni dinamički sistem se diskretizuje

S. N. Blagojević, Ž. Čupić, A. Ivanović-Šašić and Lj. Kolar-Anić, " Mixed-mode Oscillations and Chaos in Return Maps of an Oscillatory Chemical Reaction " Russ. J. Phys. Chem. A, 13 (2015) 2349-2358.

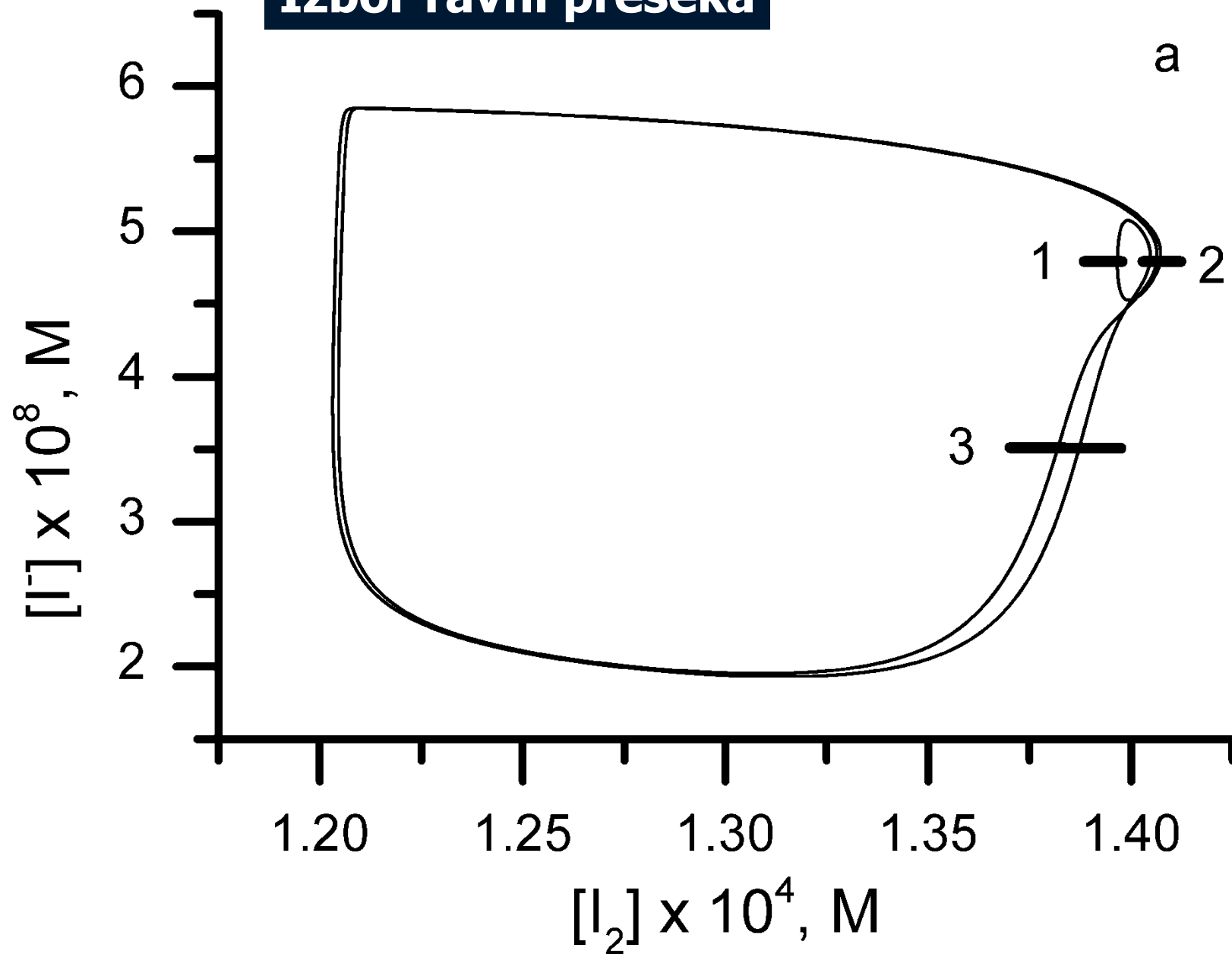
Željko Čupić, Ana Ivanović-Šašić, Stevan Blagojević, Slavica Blagojević, Ljiljana Kolar-Anić, Slobodan Anić, " Return maps analysis of the highly nonlinear Bray-Liebhafsky reaction model " Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 118 (2016) 27-38.

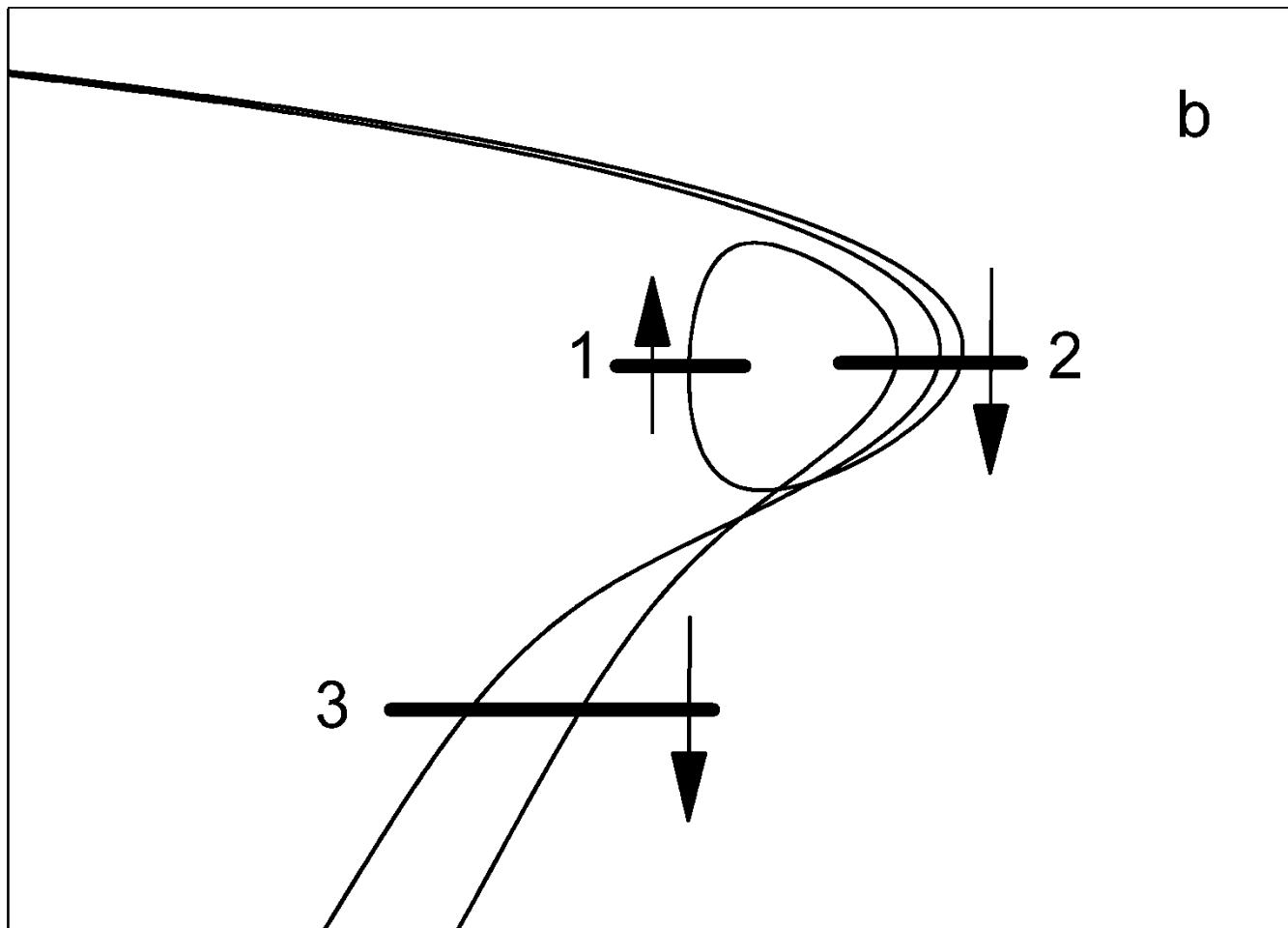
Periodični sistemi imaju diskretan mali broj tačaka u Poenkareovom preseku

Haotični sistemi imaju “neograničen broj” tačaka u Poenkareovom preseku

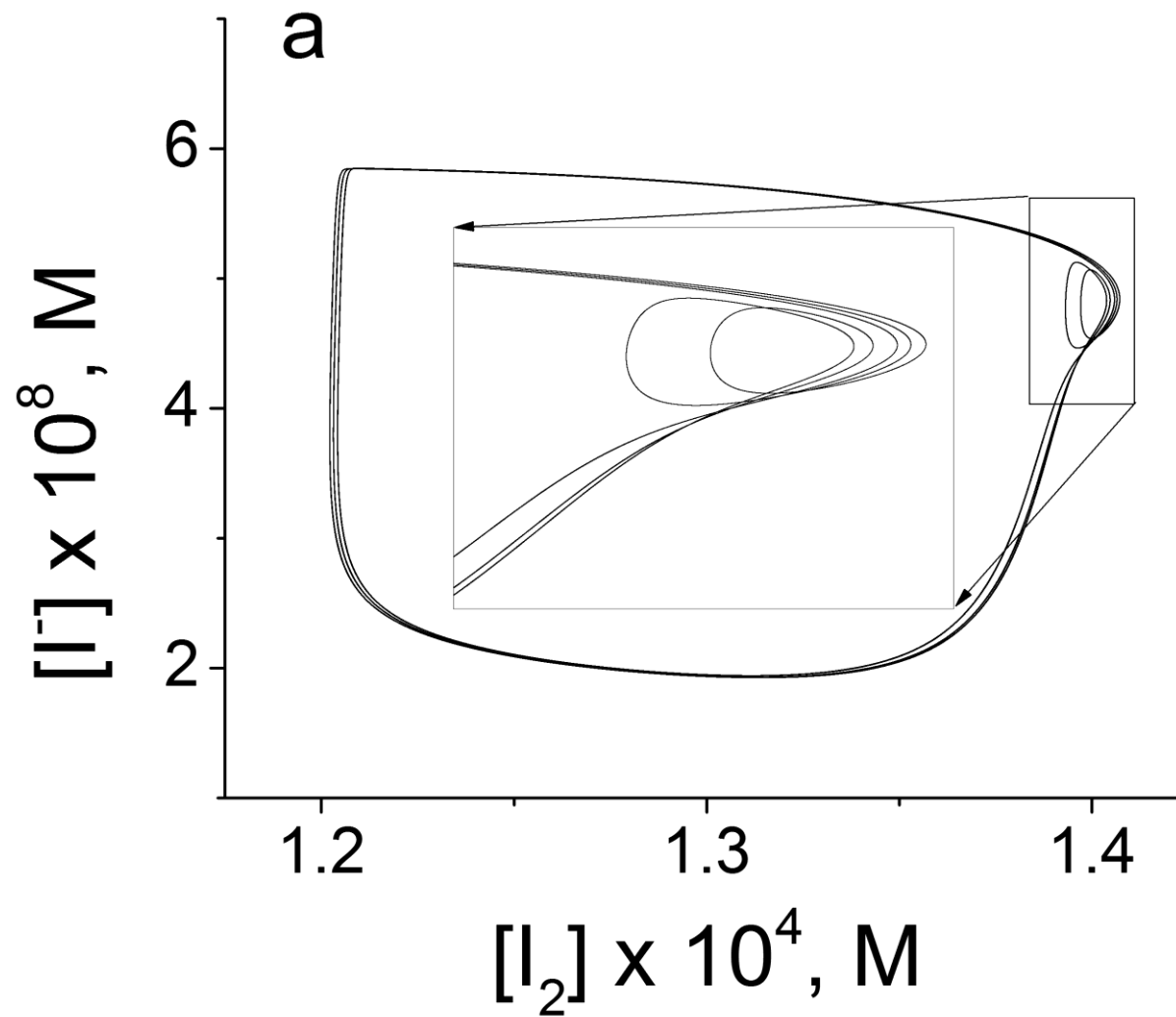


Izbor ravni preseka

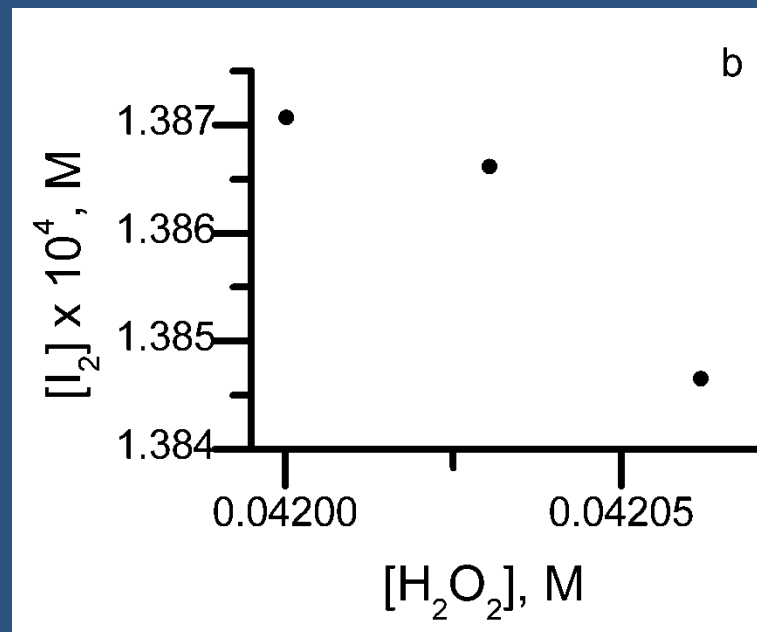
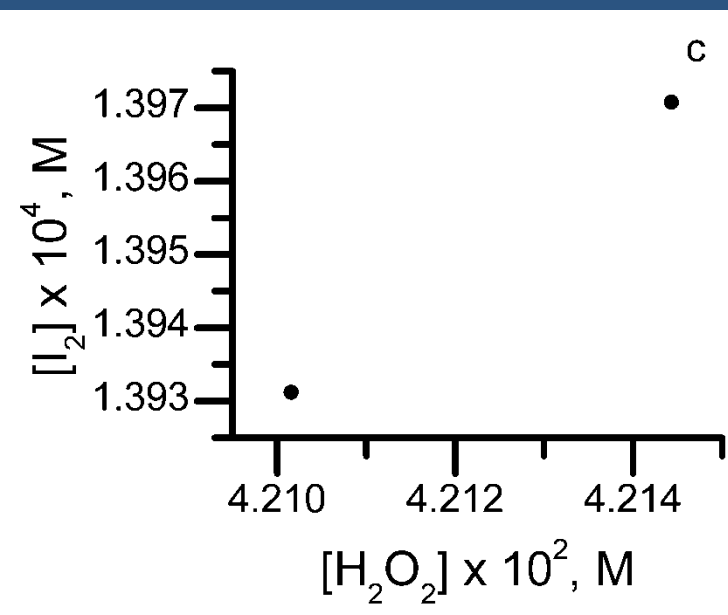




$$j_0 = 4.8550 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (2^{11}1^1)$$



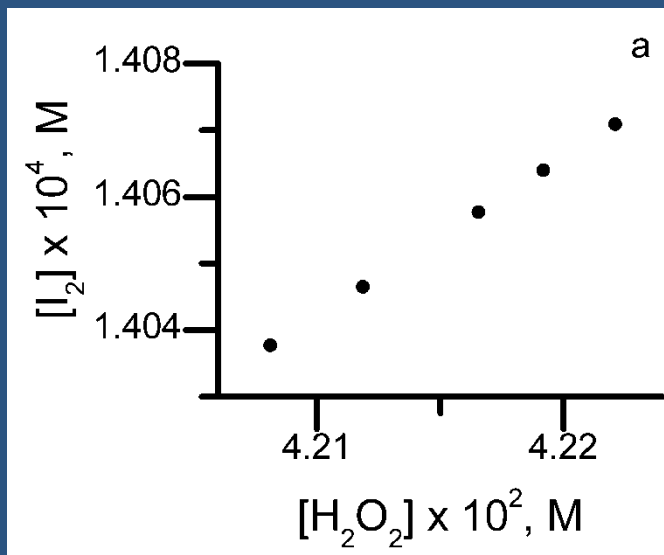
$$j_0 = 4.8550 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (2^{111})$$



Presek 1 – samo male oscilacije

Presek 3 – samo velike oscilacije

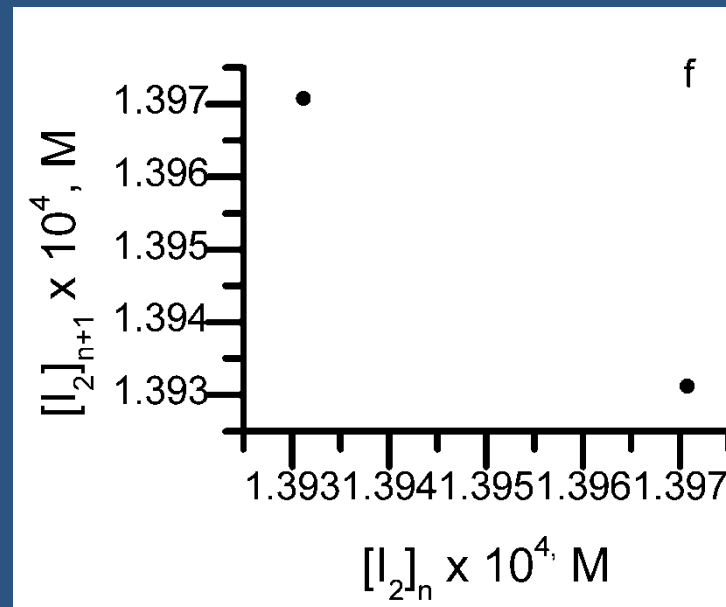
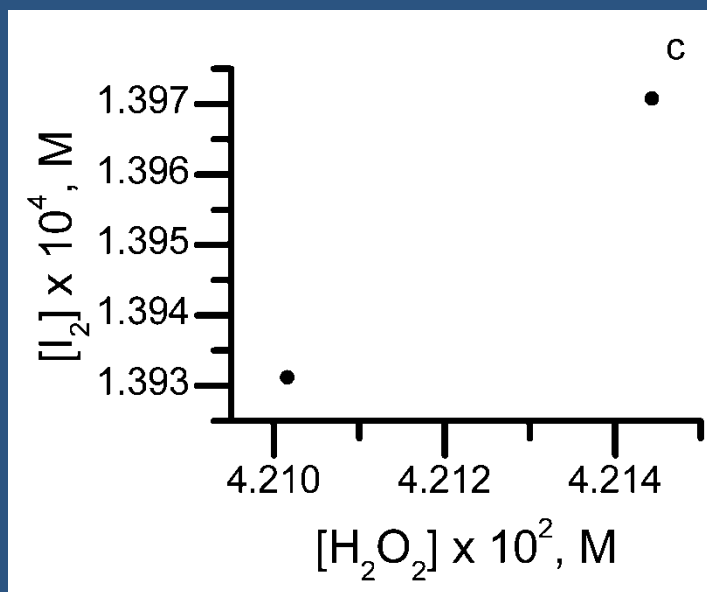
Presek 2 – velike i male oscilacije



Iteracione mape – povratne mape

Iteracione mape nam daju mogućnost da prikažemo Poenkareov presek u formi diskretizovanog dinamičkog sistema.

$j_0 = 4.8550 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ (2}^{11}\text{1}^1\text{)}$
Presek 1 – samo male oscilacije



Poenkareov presek

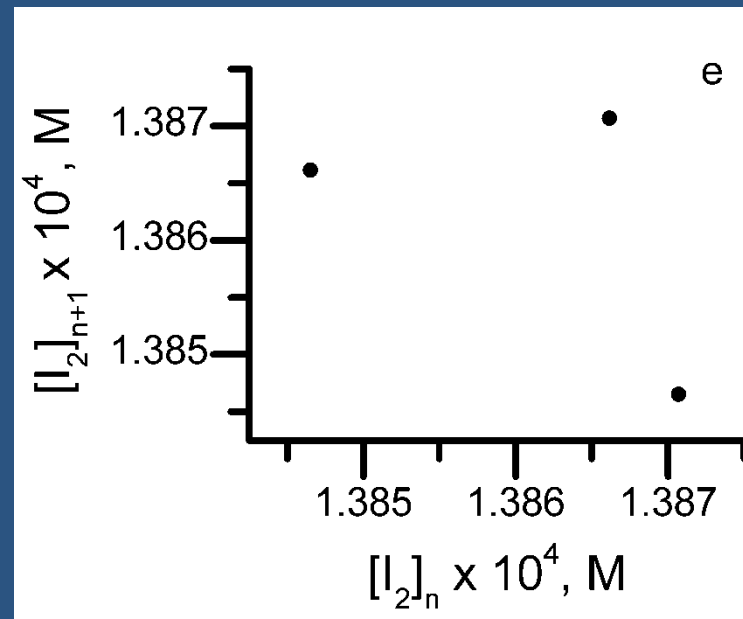
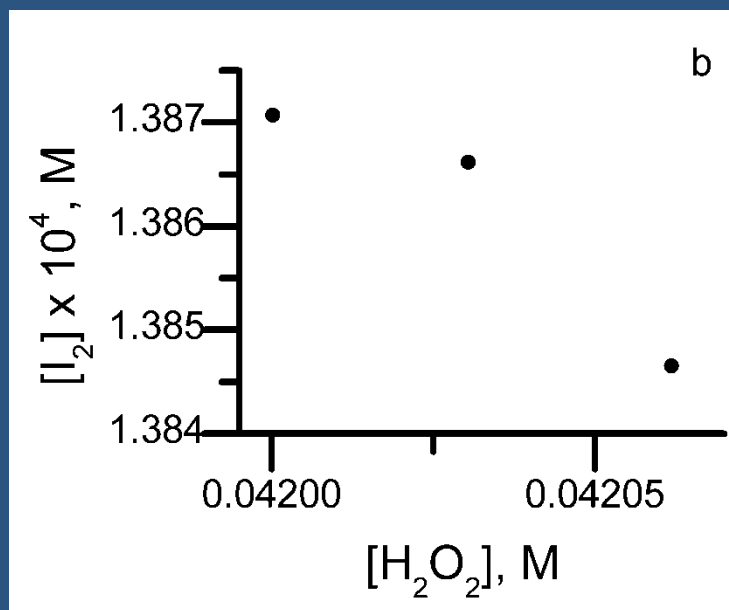


Poenkareova iteraciona mapa

Iteracione mape – povratne mape

Iteracione mape nam daju mogućnost da prikažemo Poenkareov presek u formi diskretizovanog dinamičkog sistema.

$j_0 = 4.8550 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ (2}^1\text{1}^1\text{)}$
Presek 3 – samo velike oscilacije



Poenkareov presek

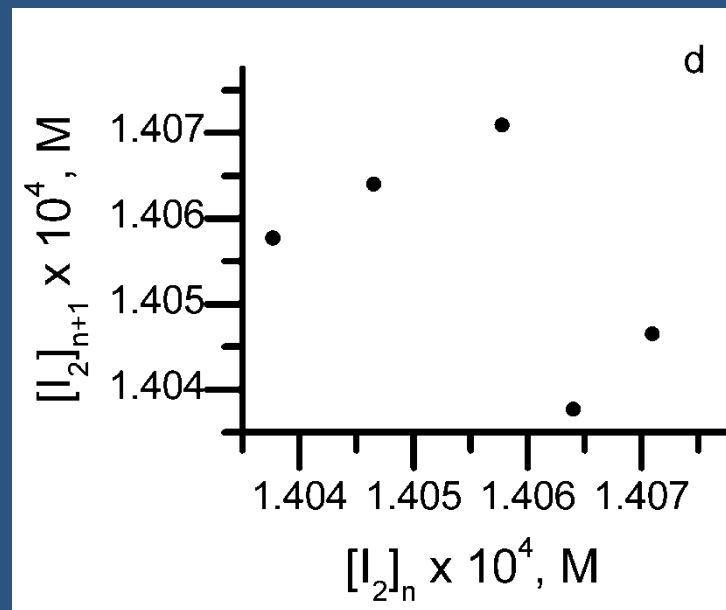
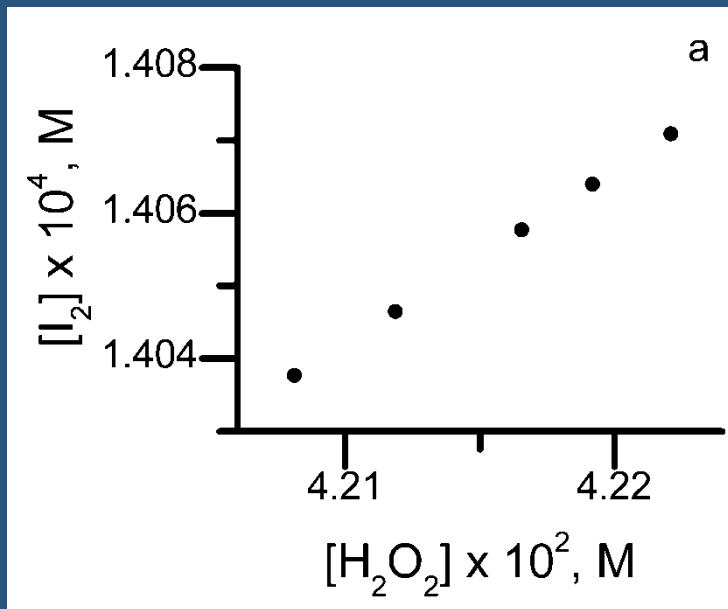


Poenkareova iteraciona mapa

Iteracione mape – povratne mape

Iteracione mape nam daju mogućnost da prikažemo Poenkareov presek u formi diskretizovanog dinamičkog sistema.

$j_0 = 4.8550 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ (2}^1\text{1}^1\text{)}$
Presek 2 – male i velike oscilacije



Poenkareov presek

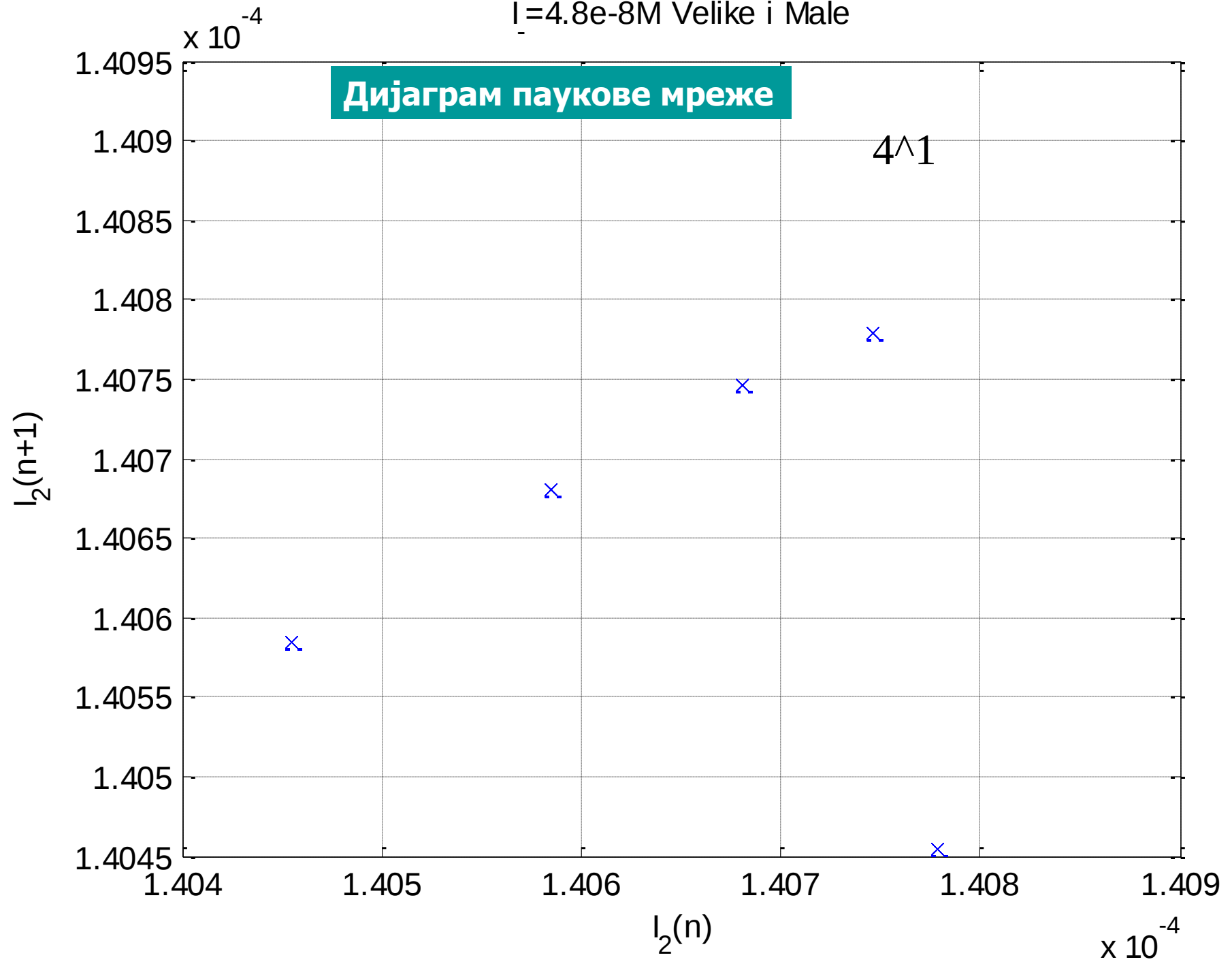


Poenkareova iteraciona mapa

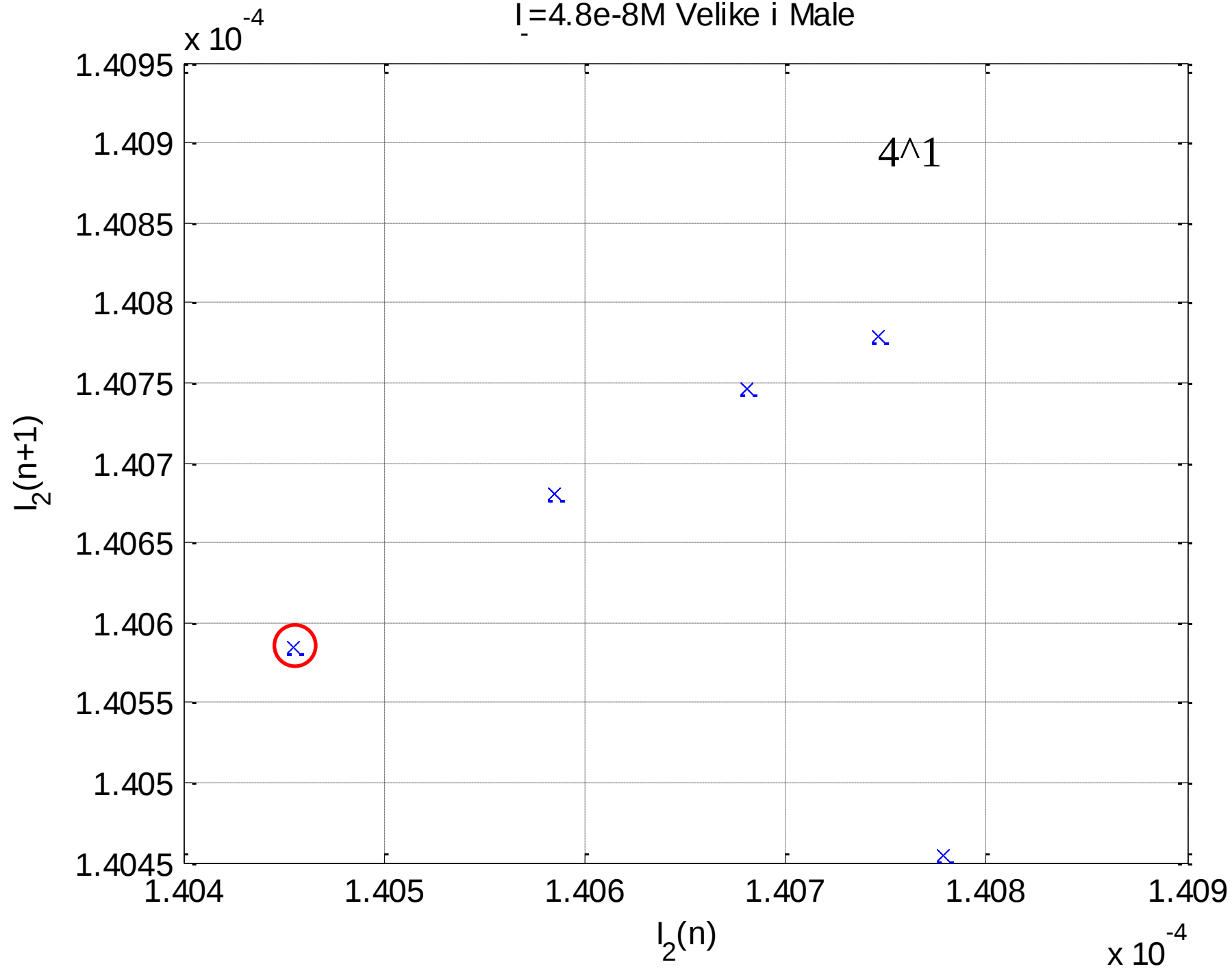
$I = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male

Дијаграм паукове мреже

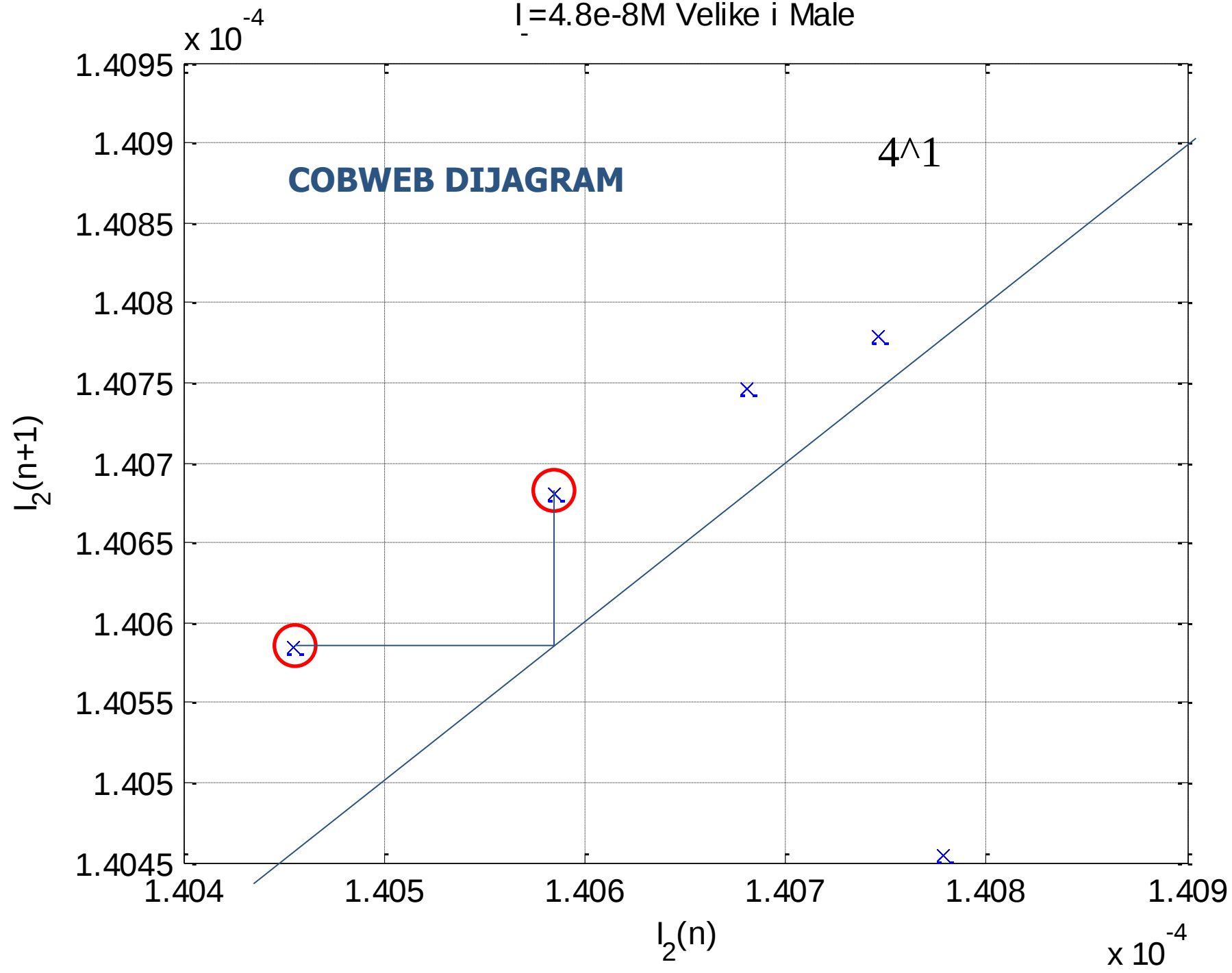
4^1



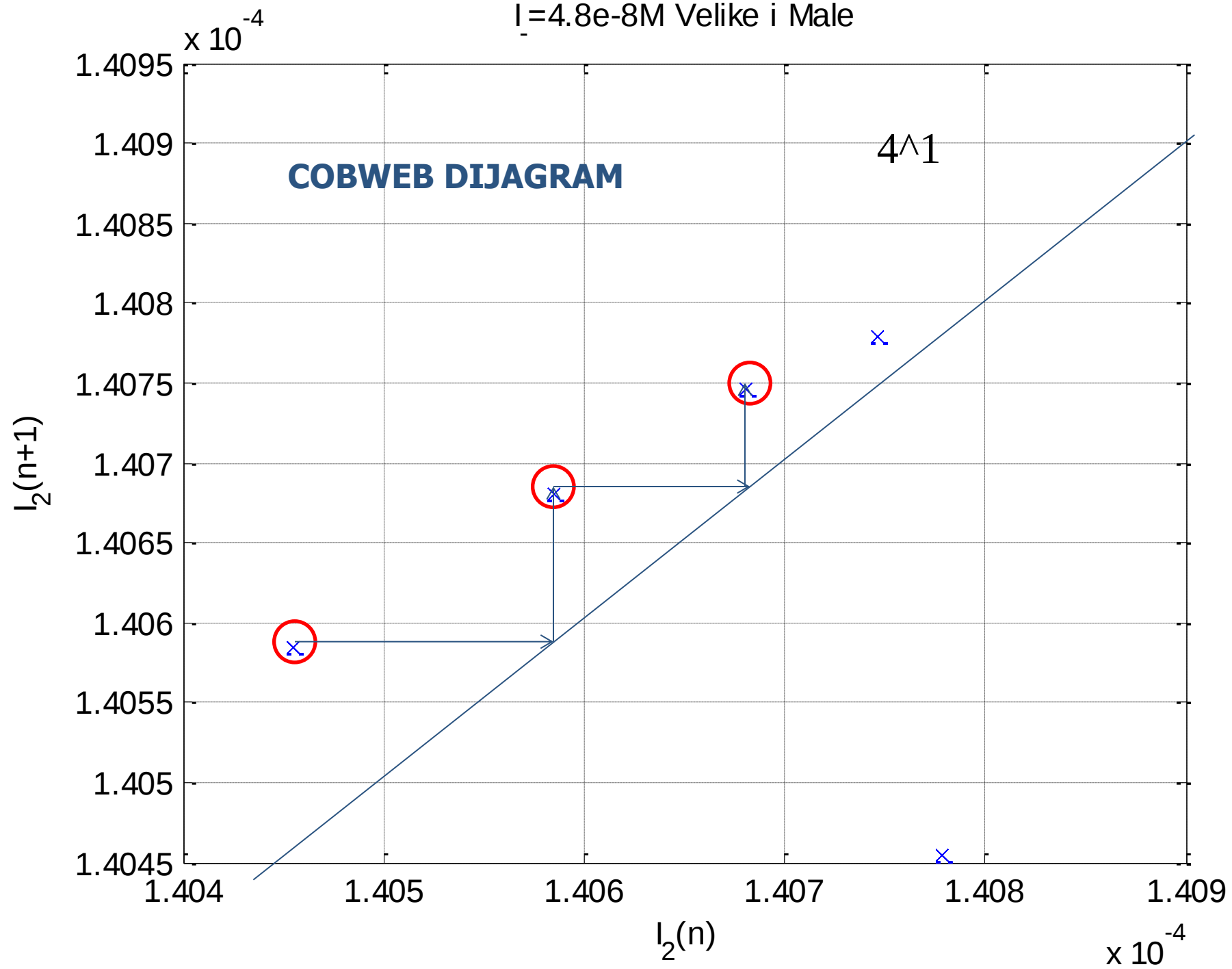
$I = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



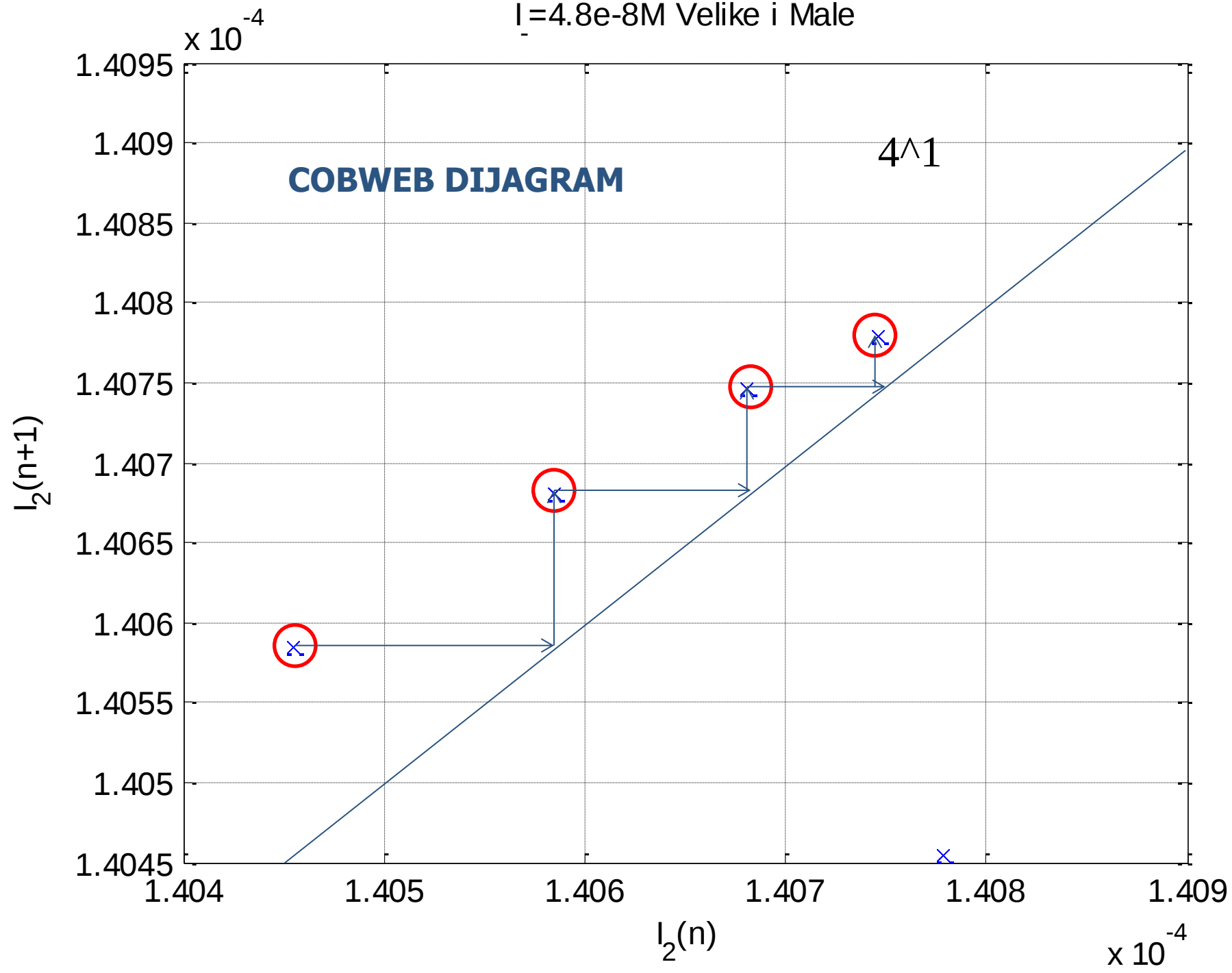
$I = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



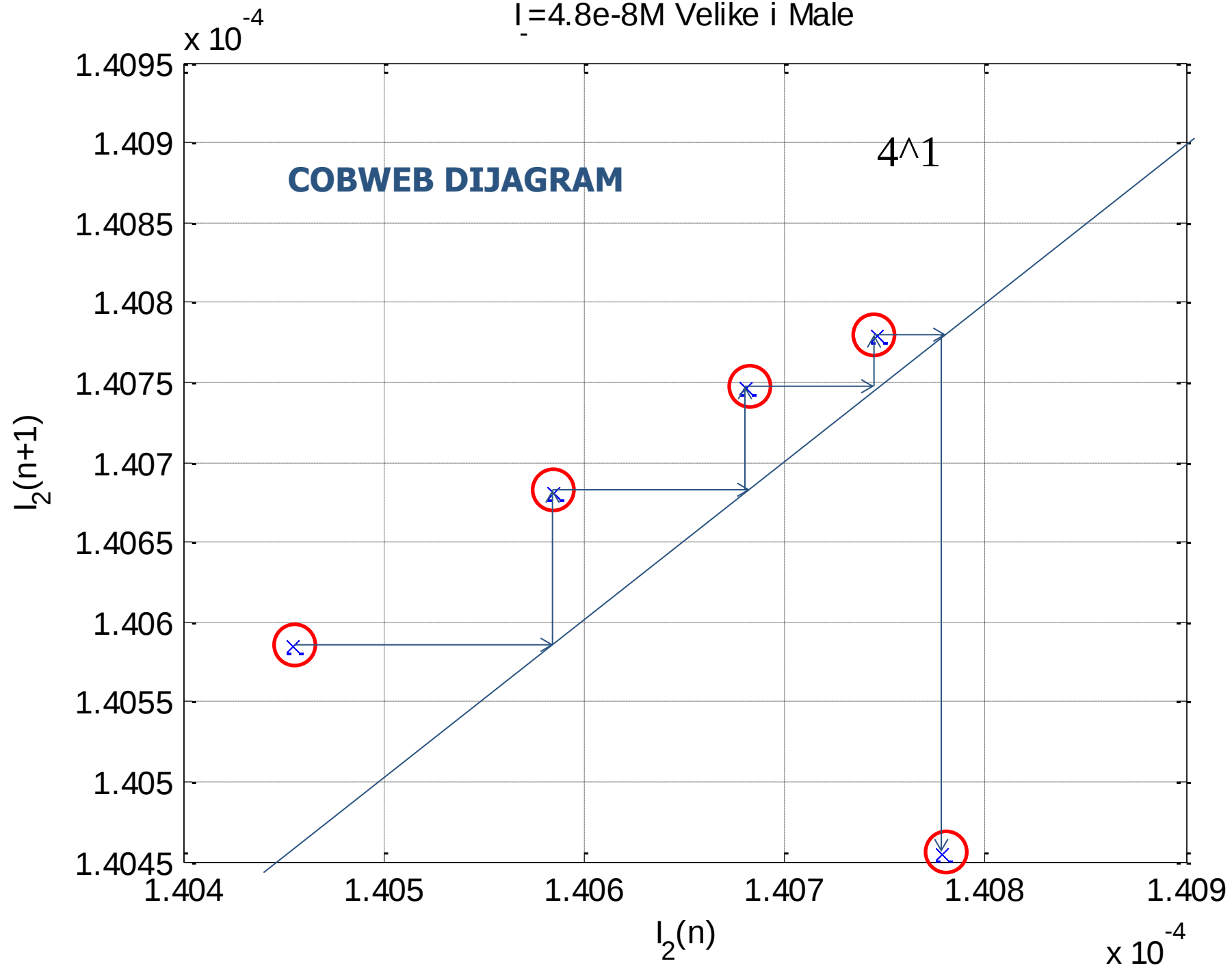
$I_1 = 4.8e-8M$ Velike i Male



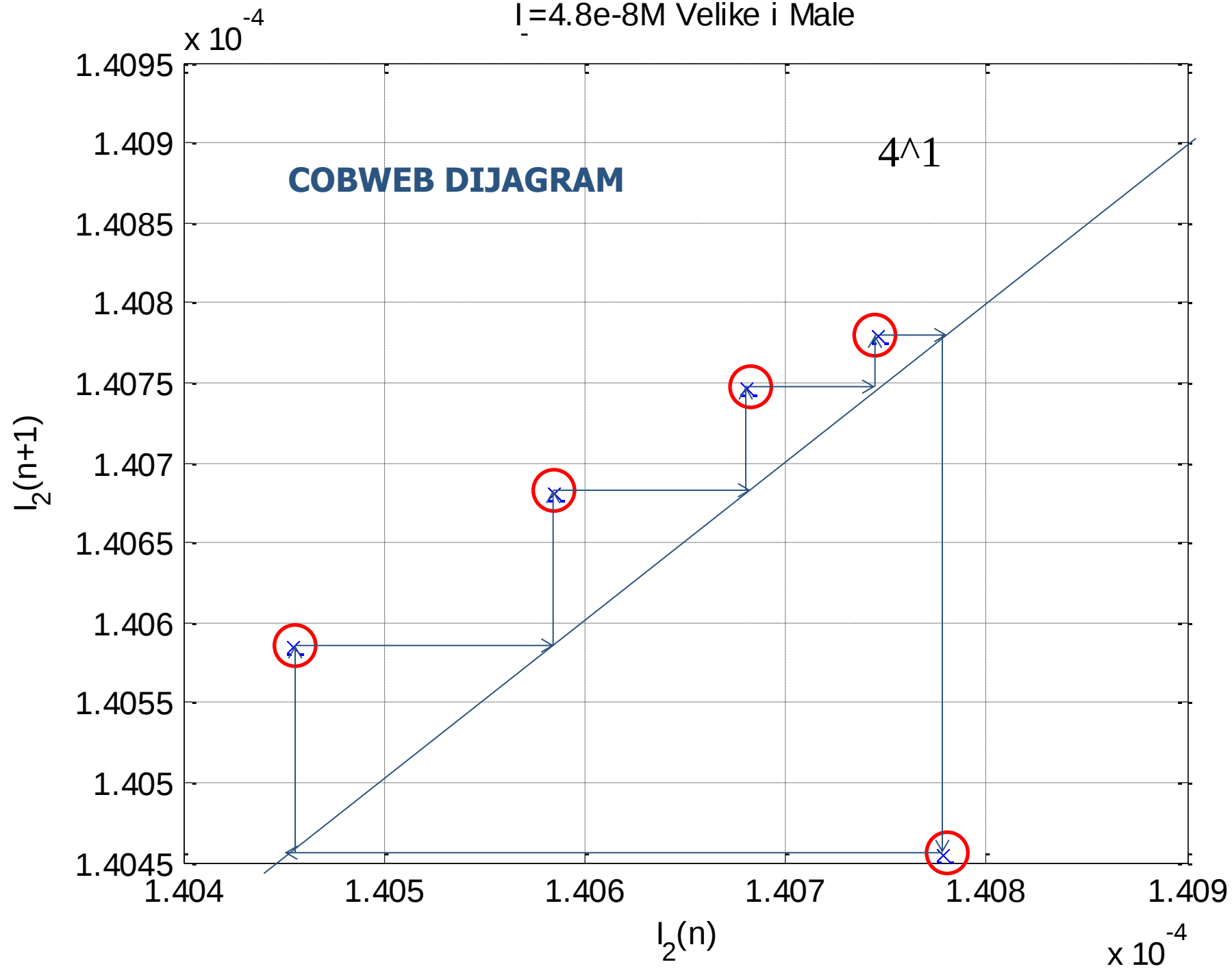
$I = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male

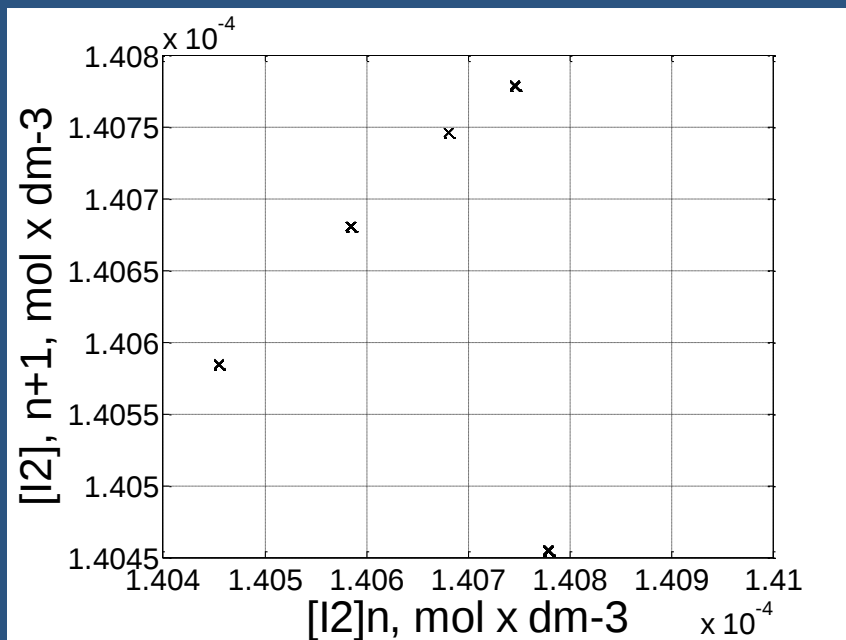


$I = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male

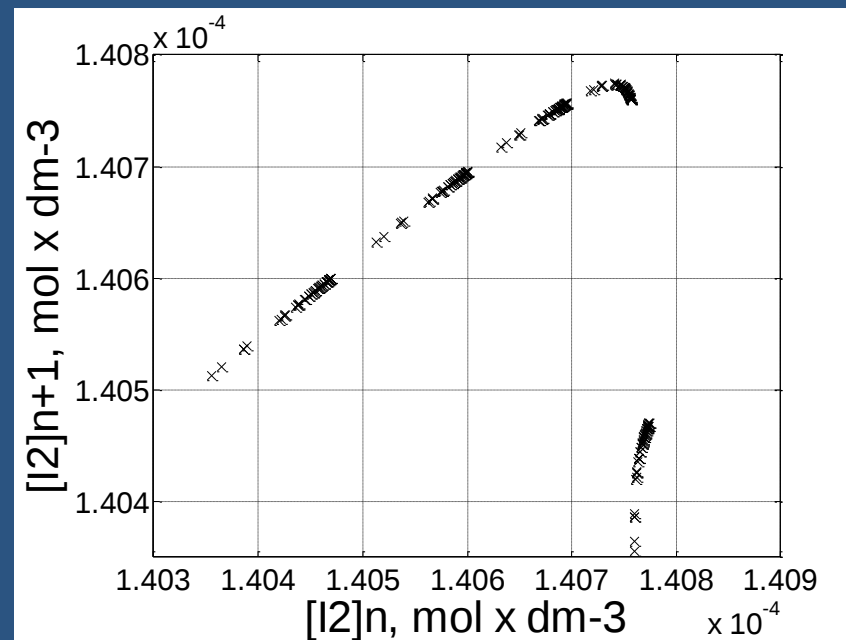


$I = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



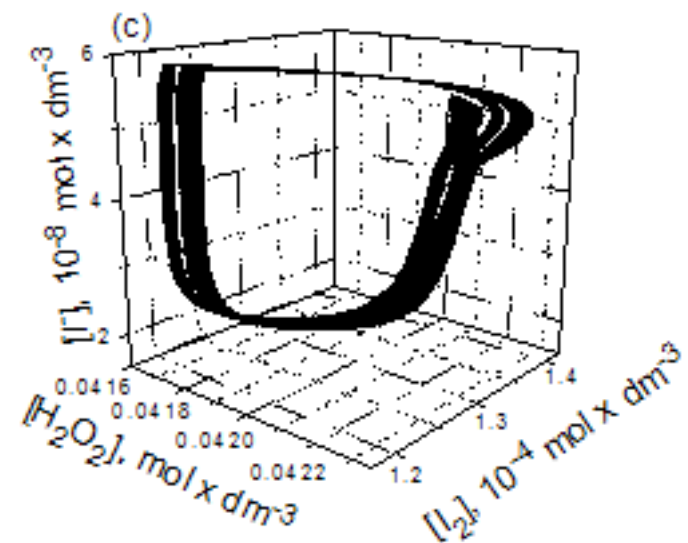
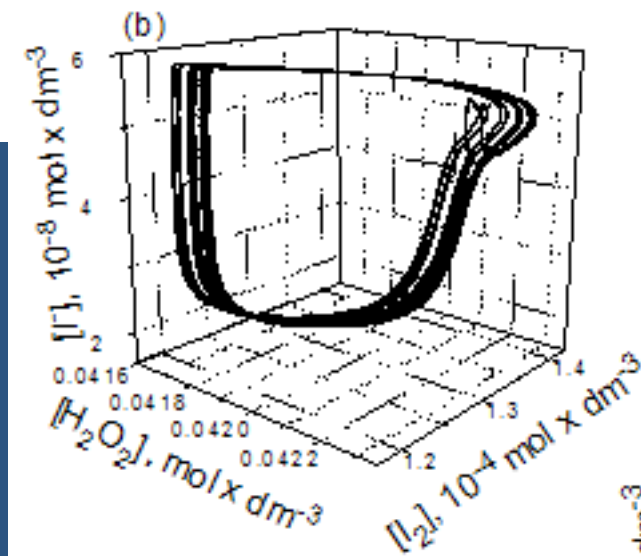
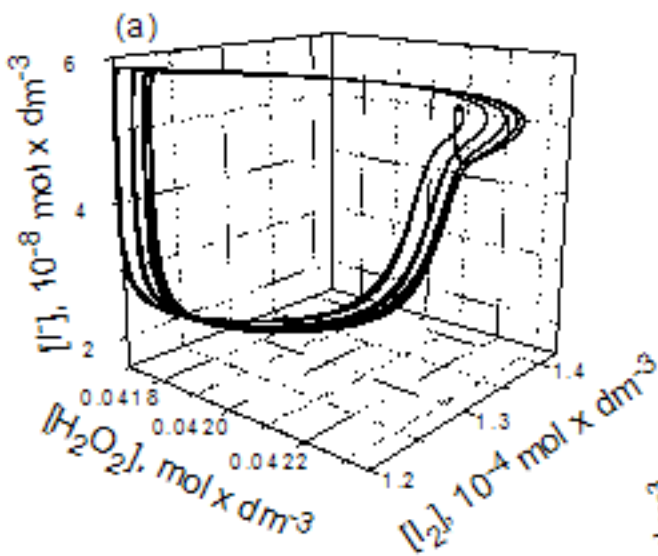


Periodika

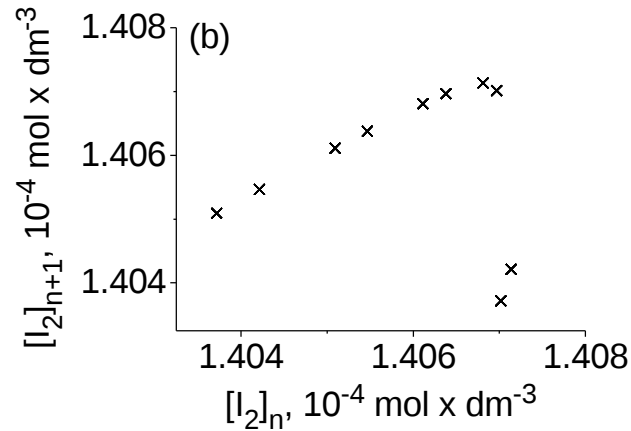
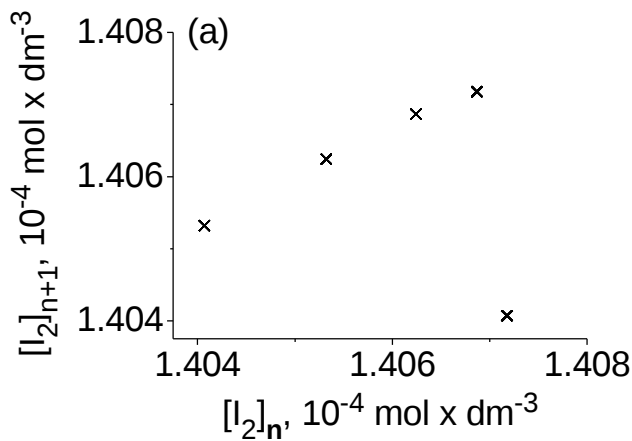


Haos

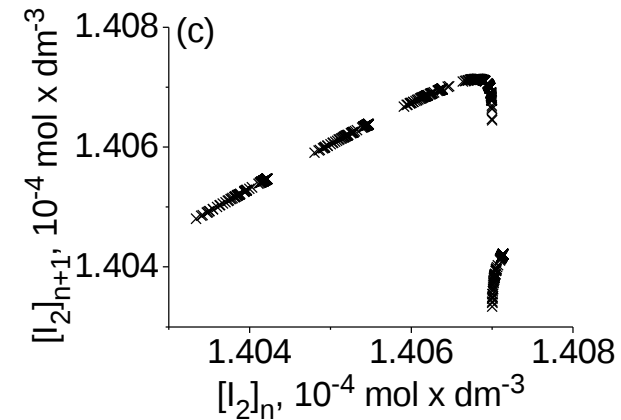
Udvajanje perioda – scenario nastanka haosa



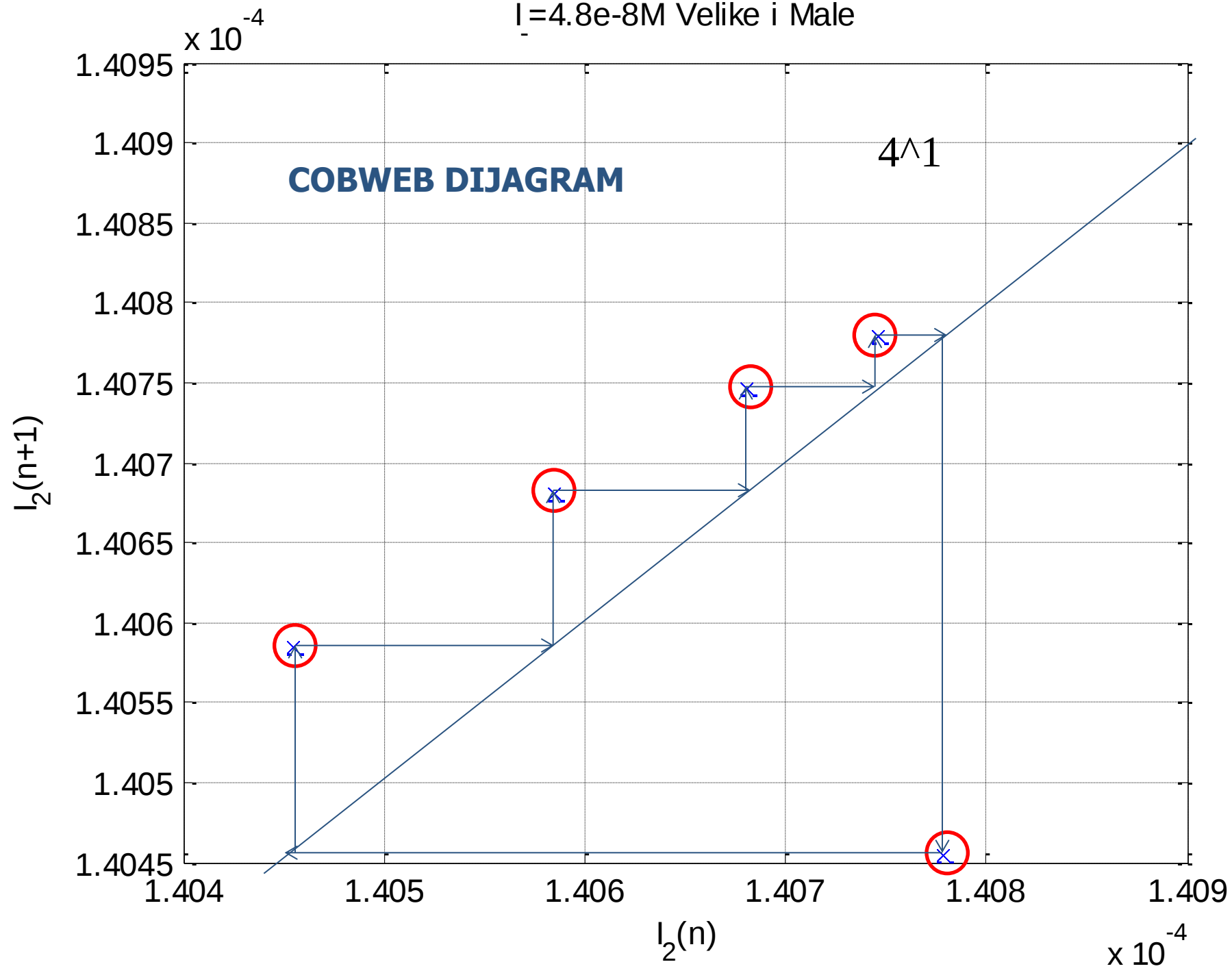
Udvajanje perioda – scenario nastanka haosa



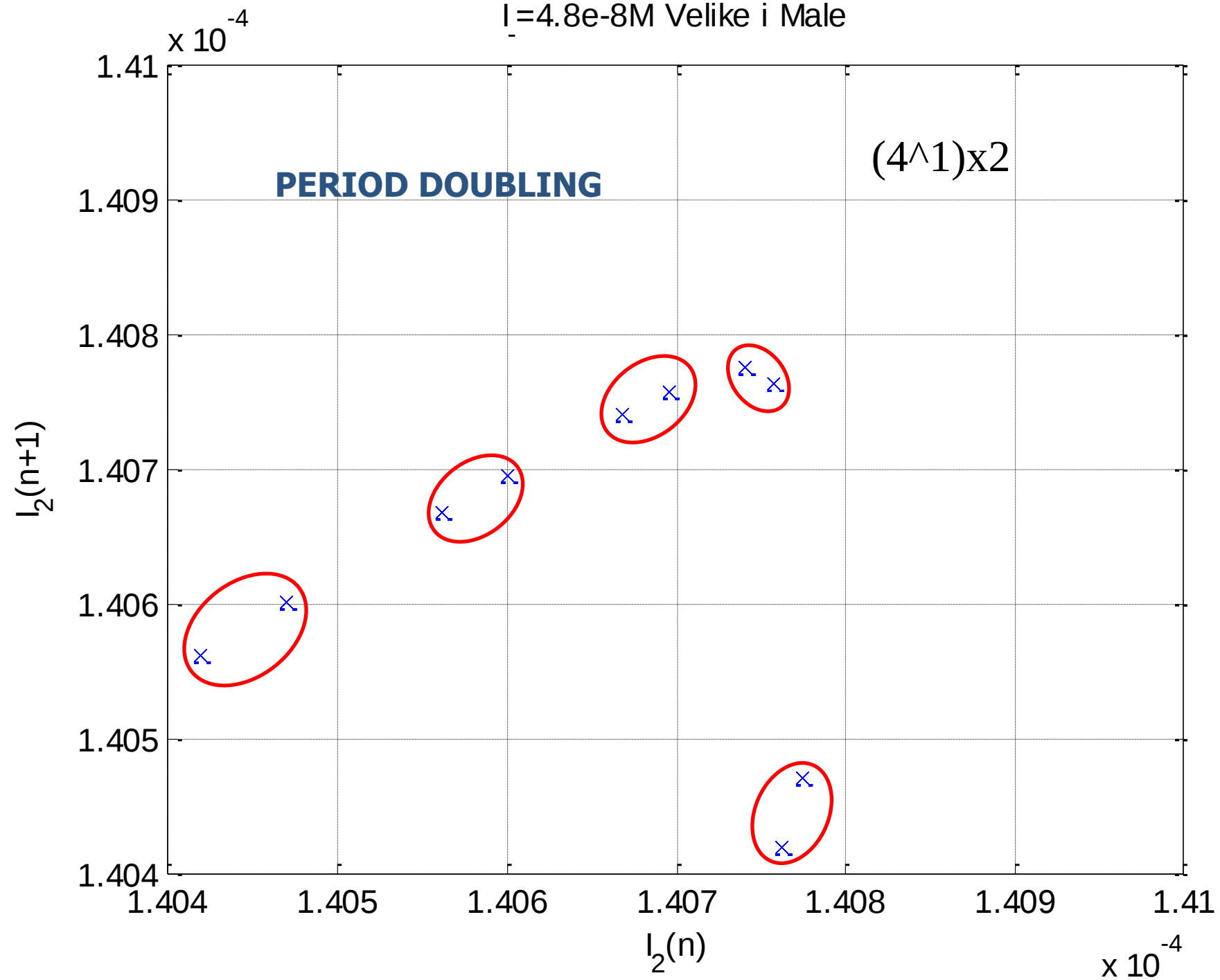
Prikaz Jednodimenzionih
Mapa Poenkareovog preseka
atraktora



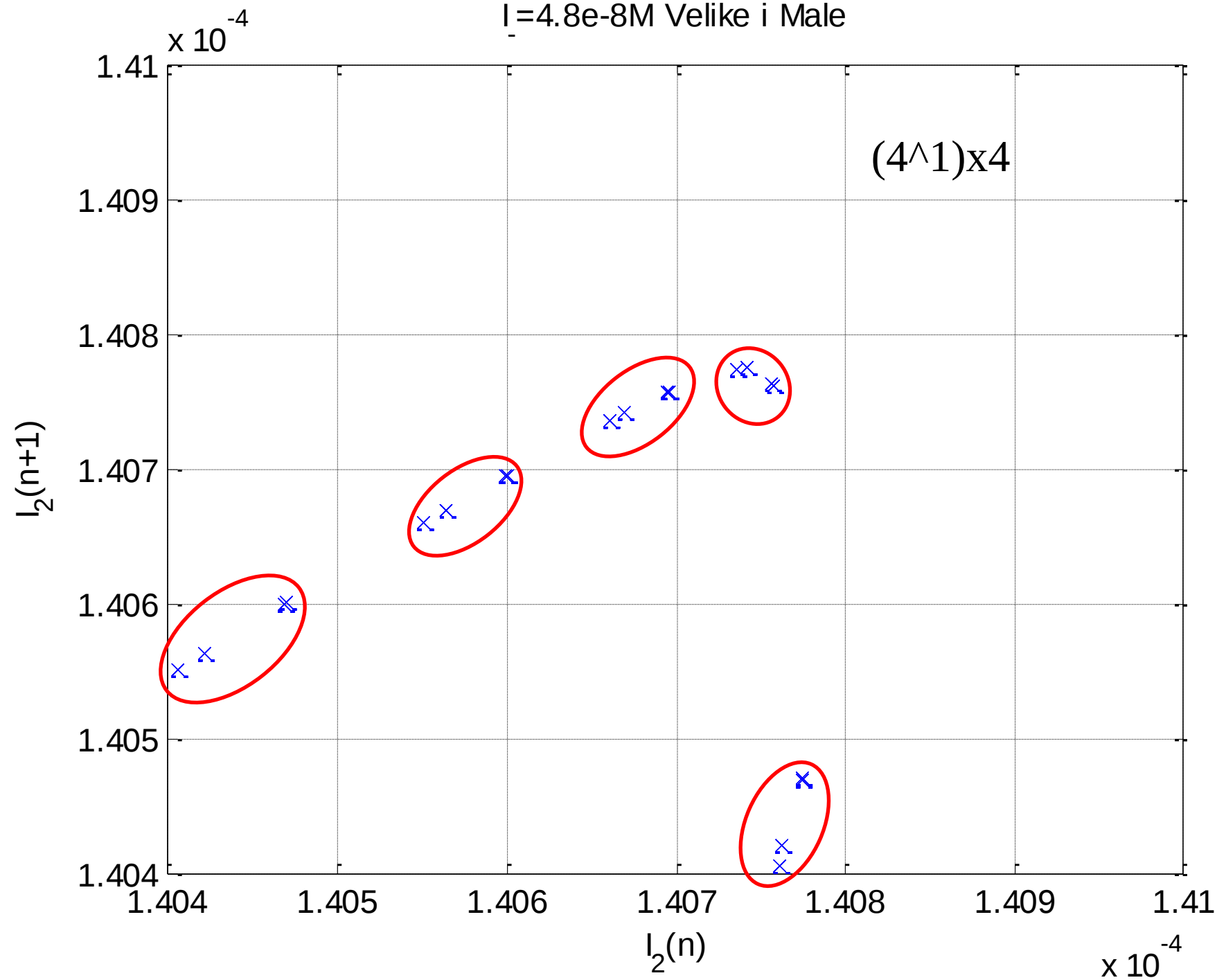
$I = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



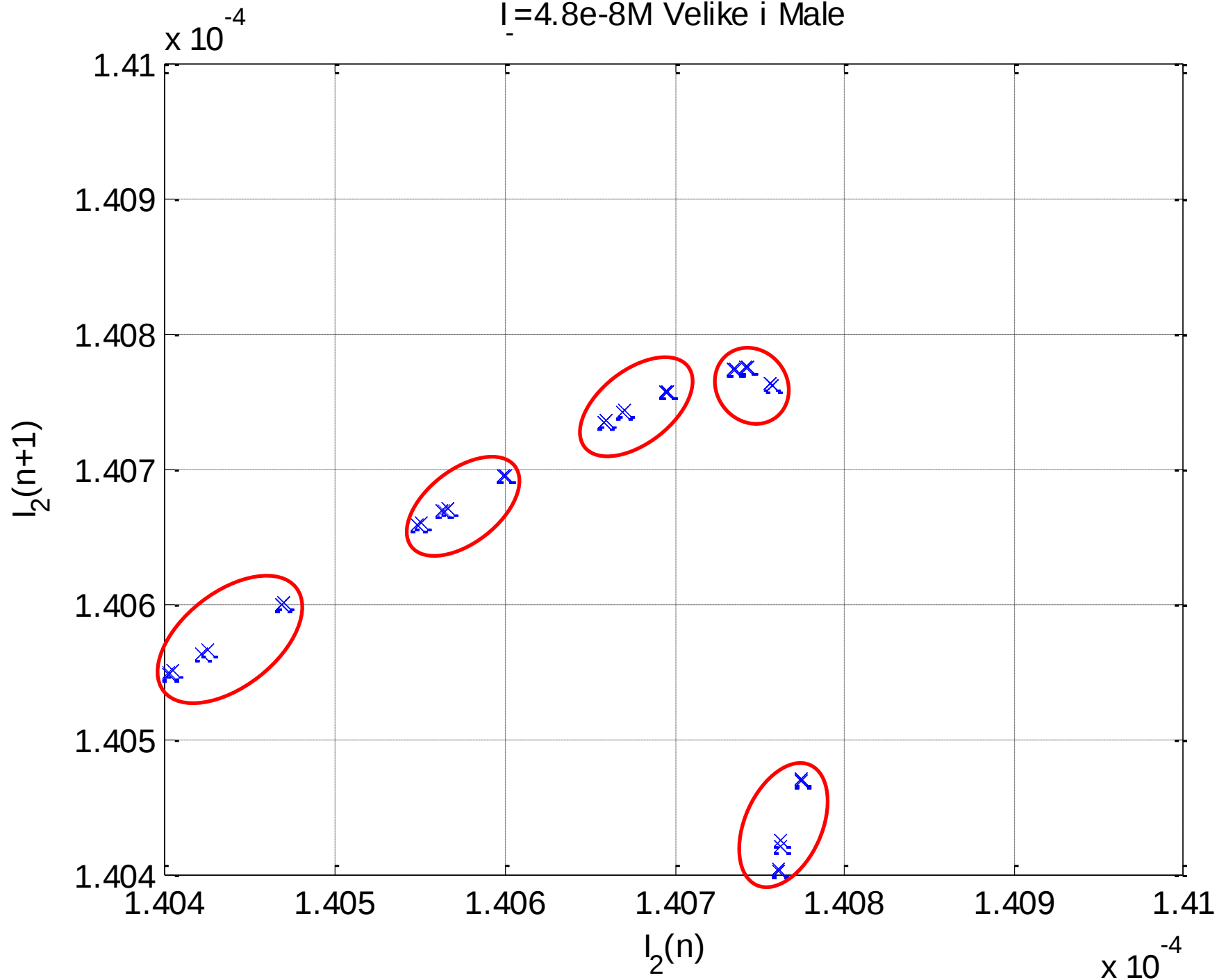
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{ M Velike i Male}$



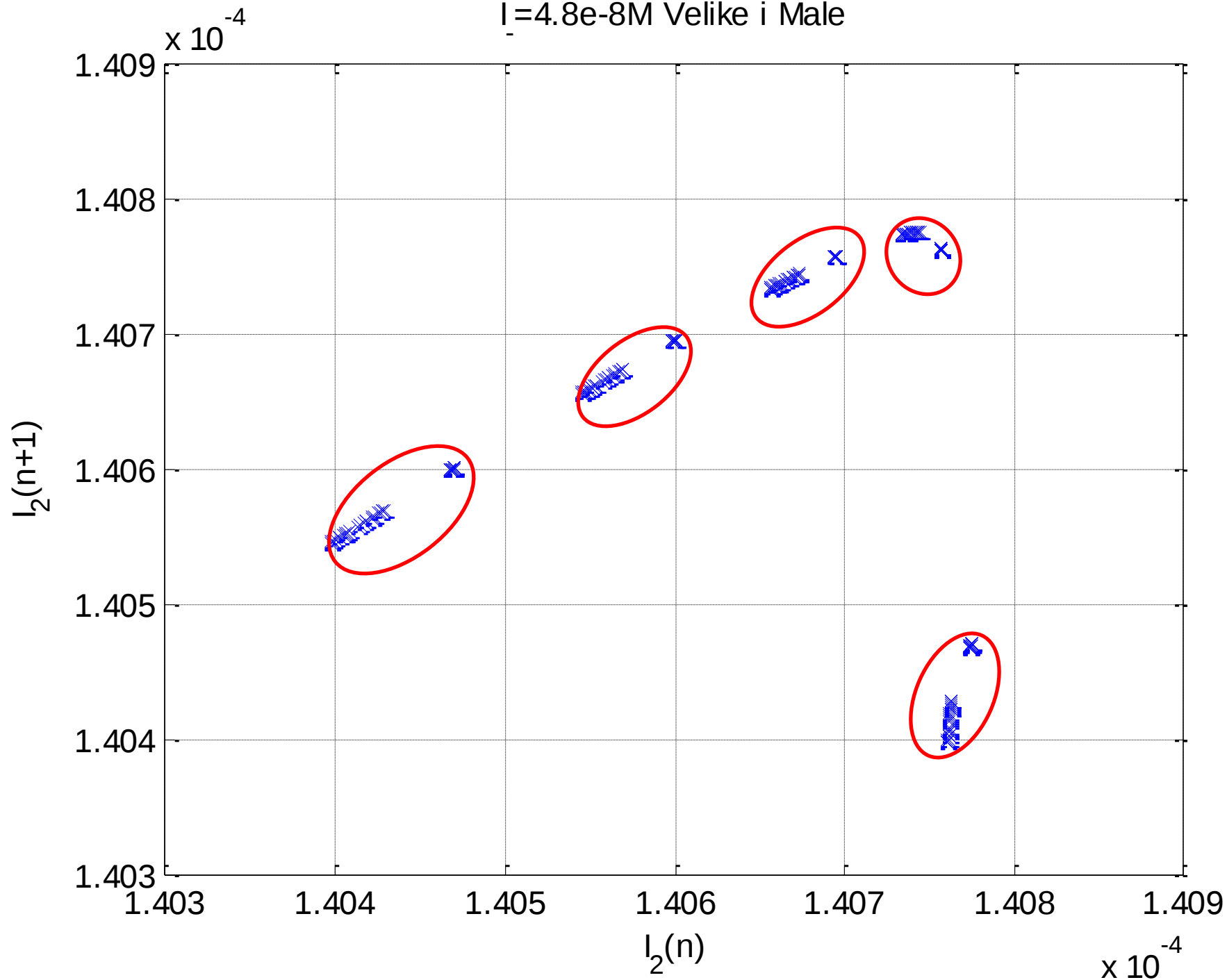
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



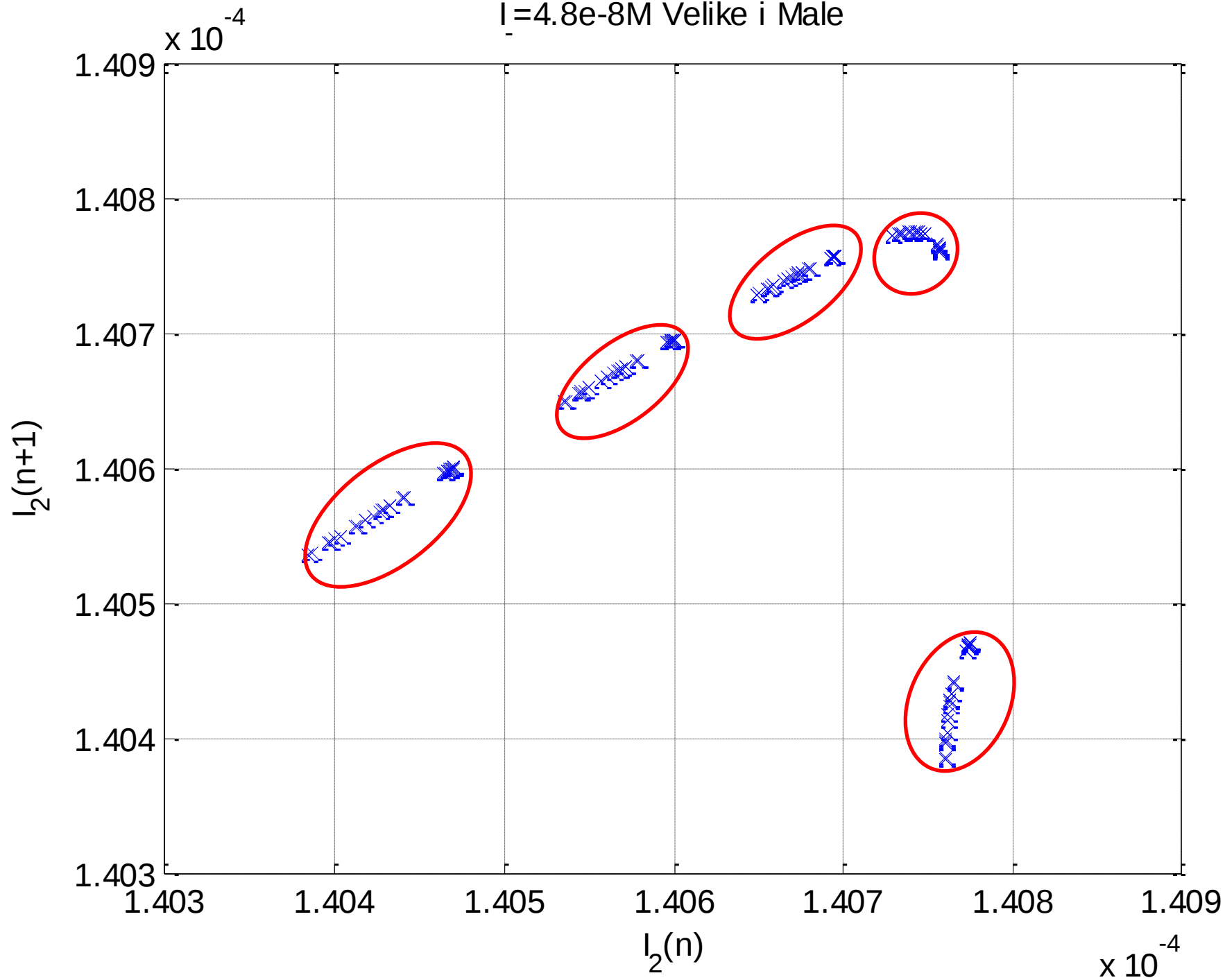
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



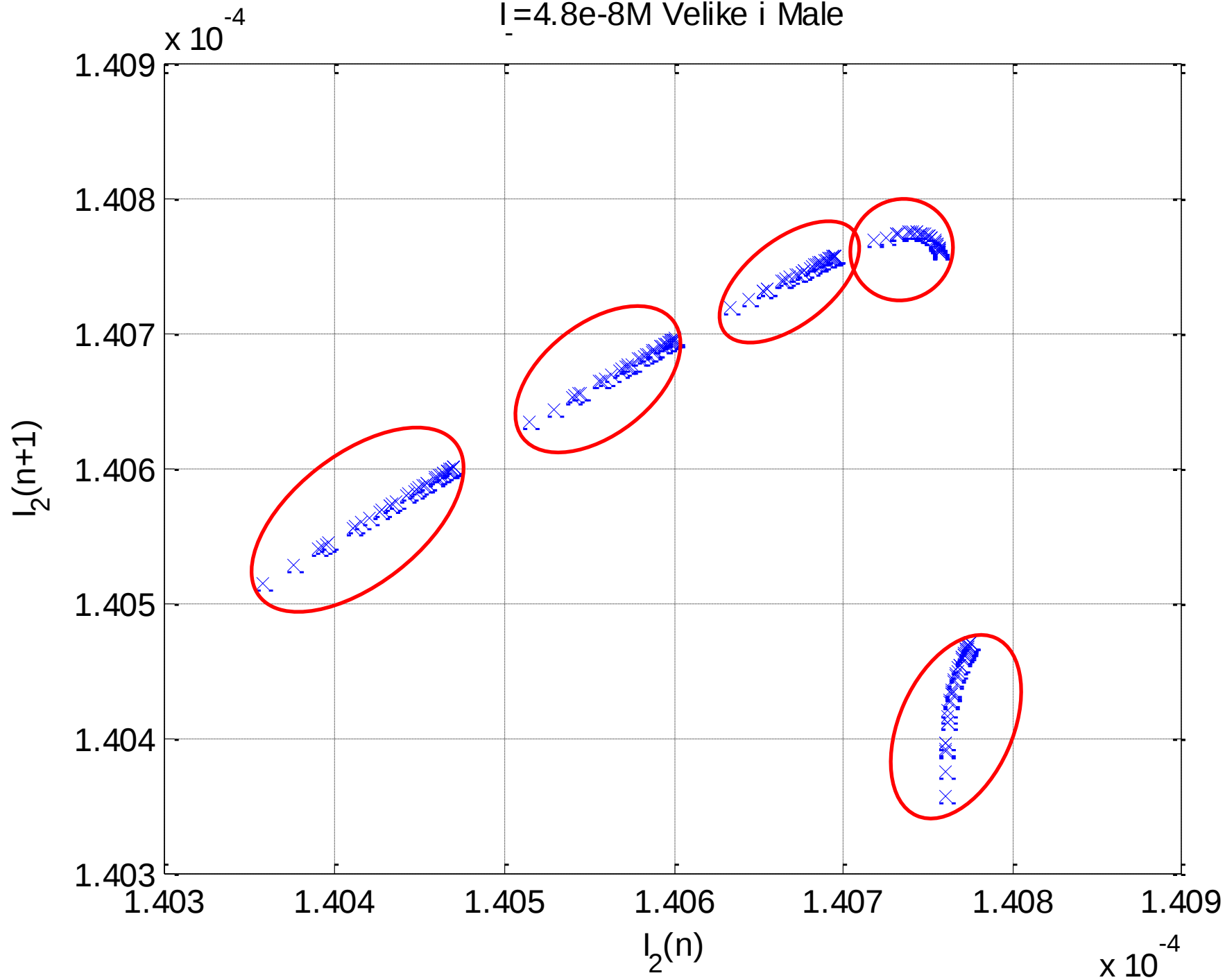
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



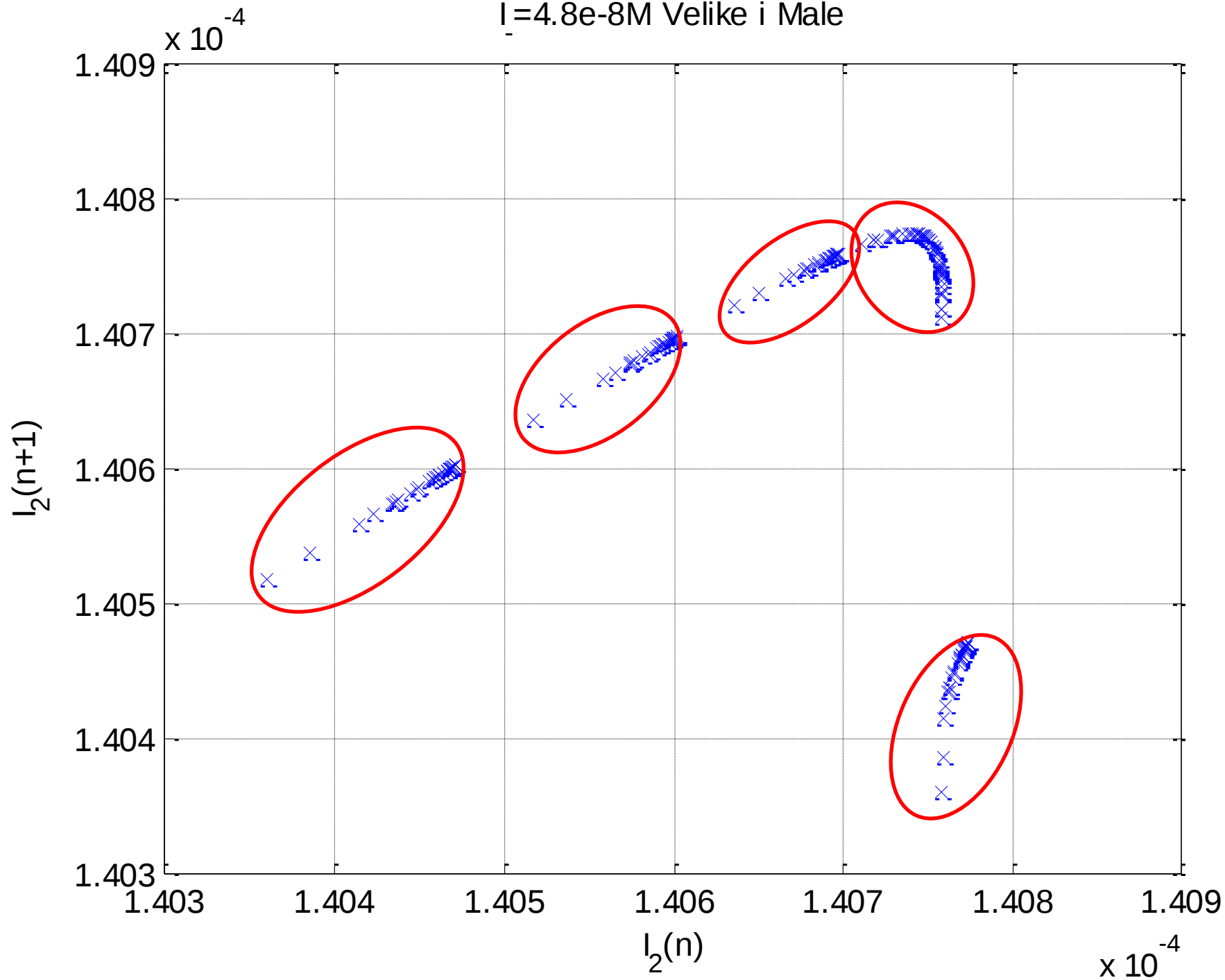
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



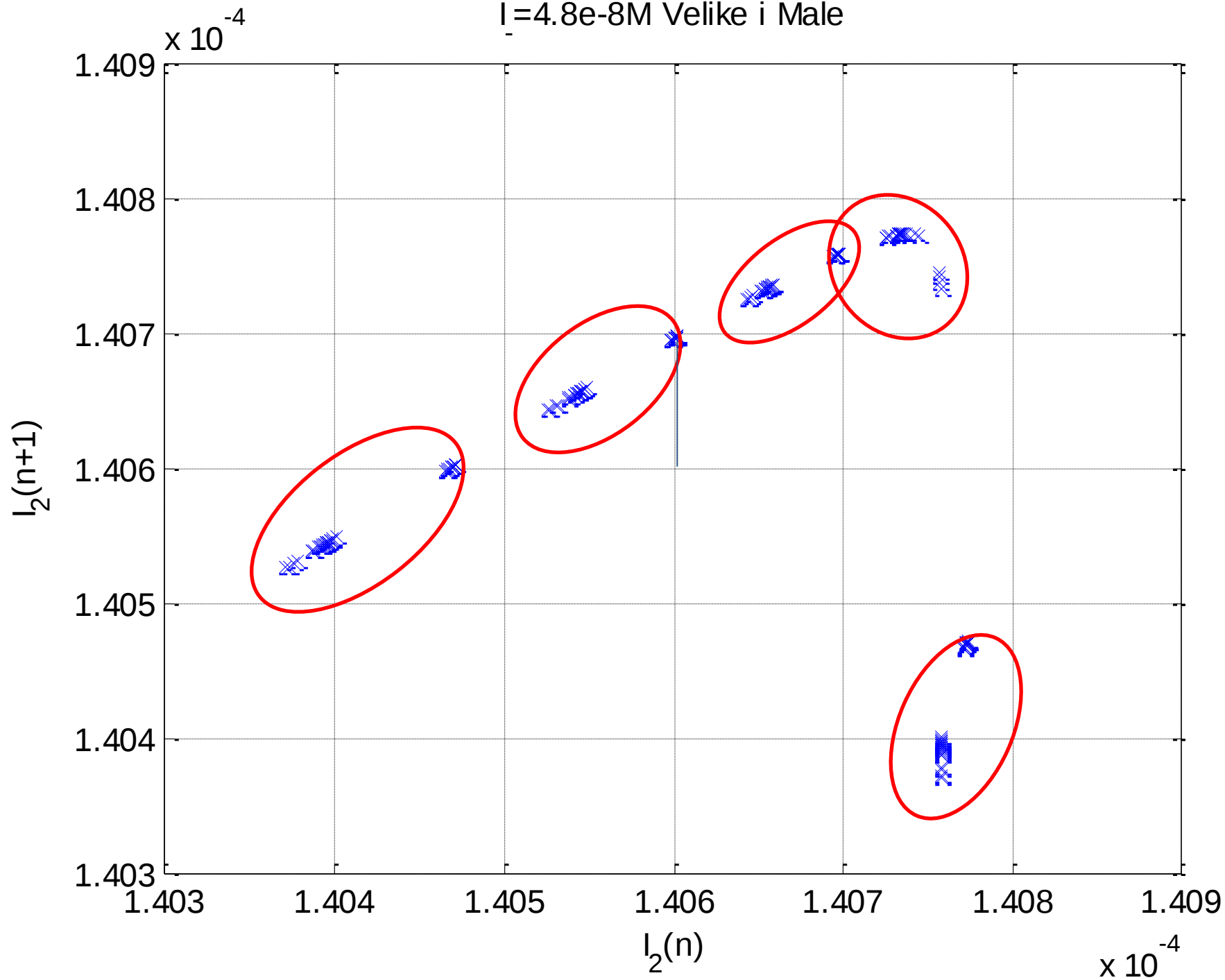
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



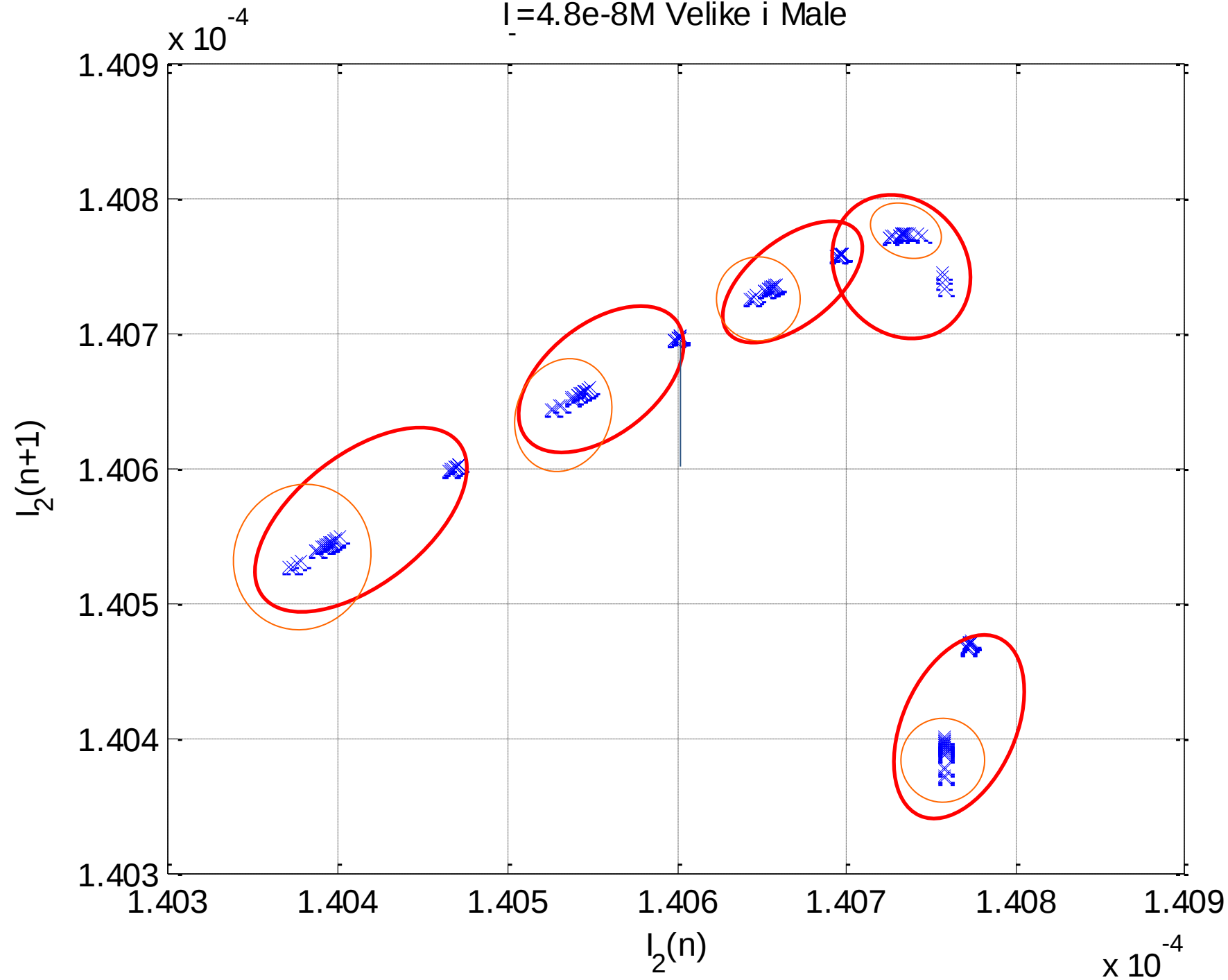
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



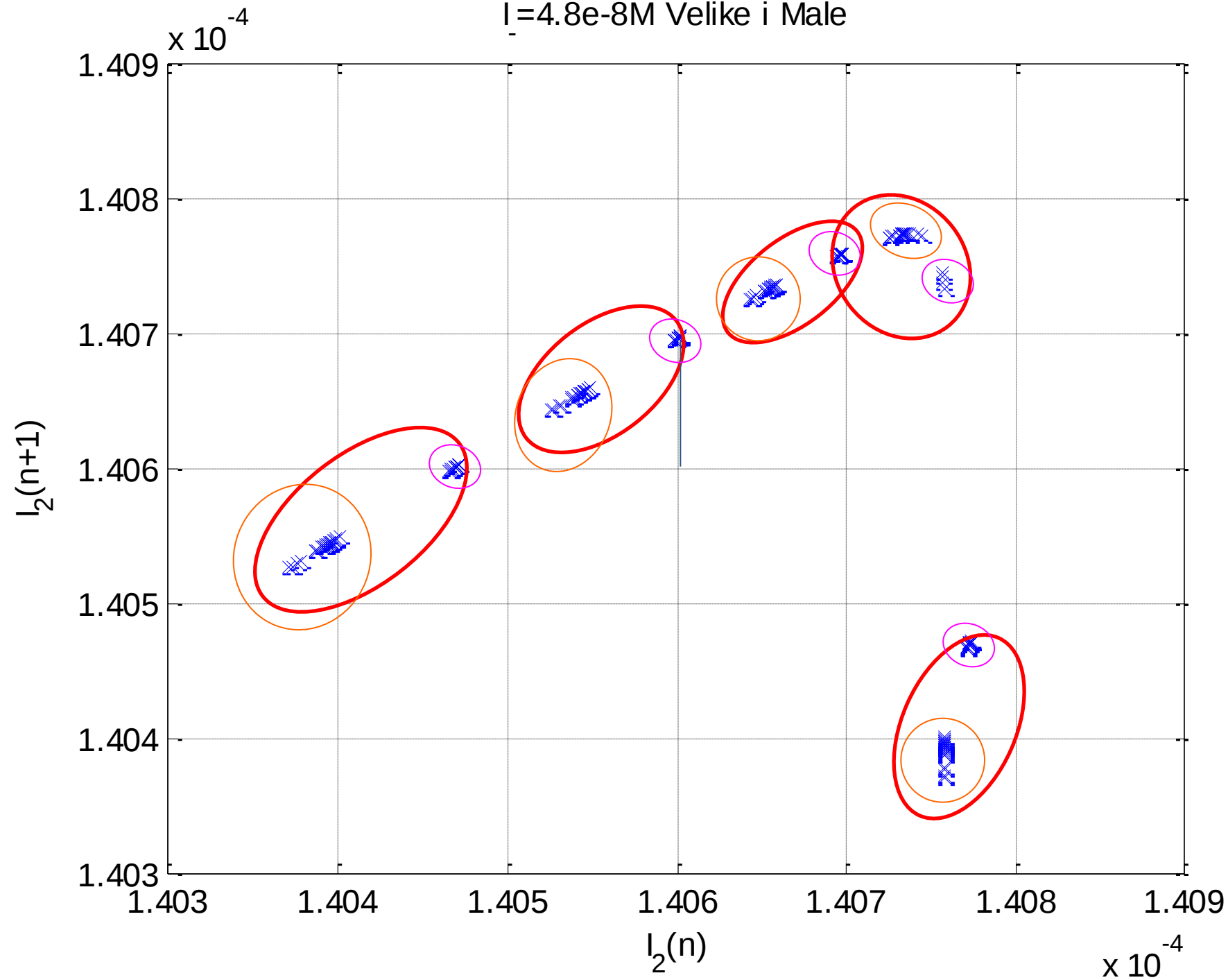
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male

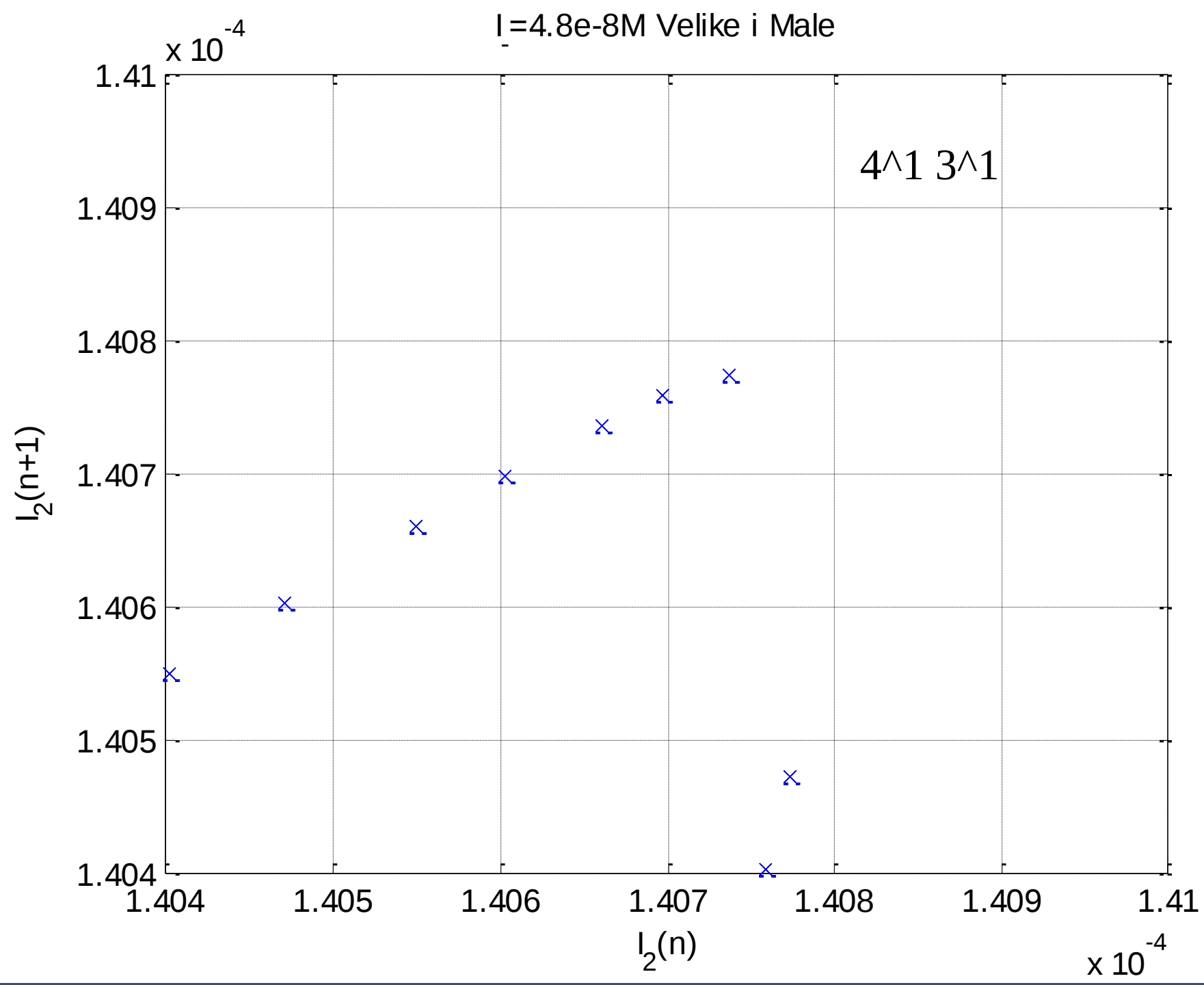


$I_1 = 4.8e-8M$ Velike i Male



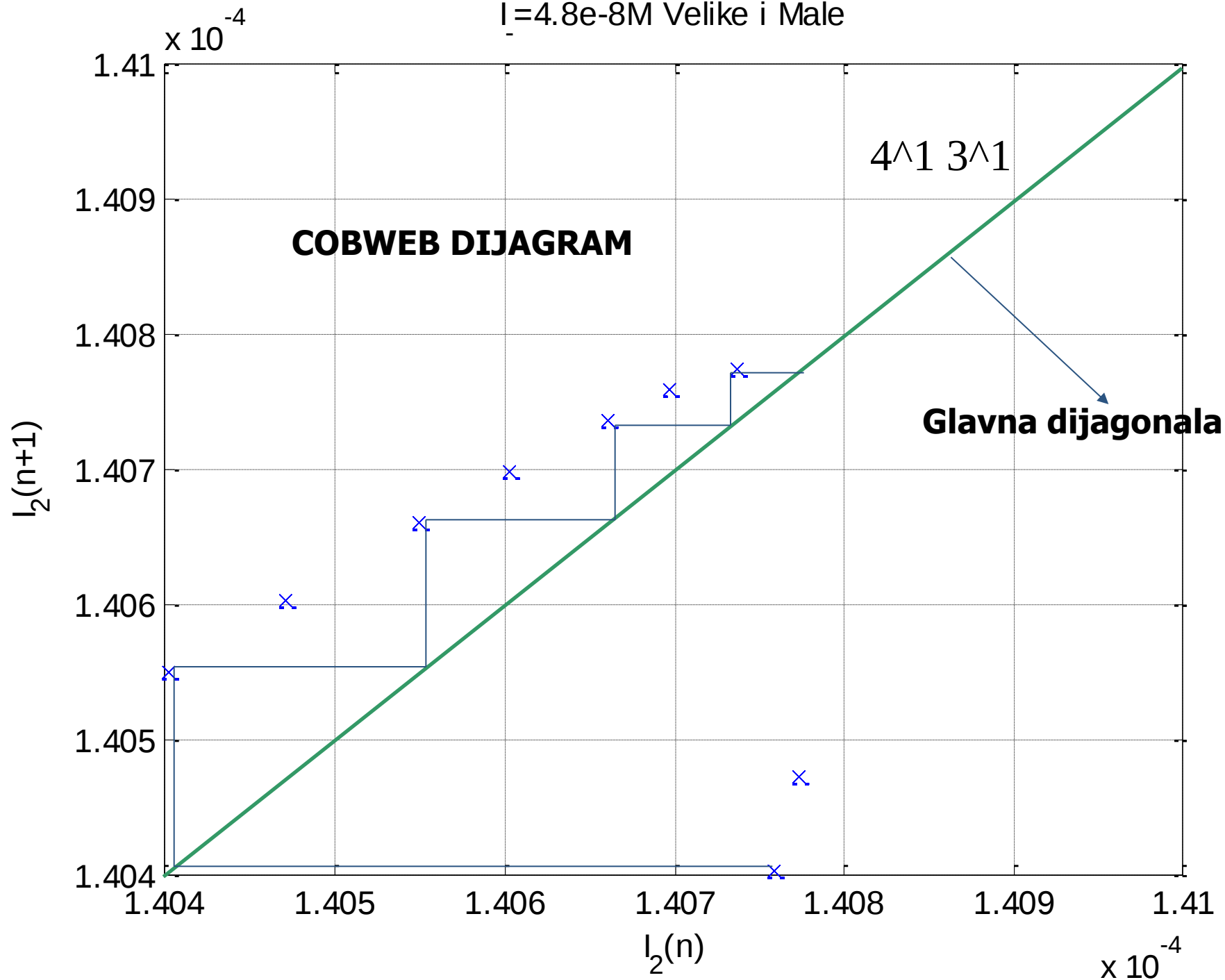
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



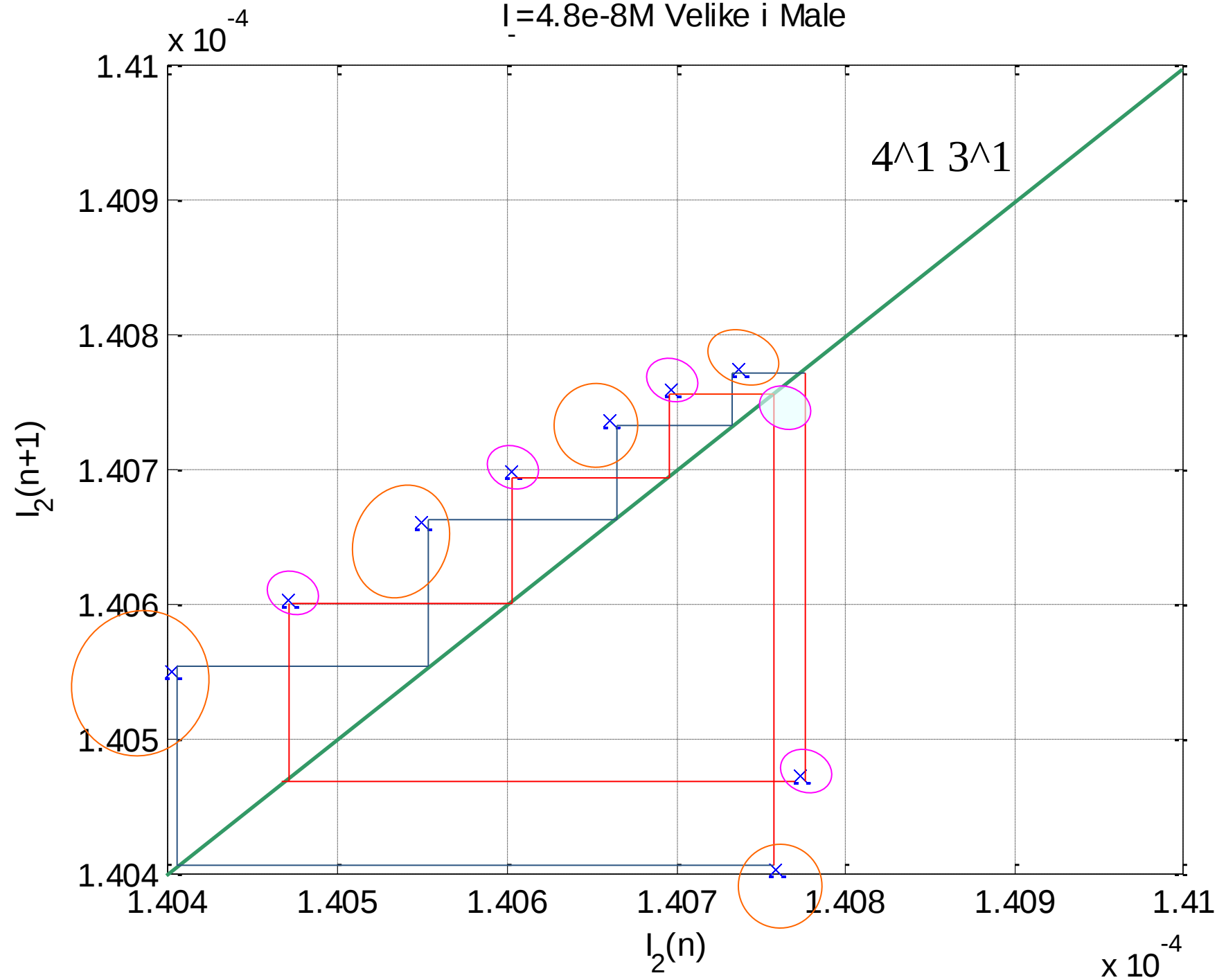


$l_1 = 4.8e-8M$ Velike i Male

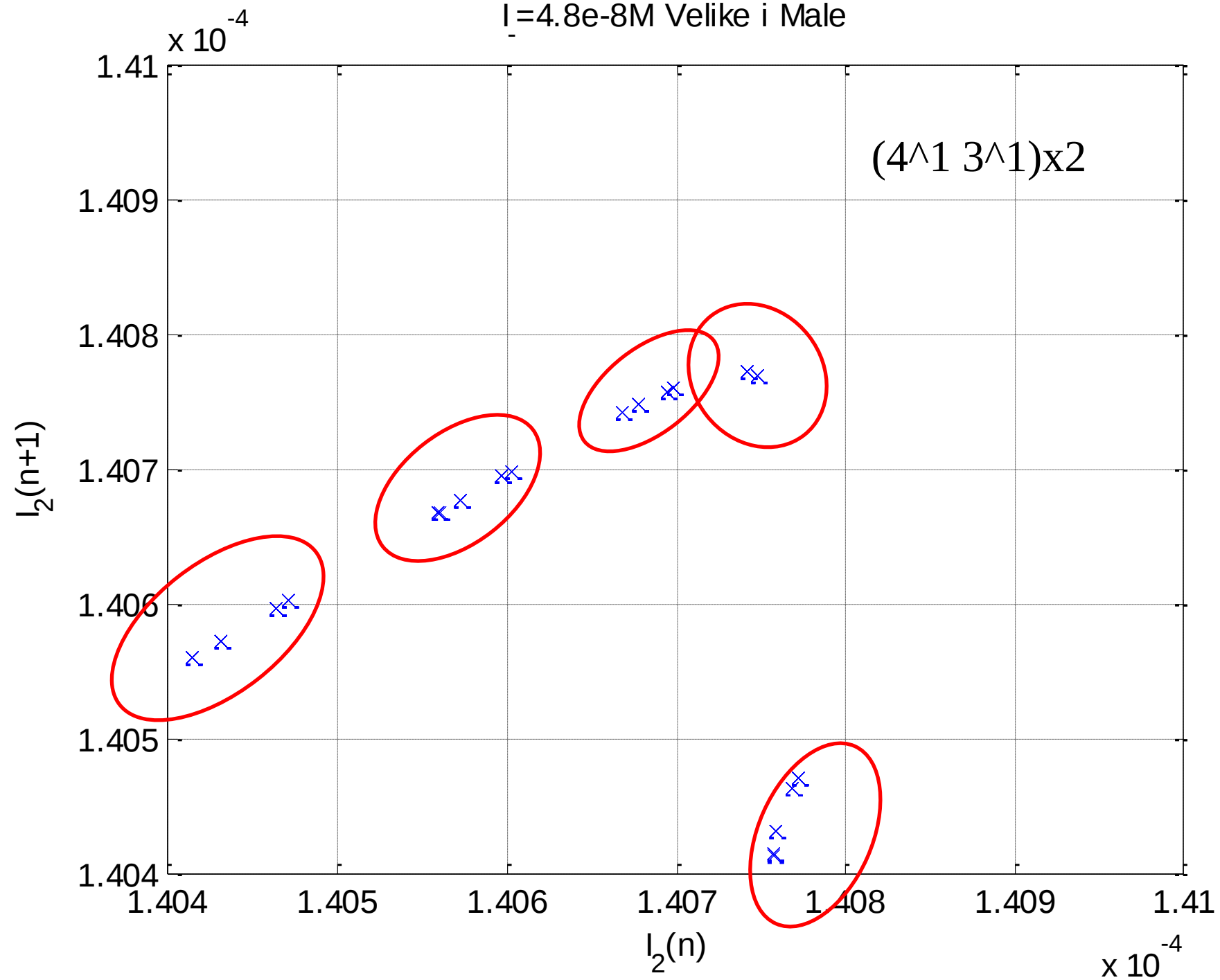
$\times 10^{-4}$



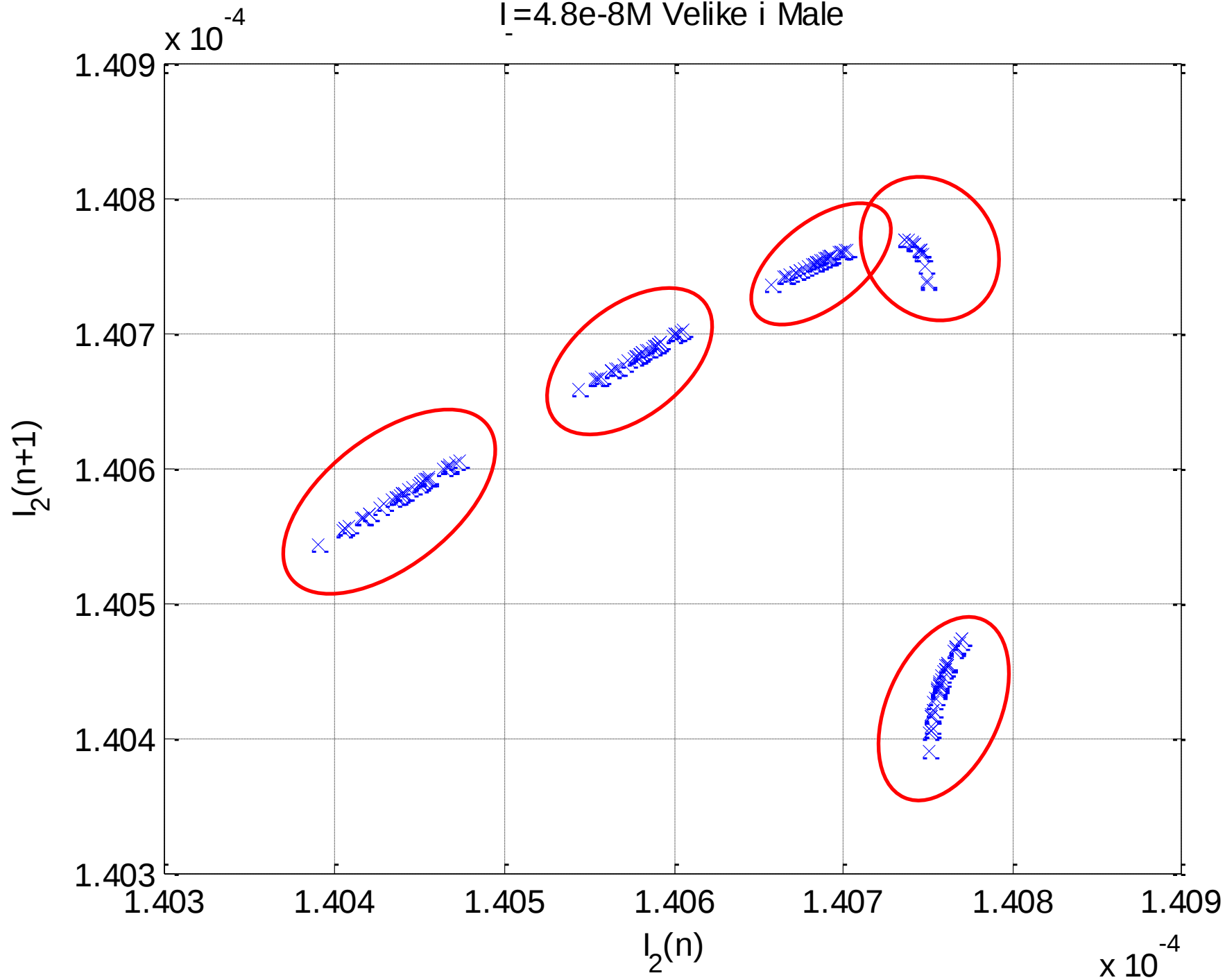
$I = 4.8e-8M$ Velike i Male



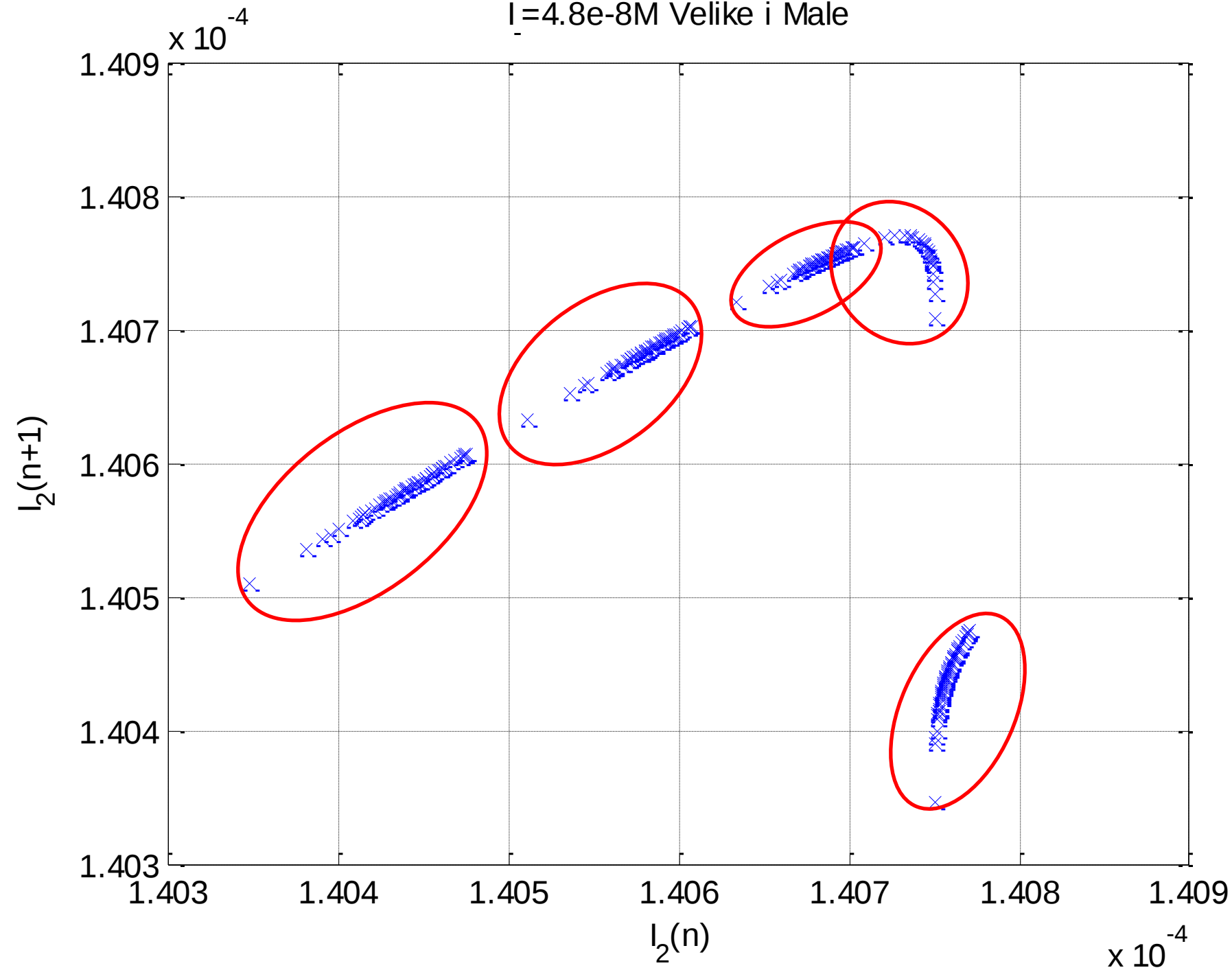
$l_1 = 4.8e-8M$ Velike i Male



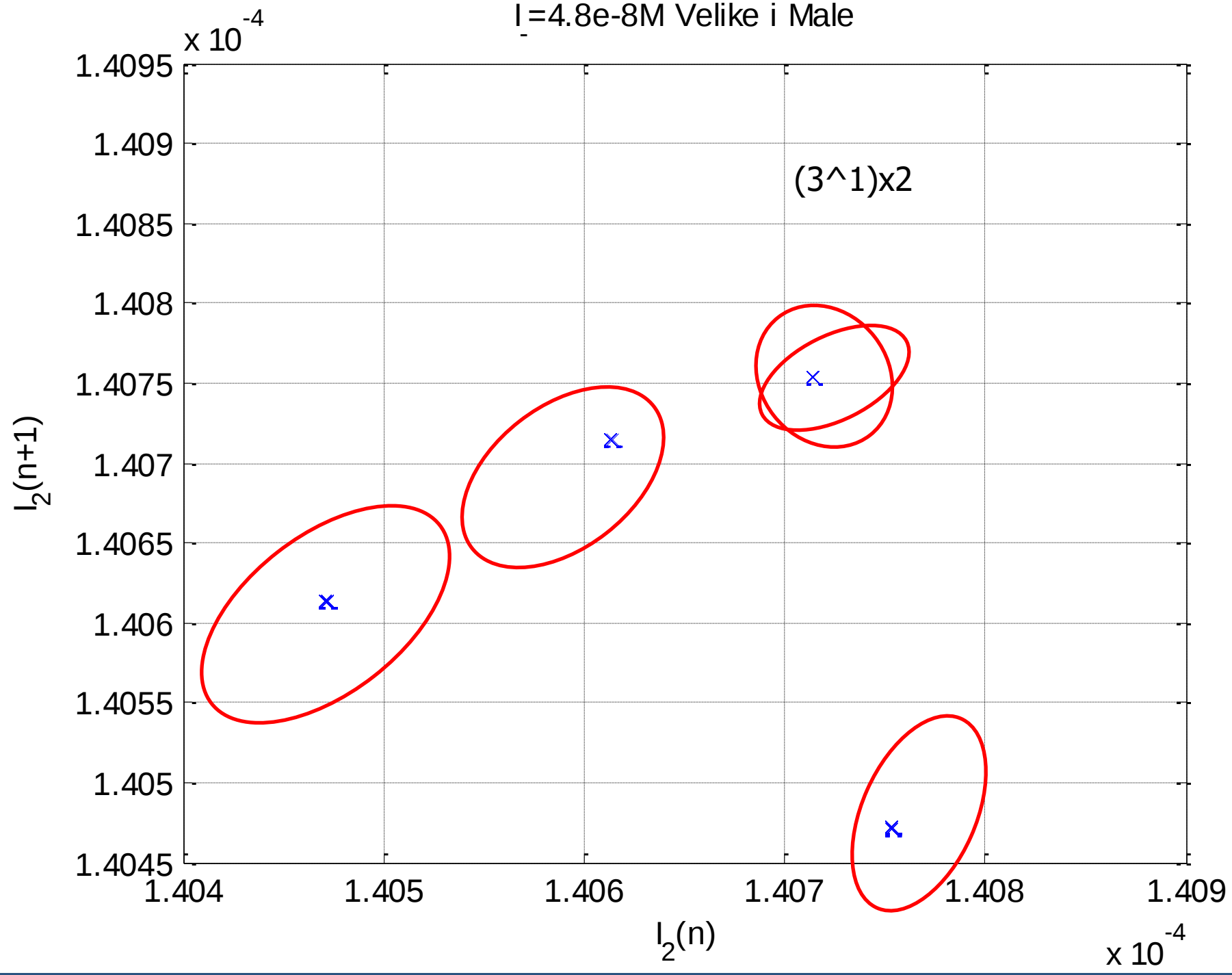
$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male

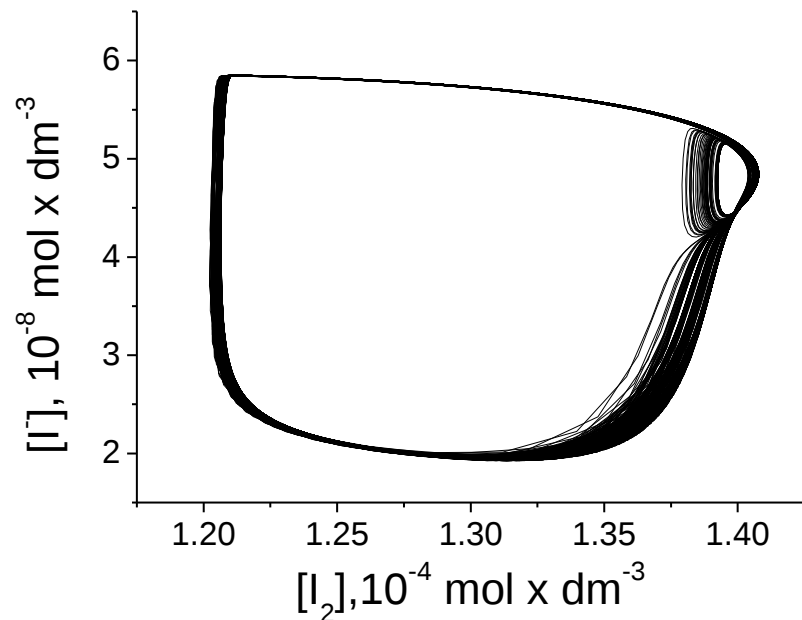


$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



$I_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{M}$ Velike i Male



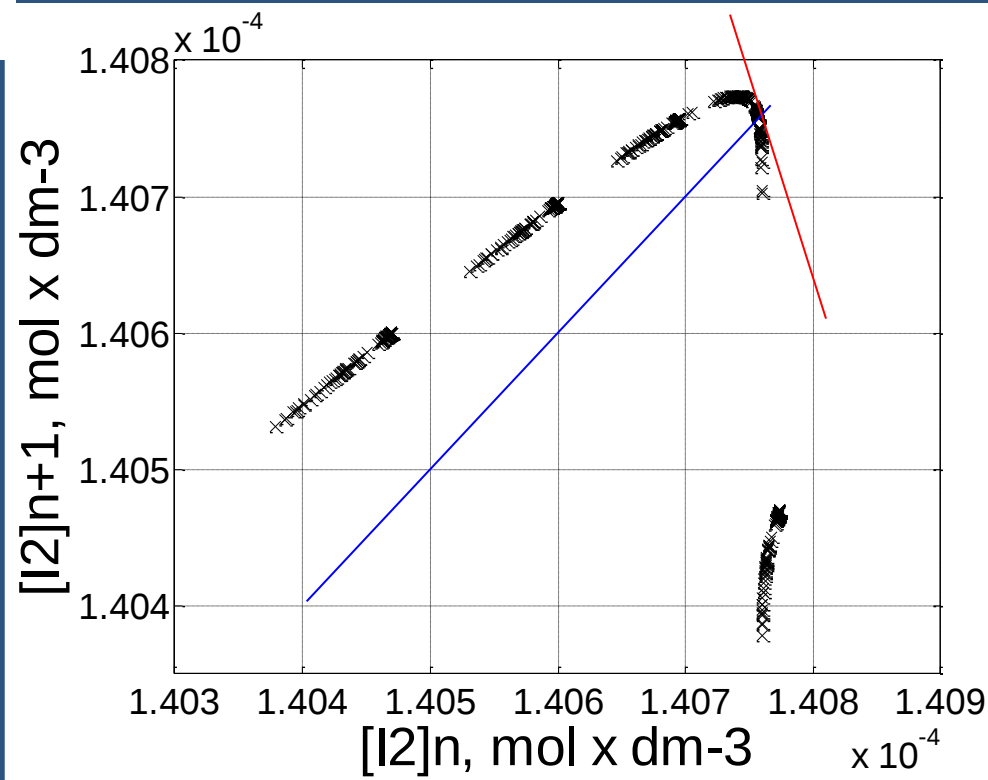


Čudni atraktor

FIKSNA TAČKA

$$X_{n+1}^* = X_n^*$$

**Nestabilna
fiksna tačka**



$$(x_{n+1} - x^*) = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x^*} \cdot (x_n - x^*)$$

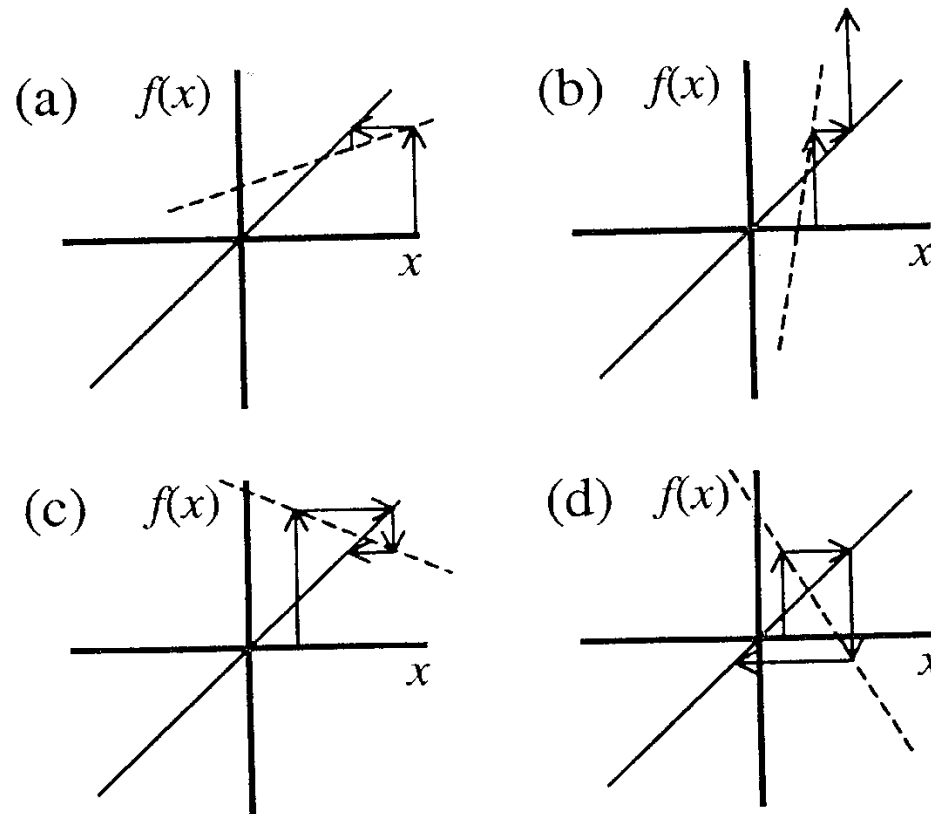


Fig. 5.5. A graphical representation of the effect of repeated use of map function $f(x)$. The map function is plotted as a dashed line. The $f(x) = x$ line is solid. (a) $0 < df/dx < 1$ gives a stable fixed point. (b) $df/dx > 1$ gives an unstable fixed point. (c) $-1 < df/dx < 0$ gives a stable fixed point. (d) $df/dx < -1$ gives an unstable fixed point. Note that when $df/dx < 0$, the successive iteration points alternate from one side of the fixed point to the other.

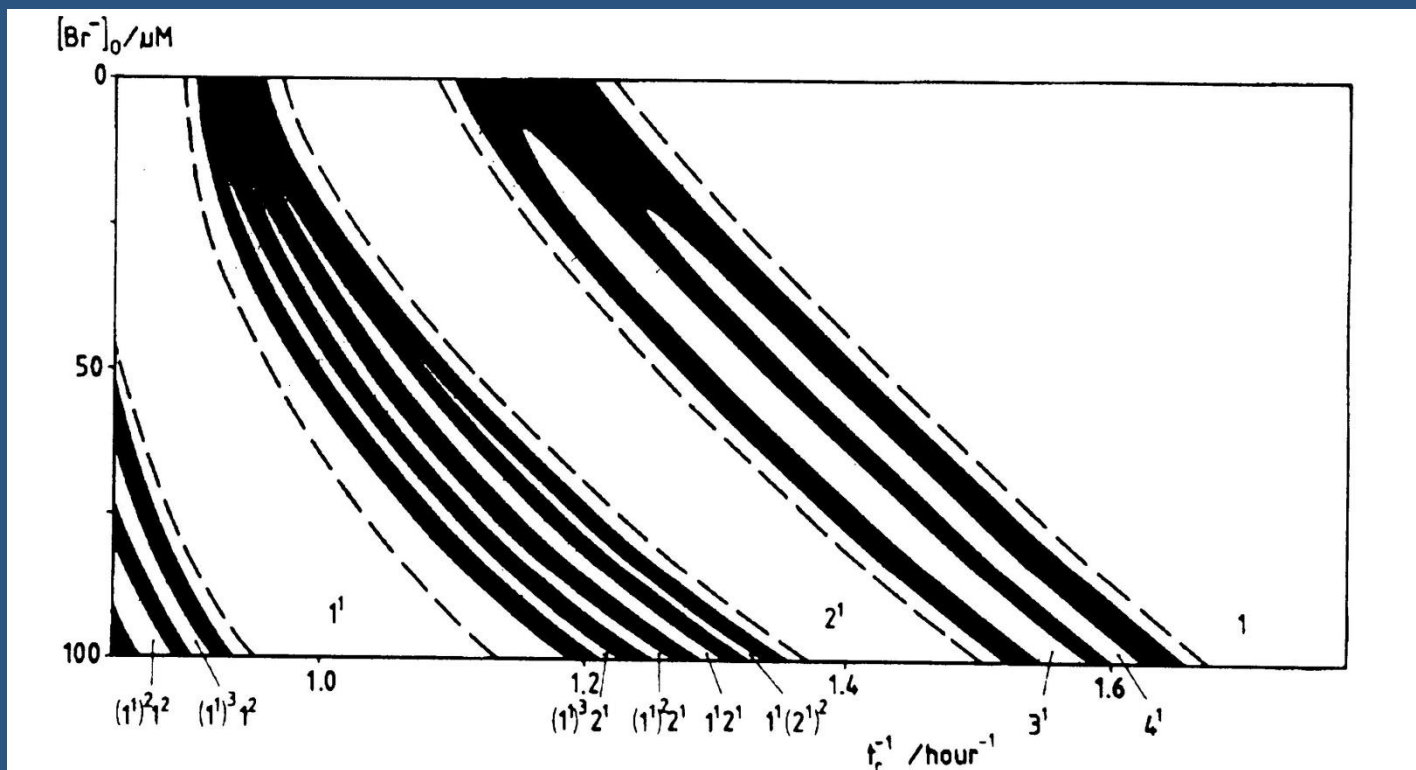
In Chapter 4, we used a Taylor series expansion near x^* to arrive at the same

Klasifikacija mehanizma oscilatora na osnovu bifurkacionih dijagrama (SNA) - Polazna ideja

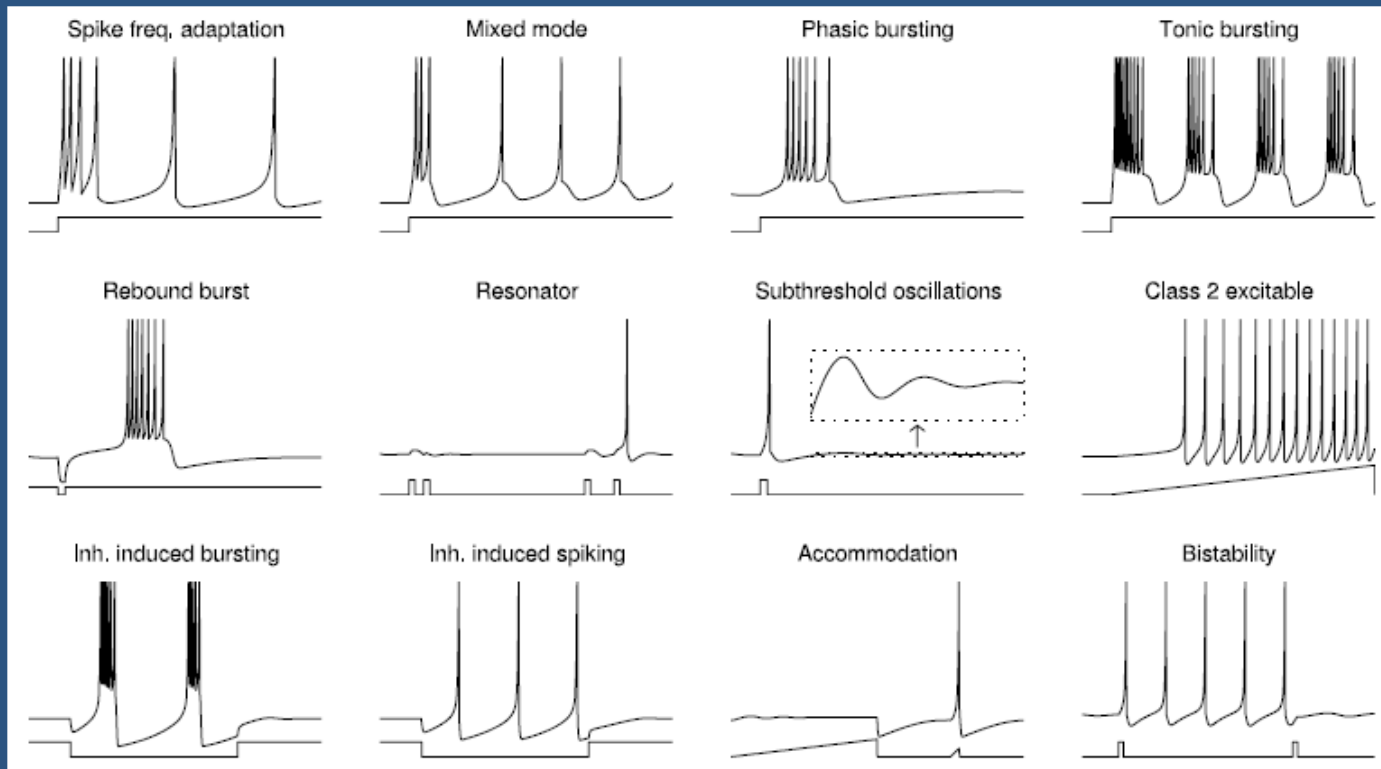
J. Phys. Chem. 1989, 93, 2796-2800

Use of Bifurcation Diagrams as Fingerprints of Chemical Mechanisms

Zoltan Noszticzius, William D. McCormick, and Harry L. Swinney



A set of neuronal behaviors



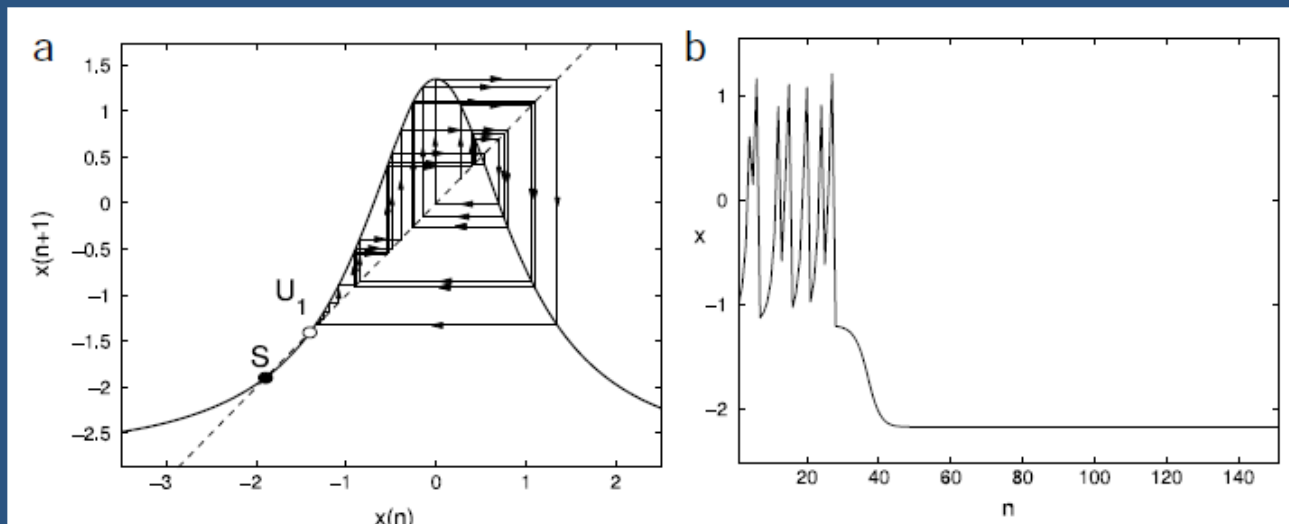
B. Ibarz, J.M. Casado, M.A.F. Sanjuán
Physics Reports 501 (2011) 1–74

The Rulkov model of neuronal behaviors

$$\begin{aligned}x(n+1) &= F[x(n), y(n) + I], \\y(n+1) &= y(n) - \mu[x(n) - \sigma],\end{aligned}$$

$$F(x, y) = \frac{\alpha}{1 + x^2} + y.$$

**Varijable x je membranski potencijal neurona
a varijable y nema fizički smisao**



B. Ibarz, J.M. Casado, M.A.F. Sanjuán
Physics Reports 501 (2011) 1–74

Mnogo više o ispitivanju dinamike složenih reakcionih sistema,
može se naći u knjizi:

Ljiljana Kolar-Anić, Željko Čupić, Vladana Vukojević, Slobodan Anić

Dinamika nelinearnih procesa

(Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2011)

Hvala na pažnji.

Apstrakte na jednoj strani slati na adresu:

zcupic@msn.com

do 27.11.

Жељко Чупић

Специфичне методе испитивања динамике сложених реакционих система

Текст предавања

1. У претходном предавању које је одржала проф. Љиљана Колар-Анић чули сте неке основне чињенице о сложеним реакционим системима и самоорганизацији у њима. На овом часу ја ћу вам више причати о неким методама анализе које су специфичне за овакве системе.
2. Кренућемо од анализе временских серија као једнодимензионалних низова података, затим ћемо мало више причати о атракторима као вишедимензионалним геометријским објектима и на крају ћемо се бавити итерационим мапама које могу бити различите димензионалности.
3. Методе о којима ћемо овде говорити су универзалне у смислу да се могу подједнако применити на све временске серије, без обзира каква је природа мереног сигнала или испитиваног система. Оне такође могу бити подједнако примењене и на нумеричке симулације. Већина примера у овој презентацији биће из симулација или експеримената на Брај-Либхавски осцилаторној реакцији. Подсетићу вас да је то реакција разлагања водоникпероксида на воду и кисеоник у присуству јодатних јона у киселом средини. Током овог процеса долази до наизменичне редукције јодата до јода и оксидације јода до јодата, која је праћена периодичним променама концентрација бројних интермедијера.
4. Временске серије заправо представљају дигитални запис мереног сигнала са било ког лабораторијског инструмента који користимо за праћење стања испитиваног реакционог система. Пошто нас интересују динамички системи који се спонтано мењају током времена, битно нам је да и наша мерења покрију одговарајући временски интервал. То значи да ћемо као резултат нашег експеримента добити низ парова бројних вредности, од којих једна прецизира време у коме је извршено мерење, а друга вредност сигнала. Такав низ парова представља једну временску серију.
5. Често се поступак додатно поједностављује избором опције једнаког временског интервала између узастопних мерења, и у том случају није нам неопходно да чувамо цео низ вредности времена у којима су вршена мерења. Тада је довољно да сачувамо само вредности сигнала очитане у једнаким временским интервалима. Вредност временског интервала између узастопних мерења одређује временску скалу целог записа, а број појединачних мерења одређује дужину временске серије односно временског опсега у коме је цео експеримент трајао.

6. Понекад је посматрање графичког записа временске серије довољно да се уоче неке битне одлике динамичког стања испитиваног система – можемо видети да ли се систем мења монотono или осцилује, да ли осцилује приближно периодично или хаотично, да ли су осцилације наизглед хармонијске или релаксационе, или можда сложене осцилације мешаних модова као у показаном случају БЛ осцилаторне реакције.
7. Нажалост, чешће није могуће директно визуелно одредити карактеристике динамичког стања. На овом примеру се виде два осцилограма који наизглед делују као две једноставне периодике, али први осцилограм представља динамику осцилација мешаних модова са две веома блиске амплитуде које се наизменично смењују, а другом осцилограму одговара хаотична динамика са читавим спектром амплитуда у једном узаном интервалу вредности.
8. Зато је неопходно применити неку од софистициранијих метода анализе временских серија. Ту спадају Фуријеова трансформација, вејвлетна трансформација, аутокорелациони интеграл и сличне методе. Помоћу ових метода је могуће открити fine разлике у динамичким стањима које нису оком видљиве. Тако на пример, анализом спектра снаге уочавају се разлике у БЛ систему између периодичних и хаотичних осцилација сложених од осцилација две веома блиске амплитуде. Спектар снаге је квадрат амплитуде Фуријеове трансформације.
9. Разлике ова два динамичка стања се јако тешко виде у графичком приказу временске серије али се лако уочавају у графичком приказу трајекторије (путање) динамичког система у концентрационом фазном простору. То значи да постоји интерес да посматрамо истовремено више функција стања – нпр, да меримо концентрације више хемијских врста.
10. Нажалост, експерименталне технике нас углавном ограничавају на једну до две врсте које се могу континуално мерити током дужих временских интервала. У БЛ систему је под одређеним условима могуће мерити концентрације јодида, јода, водоник пероксида и издвајање кисеоника. Истовремено мерење ових концентрација је изузетно компликовано.
11. За потпуно описивање стања система у сваком тренутку потребно је познавати концентрације већег броја интермедијера. То је још увек далеко од реалности у експерименту, али је лако у нумеричким симулацијама. Нумеричком интеграцијом система диференцијалних једначина лако долазимо до временских серија свих компоненти претпостављеног модела.
12. Захваљујући томе можемо користити резултате нумеричких симулација да прикажемо различите пројекције путања динамичког система кроз концентрациони фазни простор. Тако можемо да анализирамо сложене геометријске особине ових трајекторија.
13. Зато сада прелазимо на анализу трајекторија у концентрационом фазном простору, односно на анализу атрактора динамичког система.

14. Геометрија трајекторија динамичког система у фазном простору одређује карактер његових динамичких стања, односно како ће се тај систем понашати у времену. Периодичне промене у времену су последица кретања динамичког система по затвореној путањи у фазном простору. Хаотичној динамици одговара отворена путања по ограниченом делу фазног простора. Атрактор је трајекторија динамичког система у фазном простору после проласка транзијентног периода, односно она путања по којој систем наставља да се креће када време тежи бесконачности.

15. Најједноставнији атрактор у реакционим системима представља стационарно стање, или равнотежа. У стационарном стању концентрације се више не мењају у времену. То из угла геометрије значи да се кретање динамичког система у фазном простору зауставља у некој тачки. Према томе атрактор таквог система је тачка која одговара стабилном стационарном стању. Међутим, у почетном тренутку и такав систем се може наћи на произвољној удаљености од стационарног стања јер му ми можемо задати неке произвољне почетне концентрације. На путу до стационарног стања систем пролази кроз низ пролазних, односно транзијентних стања и тај низ стања одређује путању овог система кроз фазни простор од задатог почетног стања до његовог стабилног стационарног, или равнотежног стања.

16. И осцилаторне реакције такође могу пролазити кроз низ пролазних стања пре него што достигну свој атрактор. Периодичним променама концентрација у времену одговара кретање динамичког система по затвореној путањи у фазном простору концентрација. Ова затворена путања се назива гранични круг иако је њен облик понекад много сложенији. Гранични круг је атрактор периодичних система. Иако се ови објекти налазе у вишедимензионалном фазном простору концентрација, димензија граничног круга је један као код обичне линије. Кажемо да је то једнодимензионални објекат.

17. Код приближно хармонијских осцилација облик граничног круга је наравно много сличнији правом кругу.

18. Осцилације нису увек периодичне. Под одређеним контролисаним условима неки динамички системи, након транзијентног периода, пролазе кроз непериодичне, хаотичне осцилације тако да се њихова динамика никада не понавља на потпуно исти начин. Притом се они задржавају у ограниченом делу фазног простора – крећу се по сопственом атрактору. Форма овог атрактора више није затворена линија. Њихов атрактор има јако необичну геометрију и назива се чудни атрактор. По геометријским особинама, овај атрактор је фрактал што значи да је његова димензија разломљен број, обично између јединице и двојке. За разлику од кретања по граничном кругу код периодичних осцилација, кретање по чудном атрактору хаотичног динамичког система, у фазном простору никада не даје затворену линију. Систем никада не пролази два пута кроз исту тачку. Зато свака симулација хаотичне динамике у било ком коначном времену даје за слику атрактора отворену линију. Таква слика наравно никада није потпуна. Да бисмо добили све детаље атрактора, било би неопходно да пустимо да симулација траје бесконачно дуго.

19. Сада се поставља питање шта можемо да урадимо ако смо у прилици да за неки динамички систем меримо само једну функцију стања, један сигнал неког инструмента, и тако добијемо једну временску серију. Ако хоћемо нешто да сазнамо о фазном простору таквог система неопходно је да из временске серије извршимо реконструкцију атрактора. Ово је поступак који има смисла за хаотичне системе и обезбеђује пре свега да дознамо неке тополошке особине чудног атрактора.

20. Реконструкцију атрактора је најједноставније објаснити преко Такенсовог поступка заснованог на вредностима сигнала са дефинисаним кашњењем τ . Овим поступком се временској серији $y(t)$ придружују временске серије $y(t-\tau)$, $y(t-2\tau)$... $y(t-n\tau)$. То су низови измерених вредности сигнала из исте временске серије, али смакнути за дефинисани временски интервал који одговара целобројном умношку одабране вредности времена кашњења. Сваки од ових низова са кашњењем даје нову димензију реконструисаног фазном простору, као да смо мерили n променљивих односно n функција стања а не само једну. Такенс је показао да су тополошке особине атрактора при оваквој реконструкцији очуване. То се пре свега односи на димензионалност, односно на фракталну димензију атрактора, али и на друге величине које су повезане са тим параметром.

21. Такенсов поступак је једноставан и често је у употреби, али није савршен. Погледаћемо на примеру временске серије из симулације БЛ реакције какви проблеми су могући у примени овог поступка. Одабрана је временска серија која одговара периодичним осцилацијама мешаних модова у којима се наизменично смењују три осцилације великих и једна осцилација малих амплитуда.

22. Када се изабере сувише мала вредност кашњења типичан резултат су јако издужени реконструисани атрактори оријентисани дуж главне дијагонале, што је последица високе корелације мерених вредности на јако малим временским интервалима.

23-28. Када се повећава вредност времена кашњења прво уочавамо ширење реконструисаног атрактора и удаљавање од главне дијагонале, а затим се појављује и фина структура са појединачним линијама које одговарају периодици тачно ученог типа динамике.

29-30. Даљим увећавањем времена кашњења долази до додатних деформација реконструисаног атрактора које немају основа у природи динамичког стања. То значи да је избор времена кашњења у такенсовом поступку критични корак од кога битно зависе особине реконструисаног атрактора.

31. Поред тога, битан је такође и број придружених временских серија са кашњењем који одређује димензионалност реконструисаног атрактора. Уколико не изаберемо довољно велики број димензија нећемо сагледати реалне особине атрактора. Превелики број димензија оптерећује меморију рачунара и непотребно отежава рад са великим бројем података.

32. Зато су осмишљени критеријуми који треба да помогну код правилног избора ових радних параметара у Такенсовом поступку реконструкције атрактора. Време кашњења се бира на основу позиције првог минимума на графику функције узајамне информације. Ова функција дефинише ниво корелације између изворног сигнала и сигнала са кашњењем, а зависи од вредности времена кашњења.

33. Критеријум на основу кога се бира димензионалност атрактора заснива се на броју лажних најближих суседа. Наиме, ако је реконструкција урађена са недовољним бројем димензија, неке тачке на реконструисаном атрактору ће привидно бити веома блиске. Повећањем димензионалности, број најближих суседних тачака се смањује док се не достигне минимална вредност. Ове тачке које при повећању димензије атрактора за један престају да буду најближе, називају се лажни најближи суседи. За оптималну димензију атрактора број лажних суседа пада на нулу.

34. Поменућемо да постоје и друге методе реконструкције атрактора као што је метода разлагања по сингуларним вредностима. Код овог поступка нема проблема са избором радних параметара, а постоје брзи алгоритми за ову математичку операцију. Међутим, тумачење резултата је овде мало проблематичније јер се атрактор добија у форми сингуларних вектора. Природа њихове везе са изворним временским серијама није тако очигледна као у Такенсовом поступку.

35. На крају овог дела приче видимо конкретан резултат реконструкције атрактора два низа експериментално мерених сигнала у БЛ реакцији. Очигледна је структура атрактора која одговара динамици мешаних модова, али такође и висок ниво експерименталног шума који утиче на ширење структуре реконструисаних атрактора.

36. Разликовање детерминистичког хаоса од стохастичке динамике представља озбиљан проблем у системима са експерименталним шумом. Стално се развијају нове методе које би омогућиле идентификацију природе оваквих система.

37. Једна од метода заснива се на одређивању усредњеног векторског поља брзина. Фазни простор се подели на мале ентодимензионалне коцкице. За сваки тако генерисани елемент фазног простора се одреде сви пролази трајекторије система и за сваки пролаз се одреди јединични вектор правца чији је правац и смер дефинисан улазном и излазном тачком трајекторије.

38. Ови јединични вектори се сумирају и усредње по броју пролаза трајекторије кроз дати елемент. Затим се израчуна средња вредност за све елементе фазног простора капа. Уколико је ова величина блиска јединици систем је детерминистички а ако је мања од јединице има одређену стохастичку компоненту, утолико већу уколико је резултат мањи.

39. Дакле видели смо да неке битне карактеристике атрактора у вишедимензионалном концентрационом фазном простору можемо екстраховати посредно из самих временских серија. Сада нас интересује како можемо да манипулишемо вишедимензионалним структурама чудних атрактора, да их проучимо и извучемо из њихове структуре информације о динамичким стањима система. За ту сврху користимо поенкареове пресеке и итерационе мапе.

40. Поенкареов пресек представља скуп тачака у којима трајекторија динамичког система пробија неку погодну одабрану површ (обично раван) у фазном простору. Притом се у обзир узимају само тачке у којима трајекторија кроз површ пролази у једном одабраном смеру. Оваквим приказом се смањује димензионалност геометријске структуре атрактора, а континуални динамички систем се дискретизује.

41. У Поенкареовим пресецима периодичних динамичких система јавља се мали коначан број тачака, а код хаотичних система се налази неограничен број тачака.

42. Изглед Поенкареовог пресека донекле зависи од избора равни којом пресецамо атрактор. Посматрамо пример атрактора БЛ реакције за случај динамичког стања периодике мешаних модова са наизменичном сменом једне мале и две велике осцилације. Можемо направити три принципијелно различита избора. Можемо пресећи трајекторију тако да у пресеку имамо само мале осцилације, само велике осцилације или и једне и друге.

43. То се још боље види на увећаном детаљу на коме су назначени и смерови проласка трајекторије кроз раван пресека. Цртице означавају позицију равни нормалне на раван цртежа. Овде је за илустрацију изабран приказ динамичког стања БЛ реакције са периодиком мешаних модова од две велике и једне мале осцилације.

44. Поенкареови пресеци и итерационе мапе у ове три равни ће бити приказани на следећим слајдовима, али за мало сложеније динамичко стање периодике мешаних модова у коме се смењују две велике, једна мала осцилација, па затим једна велика и једна мала. Овај циклус се понавља неограничено. На слици је приказана дводимензиона пројекција атрактора и у средини увећани детаљ са петљом која одговара малим осцилацијама.

45. На пресеку малих осцилација се појављују две тачке, на пресеку великих три тачке, а на заједничком пресеку их има пет. Дакле изглед Поенкареових пресека нам говори доста о природи динамичког стања, али посматрањем самог Поенкареовог пресека не можемо ништа да закључимо о редоследу пролазака трајекторије кроз поједине тачке. Изгубљен је део информације о динамици система.

46-47. Зато се из тачака Поенкареовог пресека формирају итерационе или повратне мапе. Оне се конструишу тако што се одабрана координата сваке следеће тачке црта у функцији координате претходне тачке. Видимо на примеру да су координате у Поенкареовом пресеку различите концентрације, а у одговарајућој итерационој мапи су то концентрације исте врсте. При конструкцији користимо информацију о редоследу проласка трајекторије кроз различите тачке Поенкареовог пресека. Ова информација је сачувана у изворној временској серији. Видимо да је број тачака у итерационој мапи исти као и у одговарајућем Поенкареовом пресеку. За мале осцилације имамо две тачке, за велике три а за заједничку раван свих пет.

48. Сада ћемо видети како се применом технике дијаграма паукових мрежа итерационе мапе могу користити да се сагледа динамика система. Користимо пример периодичног динамичког стања БЛ реакције са четири велике и једном малом осцилацијом.

49. Први корак у конструкцији дијаграма паукове мреже је да изаберемо једну полазну тачку и нацртамо главну дијагоналу која пролази кроз координатни почетак и има угао од 45 степени на обе осе.

50. Повлачимо хоризонталну линију од полазне тачке до главне дијагонале, а затим вертикалну линију до следеће тачке.

51-53. Затим итерационо понављамо овај поступак све док...

54. ...Све док се не вратимо у полазну тачку. На тај начин директно из итерационе мапе исчитавамо редослед смењивања малих и великих осцилација.

55. Као и у случају Поенкареовог пресека, периодични системи имају у итерационој мапи ограничен мали број тачака, а хаотични системи велики неограничен број, који зависи само од дужине временске серије.

56. На итерационим мапама можемо пратити сценарио уласка система у хаос путем удвајања периода, односно додавања периода.

57. По овом сценарију, број тачака у итерационој мапи се удваја при малим променама вредности контролног параметра све дотле док се број тачака толико не повећа да систем прелази у хаотичну динамику. Ми посматрамо пример кад систем у почетку има четири велике и једну малу осцилацију. Контролни параметар је брзина протока.

58. Крећемо од примера из претходног случаја.

59. Мале промене протока доводе до удвајања периода, што се види по удвојеном броју тачака мапе...

60-61. Још једног, и још једног...

62. И тако док број осцилација у периоду не постане толики да више није могуће уочити периодику, али су тачке и даље груписане у зоне у којима се првобитно налазила само по једна тачка. Негде ту већ улазимо у област хаоса.

63-66. Даљим повећавањем протока све више се шире зоне које су настале повећавањем броја тачака и у једном тренутку почињу да се преклапају.

67-68. Затим почиње да се дешава ново стуктурирање тачака у мапи. Тачке почињу да се групишу у неке нове зоне.

69. У следећем кораку при новој промени контролног параметра систем улази у ново периодично динамичко стање у коме се периодично смењују 4 велике, једна мала, па три велике и једна мала осцилација. Ово више није удвајање периода него додавање периода. То је посебан сценарио.

70-71. Занимљиво је ово стање погледати на дијаграму паукове мреже, где се види како систем пролази кроз тачке две одвојене динамике наизменично.

72-75. Даљим променама контролног параметра долази до новог удвајања периода, поново до уласка у хаос и на крају до новог периодичног динамичког стања са 3 велике и једном малом осцилацијом.

76. Итерационе мапе имају још једну важну одлику коју вреди поменути. Ако посматрамо итерациону мапу неког хаотичног стања обично ћемо моћи у мислима да повежемо тачке једном или са неколико раздвојених линија. Ове линије обично на неком месту секу главну дијагоналу. Та тачка пресека се назива фиксна тачка итерационе мапе. Смисао те тачке је сличан као смисао стационарног стања у фазном простору. Међутим, фиксна тачка се односи на тачку у којој нека периодична орбита пролази кроз раван Поенкареовог пресека. Обе координате на главној дијагонали су једнаке по дефиницији. То значи да и претходна и следећа тачка Поенкареовог пресека имају исту координату у фиксној тачки. То је могуће само ако постоји периодична орбита – трајекторија, односно гранични круг. Међутим, у систему са хаотичним динамичким стањем, ова периодична орбита мора бити нестабилна.

77. Може лако да се покаже да стабилност периодичне орбите зависи само од апсолутне вредности нагиба тангенте на линију итерационе мапе у фиксној тачки. Ако је ова вредност већа од јединице периодична орбита је нестабилна и обрнуто.

78. Идентификовање тачних вредности контролних параметара при којима се дешавају квалитативне промене динамичких стања, омогућава нам да поредимо наше моделе са експерименталним мерењима и да тако покушамо да се приближимо познавању механизма испитиваног процеса. Чак постоји и идеја да се бифуркациони дијаграми користе као отисак прста у идентификацији механизма.

79. Много више детаља о испитивању динамике сложених реакционих система можете наћи у нашој књизи. Хвала на пажњи.