

#### 4. STABILNOST NERAVNOTEŽNIH STACIONARNIH STANJA I BIFURKACIONE TAČKE

Da bismo utvrdili da li je određeno stacionarno stanje stabilno ili nestabilno, potrebno je ispitati kako sistem reaguje na beskonačno male poremećaje izazvane spoljnim (perturbacije) ili unutarnjim (fluktuacije) uticajima. 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 uticaja prestalo, za dato stacionarno stanje kažemo da je nestabilno. Pored stabilnosti, važno je utvrditi na koji način posmatrani sistem izlazi, ili se vraća, u polazno stanje. Kvalitativna 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.[1-9] Ovo poglavlje je posvećeno strogoj matematičkoj analizi problema stabilnosti stacionarnih stanja i načina prelaska iz jednog stanja u drugo. Zbog jednostavnosti, ispitivanje stabilnosti i tipovi bifurkacionih tačaka će biti ilustrovani na modelima sa jednom i dve promenljive.

##### 4.1. Sistem sa jednom promenljivom

Najjednostavniji sistem sa jednom promenljivom, može se predstaviti reakcijom



Kada se ova reakcija odigrava ili u otvorenom reaktoru, ili je stupanj složenog procesa, vrsta A može biti intermedijer. U prvom slučaju, tj. u otvorenom reaktoru, pri proticanju vrste A kroz sistem, promena njene koncentracije data je izrazom:

$$\frac{da}{dt} = k_f (a_0 - a) - k_1 a = v_f - v_R \quad (4.1)$$

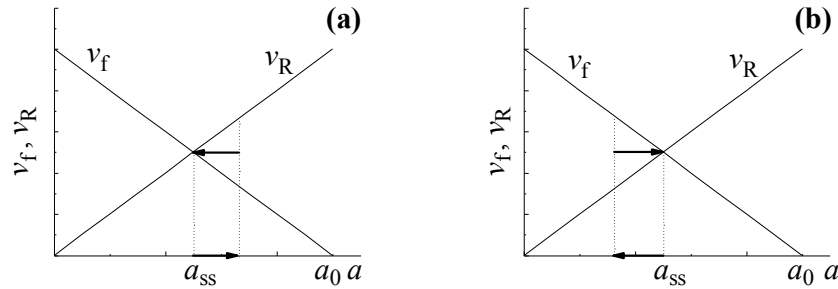
gde prvi sabirak odgovara brzini protoka,  $v_f$ , a drugi brzini hemijske reakcije,  $v_R$ .

Neravnotežno stacionarno, odnosno ustaljeno stanje se dobija kada je brzina promene koncentracije vrste A jednaka nuli, odnosno kada je  $da/dt = 0$ .

Tada je

$$a_{ss} = \frac{k_f a_0}{k_f + k_1} \quad (4.2)$$

Postavlja se pitanje da li je ovo ustaljeno stanje stabilno? Kvalitativni odgovor možemo dobiti grafičkom metodom, analizom dijagrama koji prikazuje brzine nastajanja i nestajanja posmatrane reakcione vrste u funkciji njene koncentracije, upravo onako kako je to urađeno u slučaju kubne autokatalize u otvorenom reaktoru (slika 3.5). U posmatranom slučaju reakcije prvog reda koja se odvija u otvorenom reaktoru, obe brzine su linearne funkcije od  $a$  (slika 4.1).



**Slika 4.1.** Stabilnost neravnotežnog stacionarnog stanja sistema u otvorenom reaktoru u kome se odvija reakcija  $A \rightarrow B$ . Brzine protoka i reakcije,  $v_f$  i  $v_R$ , u suštini označavaju brzine nastajanja i nestajanja vrste A u zavisnosti od njene koncentracije. **(a)** Ponašanje sistema posle perturbacije  $a_{ss} + \Delta a$ . **(b)** Ponašanje sistema posle perturbacije  $a_{ss} - \Delta a$ .

Po dodatku male količine vrste A,  $\Delta a$ , sistem će biti u stanju kada je brzina nestajanja posmatrane vrste  $v_R$  veća od njene brzine nastajanja,  $v_f$ . Zbog toga će se sistem spontano vratiti u polazno stanje. Po smanjenju koncentracije vrste A za  $\Delta a$ , sistem će ući u stanje kada će brzina nastajanja te vrste biti veća od njenog nestajanja, što će uticati na spontan rast koncentracije i povratak

sistema u ustaljeno stanje. Možemo zaključiti da je ustaljeno stanje posmatranog sistema stabilno.

Kvantitativni odgovor zahteva matematičku analizu ispitivanja stabilnosti stacionarnih stanja sistema diferencijalnih jednačina koje opisuju vremensku evoluciju koncentracija reakcionih vrsta. U slučaju koji odgovara sistemu sa samo jednom nezavisnom promenljivom, promena koncentracije reakcione vrste A data je diferencijalnom jednačinom prvog reda:

$$\frac{da}{dt} = f(a) . \quad (4.3)$$

Kada se sistem nalazi u stacionarnom stanju, mala promena koncentracije vrste A može biti predstavljena kao linearno odstupanje od stacionarne koncentracije

$$a = a_{ss} + \Delta a . \quad (4.4)$$

Nakon razvoja jednačine (4.3) u Taylorov (Tejlorov) red u okolini stacionarnog stanja  $a_{ss}$ , dobijamo da je

$$\frac{d(a_{ss} + \Delta a)}{dt} = \frac{d\Delta a}{dt} = f(a_{ss}) + \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} \Delta a + \dots . \quad (4.5)$$

Kako je promena koncentracije reakcione vrste A u stacionarnom stanju jednaka nuli, a viši članovi Taylorovog reda mogu biti zanemareni zbog toga što su perturbacije male, dobija se linearna diferencijalna jednačina po  $\Delta a$

$$\frac{d\Delta a}{dt} = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} \Delta a . \quad (4.6)$$

Razdvajanjem promenljivih u jednačini (4.6) dobijamo jednačinu:

$$\frac{d(\Delta a)}{\Delta a} = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} dt , \quad (4.7)$$

čije rešenje je:

$$\Delta a(t) = C e^{\lambda t}, \quad (4.8)$$

gde je  $C$  integraciona konstanta, a  $\lambda$

$$\lambda = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss}. \quad (4.9)$$

Parcijalni izvod brzine nastajanja reakcione vrste  $A$  u odnosu na njenu koncentraciju

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{da}{dt} \right) = \mathbf{J} \quad (4.10)$$

predstavlja jakobijan jednodimenzionog sistema i označava se sa  $\mathbf{J}$ . U kasnijim poglavljima knjige jakobijan će biti uopšten i za višedimenzione sisteme, a njegova oznaka će svuda biti  $\mathbf{J}$ .

Uvođenjem jakobijana, rešenje jednačine (4.6) može biti napisano u obliku

$$\Delta a(t) = C e^{\mathbf{J}t}. \quad (4.11)$$

U posmatranom slučaju reakcije prvog reda koja se odvija u otvorenom reaktoru dobija se uvek negativna vrednost jakobijana:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{da}{dt} \right) = -k_f - k_l. \quad (4.12)$$

Pošto vrednost jakobijana u ispitivanom stanju ulazi u izraz za  $\Delta a$ , (4.11), vidi se da  $\Delta a \rightarrow 0$  kada  $t \rightarrow \infty$  što znači da  $a \rightarrow a_{ss}$ , te se sistem vraća u polazno stanje. To znači da intenzitet poremećaja sa vremenom opada i tada kažemo da se radi o stabilnom ustaljenom, odnosno stabilnom neravnotežnom stacionarnom stanju. Da je jakobijan bio funkcija koncentracije  $a$ , onda bi se vrednost  $a$  u ustaljenom stanju,  $a_{ss}$ , morala uvrstiti u  $\mathbf{J}$  pre donošenja konačnog zaključka.

Jakobijan može opisati i brzinu povratka sistema u stabilno ustaljeno stanje. Da bismo to videli moramo u izraz za evoluciju koncentracije posmatrane vrste uvrstiti njenu koncentraciju u funkciji  $\Delta a$ , tj.  $a = a_{ss} + \Delta a$ :

$$\frac{da}{dt} = \frac{d\Delta a}{dt} = k_f a_0 - (k_f + k_1) a = k_f a_0 - (k_f + k_1)(a_{ss} + \Delta a) , \quad (4.13)$$

što posle uvođenja eksplicitnog izraza za  $a_{ss}$  daje diferencijanu jednačinu

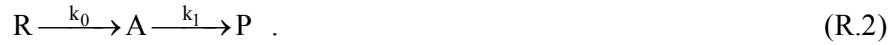
$$\frac{d\Delta a}{dt} = -(k_f + k_1) \Delta a , \quad (4.14)$$

jer je  $k_f a_0 - (k_f + k_1) a_{ss} = 0$ . Njenim rešavanjem se dobija izraz

$$\Delta a(t) = \Delta a(0) C e^{-(k_f + k_1)t} = \Delta a(0) C e^{\mathbf{J}t} . \quad (4.15)$$

U jednačini (4.15)  $\Delta a(0)$  je intenzitet poremećaja, odnosno perturbacije, u početnom trenutku,  $t = 0$ .

U slučaju da posmatarmo reakciju (R.1) koja se odvija u sastavu drugih hemijskih reakcija, analiza stabilnosti bi bila slična. Najjednostavniji slučaj je kada je ta reakcija sastavni deo sukcesivnog procesa



Tada je

$$\frac{da}{dt} = k_0 r - k_1 a . \quad (4.16)$$

U neravnotežnom stacionarnom stanju

$$a_{ss} = \frac{k_0 r}{k_1} , \quad (4.17)$$

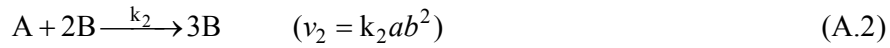
Jakobijan je uvek negativan:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{da}{dt} \right) = -k_1 , \quad (4.18)$$

te je i ovde posmatrano neravnotežno stacionarno stanje stabilno.

## 4.2. Sistem sa dve promenljive

Na isti način možemo posmatrati sistem koji se sastoji od dve nezavisno-promenljive veličine. Jedan takav primer je autokatalator:



Kao što smo već videli, koncentracije intermedijernih vrsta A i B u neravnotežnom stacionarnom stanju izračunavaju se iz odgovarajućih diferencijalnih jednačina za brzinu promene koncentracije,

$$\frac{da}{dt} = k_0 r - k_1 a - k_2 ab^2 \quad (4.19)$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 a + k_2 ab^2 - k_3 b. \quad (4.20)$$

One imaju sledeće vrednosti:

$$b_{ss} = \frac{k_0 r}{k_3} \quad (4.21)$$

$$a_{ss} = \frac{k_0 k_3^2 r}{k_0 k_2 r^2 + k_1 k_3^2}. \quad (4.22)$$

I sada nas interesuje da li su ova stacionarna stanja stabilna? U želji da sagledamo opšti odgovor na postavljeno pitanje, jednačine (4.19) i (4.20) ćemo napisati u obliku koji važi za svaki sistem opisan pomoću dve promenljive, pri čemu su izvodi promenljivih  $a$  i  $b$  funkcije obe promenljive

$$\frac{da}{dt} = f(a, b) \quad (4.23)$$

$$\frac{db}{dt} = g(a, b) \quad (4.24)$$

Stacionarno stanje je opisano relacijama:

$$f(a_{ss}, b_{ss}) = 0 \quad (4.25)$$

$$g(a_{ss}, b_{ss}) = 0 \quad (4.26)$$

Mali poremećaji, kao i u prethodnom slučaju mogu biti predstavljeni kao linearna odstupanja od stacionarnih koncentracija

$$a = a_{ss} + \Delta a, \quad b = b_{ss} + \Delta b \quad (4.27)$$

Pošto je  $\Delta a \ll a_{ss}$  i  $\Delta b \ll b_{ss}$ , odziv sistema se može naći ako uvrstimo ove izraze u jednačine (4.23) i (4.24) i razvijemo novonastale jednačine u Taylor-ov red u okolini ispitivanog stacionarnog stanja ( $a_{ss}, b_{ss}$ ):

$$\frac{d(a_{ss} + \Delta a)}{dt} = \frac{d\Delta a}{dt} = f(a_{ss}, b_{ss}) + \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} \Delta a + \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} \Delta b + \dots \quad (4.28)$$

$$\frac{d(b_{ss} + \Delta b)}{dt} = \frac{d\Delta b}{dt} = g(a_{ss}, b_{ss}) + \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} \Delta a + \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} \Delta b + \dots \quad (4.29)$$

Pošto je pretpostavljeno da su izazvani poremećaji infinitezimalno male veličine, kvadratni  $(\Delta a)^2$ ,  $(\Delta b)^2$ ,  $\Delta a \Delta b$  i ostali članovi reda se zanemaruju. Kako je  $f(a_{ss}, b_{ss}) = g(a_{ss}, b_{ss}) = 0$ , odziv sistema je određen sledećim parom linearnih jednačina:

$$\frac{d\Delta a}{dt} = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} \Delta a + \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} \Delta b \quad (4.30)$$

$$\frac{d\Delta b}{dt} = \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} \Delta a + \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} \Delta b \quad (4.31)$$

Jednačine ovog tipa imaju rešenja u obliku sume eksponencijala, gde se eksponenti nalaze uz pretpostavku da svaka promenljiva ima oblik  $C_i \exp(\lambda t)$  [10]. Neka je

$$\Delta a(t) = C_1 e^{\lambda t}, \quad \Delta b(t) = C_2 e^{\lambda t} \quad (4.32)$$

Smenom (4.32) u (4.30) i (4.31), dobijamo sistem od dve jednačine

$$\lambda C_1 = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} C_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} C_2 \quad (4.33)$$

$$\lambda C_2 = \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} C_1 + \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} C_2 , \quad (4.34)$$

koji može biti napisan u obliku

$$0 = \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} - \lambda \right] C_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} C_2 \quad (4.35)$$

$$0 = \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} C_1 + \left[ \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} - \lambda \right] C_2 . \quad (4.36)$$

Ovaj sistem jednačina ima netrivialna rešenja, tj. rešenja drugačija od onog kada su svi koeficijenti  $C$  jednaki nuli, samo kada je  $\lambda$  svojstvena vrednost jakobijanske matrice  $\mathbf{J}$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial a} & \frac{\partial f}{\partial b} \\ \frac{\partial g}{\partial a} & \frac{\partial g}{\partial b} \end{bmatrix}_{ss} , \quad (4.37)$$

odnosno samo kada je  $\lambda$  rešenje karakteristične jednačine sistema (4.35) i (4.36)

$$\det \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial a} - \lambda & \frac{\partial f}{\partial b} \\ \frac{\partial g}{\partial a} & \frac{\partial g}{\partial b} - \lambda \end{bmatrix}_{ss} = \left( \frac{\partial f}{\partial a} - \lambda \right)_{ss} \left( \frac{\partial g}{\partial b} - \lambda \right)_{ss} - \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} = 0 . \quad (4.38)$$

Njenim sređivanjem se dobija da je



$$\lambda^2 - \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} + \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} \right] \lambda + \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} - \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} = 0 \quad (4.39)$$

što može biti napisano pomoću traga i determinante jakobijanske matrice:

$$\lambda^2 - \text{tr}(\mathbf{J})\lambda + \det(\mathbf{J}) = 0, \quad (4.40)$$

gde je

$$\text{tr}(\mathbf{J}) = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} + \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss}, \quad (4.41)$$

$$\det(\mathbf{J}) = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} - \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss}. \quad (4.42)$$

Vidi se da je prvi sabirak u  $\text{tr}(\mathbf{J})$  parcijalni izvod  $\partial a/\partial t$  po  $a$ , a drugi sabirak  $\partial b/\partial t$  po  $b$ . [Pogledati poglavlje 3, jednačine (3.42), (3.43) i (3.46).] Jednačina (4.40) ima dva rešenja koja zavise od elemenata jakobijana, odnosno od koncentracija posmatranih vrsta u ustaljenom stanju i konstanti brzina pojedinih reakcija. Koreni posmatrane kvadratne jednačine, u opštem obliku, napisanom u funkciji  $\text{tr}(\mathbf{J})$  i  $\det(\mathbf{J})$ , su dati izrazom

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ \text{tr}(\mathbf{J}) \pm \sqrt{[\text{tr}(\mathbf{J})]^2 - 4\det(\mathbf{J})} \right\}. \quad (4.43)$$

Opšte rešenje jednačina (4.30) i (4.31) je, u stvari, linearna kombinacija dva eksponencijalna člana, te zato može biti napisano u obliku:

$$\Delta a(t) = C_{1,1}e^{\lambda_1 t} + C_{1,2}e^{\lambda_2 t} \quad (4.44)$$

$$\Delta b(t) = C_{2,1}e^{\lambda_1 t} + C_{2,2}e^{\lambda_2 t}. \quad (4.45)$$

Koeficijenti  $C_{1,1}$ - $C_{2,2}$  su konstante koje zavise od veličine i znaka izazvane promene (povećanja ili smanjenja koncentracije). Za ispitivanje neravnotežnih stacionarnih stanja su mnogo važniji znak (pozitivan ili negativan) i karakter (realan ili kompleksan) eksponenata  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ , jer određuju dinamiku sistema u okolini stacionarnog stanja.

Celokupna dinamika reakcionog sistema se odvija njegovim kretanjem kroz fazni prostor koncentracija, prostorom koji je definisan koncentracijama kao nezavisno promenljivim veličinama. Zavisno od vrednosti eksponenata  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ , dinamički sistem se kroz fazni prostor može kretati duž različitih trajektorija. Ukoliko trajektorije koje polaze iz različitih tačaka faznog prostora, teže da se grupišu u jednoj tački ili ograničenom delu faznog prostora (npr. na zatvorenoj liniji), onda se takav potprostor naziva atraktor, ili ponor. S druge strane, ukoliko trajektorije dinamičkog sistema koje polaze iz blizine jedne tačke ili neke zatvorene linije, teže da se od nje udalje, onda se takav potprostor naziva repulzor ili izvor.

U zavisnosti od znaka i relativnih veličina  $\text{tr}(\mathbf{J})$  i  $\det(\mathbf{J})$ , dobijaju se rešenja za  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  koja se razlikuju po znaku i karakteru.

- a) Ako je  $\text{tr}(\mathbf{J}) < 0$ ,  $\det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $[\text{tr}(\mathbf{J})]^2 - 4 \det(\mathbf{J}) > 0$ ,  
 $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  su realni i negativni koreni jednačine (4.40), odnosno  
 realne i negativne svojstvene vrednosti jakobijanske matrice.

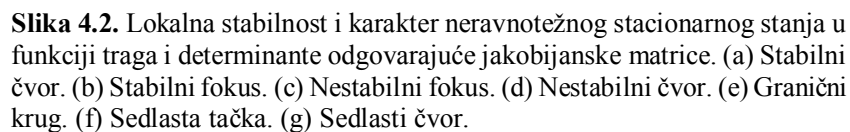
Zbog toga što su  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  realni i negativni, svi eksponencijalni članovi u jednačinama (4.46) i (4.47) će monotono opadati do nule. To znači da intenzitet poremećaja opada sa vremenom i da će se posmatrani sistem posle izazvanog poremećaja monotono približavati i, na kraju, vratiti u polazno stacionarno stanje. Takvo stacionarno stanje se naziva stabilni čvor.

Za vizuelno predstavljanje tipa stabilnosti korisno je analizirati odziv sistema, odnosno njegovu evoluciju posle poremećaja. Po izvođenju sistema iz stacionarnog stanja, koncentracije  $a$  i  $b$  variraju sa vremenom približavajući se ili udaljavajući se od posmatranog stacionarnog stanja. Stacionarno rešenje odgovara uslovu kada su imenilac i brojilac u izrazu

$$\frac{da/dt}{db/dt} = \frac{f(a,b)}{g(a,b)} = \frac{da}{db}. \quad (4.46)$$

jednaki nuli, odnosno kada je  $da/db = 0/0$ , što predstavlja singularnu tačku u faznom prostoru koncentracija. Svakom stacionarnom stanju odgovara jedna takva singularna tačka. Tip singularnosti zavisi od lokalne stabilnosti i karaktera stacionarnog stanja.

U posmatranom slučaju, perturbovani sistem se vraća u polazno stacionarno stanje monotono mu se približavajući, krećući se po trajektorijama naznačenim na slici 4.2 (a). Stacionarno stanje sa ovim osobinama je stabilno i zove se stabilni čvor, a on se ispoljava kao atraktor u faznom prostoru koncentracija.



- Tada se rešenja posmatranih diferencijalnih jednačina mogu napisati u obliku

$$\begin{aligned}\lambda_{1,2} &= \text{Re}(\lambda) \pm i \text{Im}(\lambda) \\ \text{Re}(\lambda) &= \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{J}); \quad \text{Im}(\lambda) = \frac{1}{2} \sqrt{4 \det(\mathbf{J}) - [\text{tr}(\mathbf{J})]^2}.\end{aligned}\tag{4.47}$$

Suma eksponencijala ovakvog konjugovano-kompleznog para je ekvivalentna proizvodu jedne eksponencijalno opadajuće i jedne periodične funkcije. Opadajući član obezbeđuje povratak sistema u polazno stacionarno stanje, ali se zbog periodičnog člana radi o oscilatornom približavanju sa opadajućom amplitudom. Ovo stacionarno stanje je stabilno i zove se stabilni fokus, ili samo fokus (Slika 4.2.(b)). Fokus je takođe atraktor u faznom prostoru koncentracija.

- c) Ako je  $\text{tr}(\mathbf{J}) > 0$ ,  $\det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $[\text{tr}(\mathbf{J})]^2 - 4 \det(\mathbf{J}) < 0$ ,  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  su kompleksne svojstvene vrednosti jakobijanske matrice (4.37) sa pozitivnim realnim delom.

Za razliku od prethodnog slučaja, ovde su realni delovi korena,  $\text{Re}(\lambda)$ , pozitivni, što znači da intenzitet poremećaja raste po prestanku delovanja uticaja koji ga je izazvao (perturbacije ili fluktuacije) i sistem se udaljava od polaznog neravnotežnog stanja, oscilujući u vremenu sa amplitudama koje rastu. Ovo stacionarno stanje je nestabilno i zove se nestabilni fokus (slika 4.2.(c)). Nestabilni fokus je repulzor dinamičkog sistema.

- d) Ako je  $\text{tr}(\mathbf{J}) > 0$ ,  $\det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $[\text{tr}(\mathbf{J})]^2 - 4 \det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  su realne i pozitivne svojstvene vrednosti jakobijanske matrice (4.37).

U slučaju kada su  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  realni i pozitivni, svi eksponencijalni članovi u jednačinama (4.37) i (4.38) rastu monotonno sa vremenom. Intenzitet poremećaja raste eksponencijalno i sistem odlazi direktno iz ovog nestabilnog neravnotežnog stanja koje se naziva nestabilni čvor. (Slika 4.2.(d)) I nestabilni čvor je repulzor dinamičkog sistema u faznom prostoru koncentracija.

- e) Ako je  $\text{tr}(\mathbf{J}) = 0$ ,  $\det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  su konjugovano kompleksne svojstvene vrednosti jakobijanske matrice (4.37) bez realnog dela, date u obliku

$$\lambda_{1,2} = \pm i [\det(\mathbf{J})]^{1/2} = \pm i \omega_0. \quad (4.48)$$

U ovom slučaju, kada trag jakobijanske matrice menja znak, odnosno kada je  $\text{tr}(\mathbf{J}) = 0$ , usled čega svojstvene vrednosti postaju imaginarne. Evolucija sistema, opisana jednačinama (4.44) i (4.45), odgovara neamortizovanoj periodičnoj funkciji frekvencije  $\omega_0$ . Tada, u faznom prostoru, sistem teži

stabilnom graničnom krugu (slika 4.2.(e)) i javljaju se pravilne, podržane oscilacije. Vrednost kontrolnog parametra pri kojoj se javljaju ovakve oscilacije, naziva se Hopfova bifurkacija, odnosno Hopfova bifurkaciona tačka. U literaturi se može naći i pod imenom Andronovljeva, Hopfova ili Poincaré-Hopf-Adronovljeva bifurkaciona tačka.[11] Stacionarno stanje ovakvog dinamičkog sistema je repulzor, a granični krug po kome se dinamički sistem kreće tokom oscilovanja, predstavlja njegov atraktor.

- f) Ako je  $\det(\mathbf{J}) < 0$ , onda je  $\{[\text{tr}(\mathbf{J})]^2 - 4 \det(\mathbf{J})\}^{1/2} > \text{tr}(\mathbf{J})$ ,  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  su realne svojstvene vrednosti jakobijanske matrice (4.37), ali suprotnih znakova.

Kada je determinanta jakobijanske matrice negativna, koreni jednačine (4.40) su realni i imaju suprotne znakove nezavisno od veličine  $\text{tr}(\mathbf{J})$ . Zato jedan od eksponencijalnih članova u obe jednačine (4.44) i (4.45) koji odgovara negativnim svojstvenim vrednostima, eksponencijalno opada, dok drugi, sa pozitivnim korenom, raste sa vremenom. U opštem slučaju, kada koeficijenti  $C_{1,1}$ - $C_{2,2}$  što množe rastuće eksponencijalne članove u jednačinama (4.44) i (4.45) nisu nule, sistem napušta ovo stacionarno stanje koje se naziva sedlasta tačka (Slika 4.2.(f)). Pošto se dinamički sistem ne zadržava u okolini sedlaste tačke, nego teži da se od nje udalji, ona predstavlja repulzor.

- g) Ako je  $\det(\mathbf{J}) = 0$ ,  $\lambda_1 = 0$  ili  $\lambda_2 = 0$ , zavisno od toga da li je  $\text{tr}(\mathbf{J}) < 0$  ili  $> 0$ ,

Ako je determinanta jakobijanske matrice jednaka nuli, jedan od dva korena je takođe jednak nuli. To odgovara tački u kojoj čvor (stabilni ili nestabilni, zavisno od toga koji znak ima  $\text{tr}(\mathbf{J})$ ) upravo prelazu u sedlastu tačku i obrnuto. Ova bifurkacija koja se naziva sedlasti čvor, obično, ali ne uvek, ukazuje na stapanje dva različita stacionarna stanja. Sedlasti čvor predstavlja još jedan primer repulzora dinamičkog sistema.

### 4.3. Primena analize lokalne stabilnosti na autokatalator

U slučaju autokatalatora funkcije  $f(a,b)$  i  $g(a,b)$  su date u obliku

$$f(a,b) = k_0 r - k_1 a - k_2 ab^2 \quad (4.49)$$

$$g(a,b) = k_1 a + k_2 ab^2 - k_3 b. \quad (4.50)$$

Već smo ranije pokazali da neravnotežna stacionarna stanja ovog sistema zavise od koncentracije reaktanta (jednačine (4.21) i (4.22))

$$b_{ss} = \frac{k_0 r}{k_3}$$

$$a_{ss} = \frac{k_0 k_3^2 r}{k_0^2 k_2 r^2 + k_1 k_3^2} ,$$

i da za jednu definisanu vrednost koncentracije reaktanta postoji samo jedno stacionarno stanje.

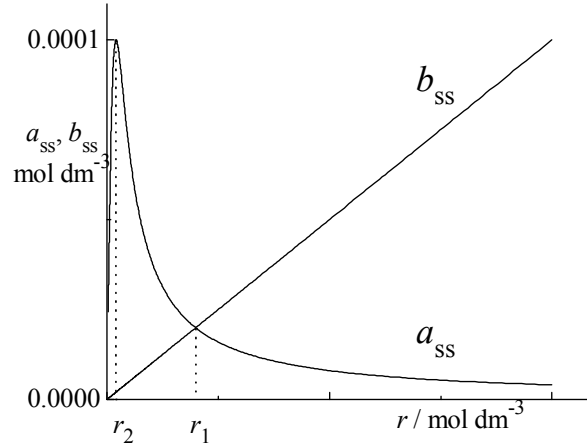
U cilju ispitivanja stabilnosti posmatranog stacionarnog stanja u funkciji promene vrednosti parametara, potražićemo četiri parcijalna izvoda potrebna za izračunavanje  $\text{tr}(\mathbf{J})$  i  $\det(\mathbf{J})$ .

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} &= -k_1 - k_2 b_{ss}^2 = -k_1 - \frac{k_2 k_0^2 r^2}{k_3^2} \\ \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} &= -2k_2 a_{ss} b_{ss} = -\frac{2k_2 k_0^2 k_3 r^2}{k_0^2 k_2 r^2 + k_1 k_3^2} \\ \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} &= k_1 + k_2 b_{ss}^2 = k_1 + \frac{k_2 k_0^2 r^2}{k_3^2} \\ \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} &= 2k_2 a_{ss} b_{ss} - k_3 = \frac{2k_2 k_0^2 k_3 r^2}{k_0^2 k_2 r^2 + k_1 k_3^2} - k_3 . \end{aligned} \quad (4.51)$$

Determinantna  $\mathbf{J}$  je uvek pozitivna,

$$\det(\mathbf{J}) = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} - \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{ss} \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)_{ss} = k_3 \left( k_1 + \frac{k_2 k_0^2 r^2}{k_3^2} \right). \quad (4.52)$$

To isključuje mogućnost postojanja sedlaste tačke [rešenje u slučaju (f), slika 4.2.(f)] i sedlastog čvora [rešenje u slučaju (g) Slika 4.2.(g)]. Za ostala rešenja potrebno je analizirati  $\text{tr}(\mathbf{J})$ .



**Slika 4.3.** Skup neravnotežnih stacionarnih stanja u funkciji parametra  $r$  za  $k_3 > 8 k_1$ . Na slici se vide dve Hopfove bifurkacione tačke  $r_1$  i  $r_2$ . Između njih se nalaze nestabilna neravnotežna stacionarna stanja.

$$\begin{aligned} \text{tr}(\mathbf{J}) &= \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_{ss} + \left( \frac{\partial g}{\partial b} \right)_{ss} = \frac{2k_2 k_0^2 k_3 r^2}{k_0^2 k_2 r^2 + k_1 k_3^2} - k_3 - k_1 - \frac{k_2 k_0^2 r^2}{k_3^2} \\ &= \frac{-k_0^4 k_2^2 r^4 + k_0^2 k_2 k_3^2 (k_3 - 2k_1) r^2 - k_1 k_3^4 (k_1 + k_3)}{k_3^2 (k_0^2 k_2 r^2 + k_1 k_3^2)}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Trag jakobijanske matrice menja znak kada je

$$k_0^4 k_2^2 r^4 - k_0^2 k_2 k_3^2 (k_3 - 2k_1) r^2 + k_1 k_3^4 (k_1 + k_3) = 0. \quad (4.54)$$

Ova jednačina četvrtog stepena može biti rešena smenom  $r^2 = p$ , jer ima isključivo parne stepene. Zbog toga se uslov za promenu lokalne stabilnosti,  $\text{tr}(\mathbf{J}) = 0$ , dobija kao rešenje kvadratne jednačine po  $r^2$ . Koreni te jednačine su

$$(r_{1,2})^2 = p_{1,2} = \frac{k_3^2}{2k_0^2 k_2} \left[ (k_3 - 2k_1) \mp \sqrt{k_3 (k_3 - 8k_1)} \right]. \quad (4.55)$$

Ako je  $k_3 > 8 k_1$ , poslednja jednačina ima dva realna korena po  $p$ . Kako je  $(k_3 - 2k_1)$  veće od potkorene veličine koja u punom obliku ima vrednost

$\sqrt{(k_3 - 2k_1)^2 - 4k_1(k_1 + k_3)}$ , oba korena su pozitivna. Dalje,  $r = \pm\sqrt{p}$ , a negativna rešenja nemaju smisla, pa ostaju samo dva korena po  $r$ , odnosno  $r_{1,2} = +\sqrt{p_{1,2}}$ .

Na slici 4.3 je dat skup neravnotežnih stacionarnih stanja u funkciji parametra  $r$  za datu vrednost  $k_3 > 8 k_1$ . Može se pokazati da su stacionarna stanja između  $r_1$  i  $r_2$  nestabilna, a van tog opsega stabilna. Parametri  $r_1$  i  $r_2$  imaju vrednosti koje su veoma bliske tački preseka dve stacionarne krive i maksimumu krive  $a_{ss}(r)$ .

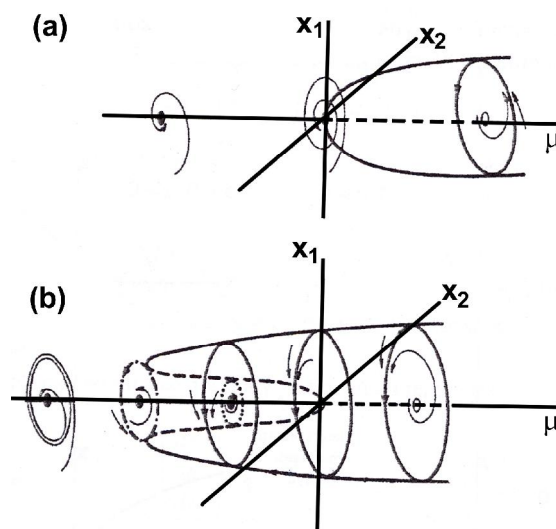
#### 4.4. Identifikacija bifurkacionih tačaka

Pošto bifurkacija označava prelaz iz jednog u drugo dinamičko stanje, ispitivanje pojavljivanja i tipa bifurkacionih tačaka je značajno za analizu dinamike posmatranog sistema. Matematički aparat za sistematsko ispitivanje bifurkacionih tačaka je veoma zahtevan, pa ćemo se zadržati na kvalitativnoj analizi i nabranjanju načina za njihovo prepoznavanje. Odgovarajuća kvalitativna analiza je već korišćena pri ispitivanju karaktera neravnotežnih stacionarnih stanja (Slika 4.2). Uvedeni su pojmovi stabilni i nestabilni čvor, stabilni i nestabilni fokus, Hopf-Andronovljeva i sedlasta bifurkaciona tačka. Sve ove bifurkacije, a i mnoge druge dobijaju se eksperimentalno, a i prilikom numeričkih simulacija modela. Razlikuju se pre svega po načinu promene amplituda i perioda, kao i eventualnom postojanju histerezisa u funkciji smera menjanja kontrolnog parametra.

Za razliku od zatvorenog reaktora, u kome su sva neravnotežna stanja tranzijentna, u otvorenom reaktoru se sistem može održavati neograničeno dugo u bilo kom stabilnom neravnotežnom stanju. Zbog toga je uobičajeno da se svojstva bifurkacionih tačaka ispituju u otvorenom reaktoru. Veoma često se u analizi kao kontrolni parametar koristi protok, koncentracija vrsta koje se uvode u reaktor, ili temperatura. Dok su amplituda i period pojmovi jasni čitaocu, histerezis nije uobičajena pojava pri ispitivanju toka hemijskih reakcija. Ovaj pojam ćemo najlakše objasniti na već uvedenoj Hopf-ovoj bifurkacionoj tački koja se javlja onda kada su realni delovi svojstvenih vrednosti jakobijanske matrice jednaki nuli, tj. kada su svojstvene vrednosti čisto imaginarne, odnosno onda kada nastaju pravilne sinusoidalne oscilacije. Tada, u faznom prostoru koncentracija, sa promenom kontrolnog parametra, oko stabilnog neravnotežnog stanja nastaje stabilni granični krug čiji prečnik odgovara amplitudi oscilacija. Amplituda oscilacija je proporcionalna kvadratnom korenu rastojanja kontrolnog parametra od njegove vrednosti u bifurkacionoj tački, tako da je linearna zavisnost kvadrata



amplitude u funkciji kontrolnog parametra, način prepoznavanja Hopfove bifurkacione tačke. Vrednost kontrolnog parametra kada je amplituda oscilacija jednaka nuli označava bifurkacionu tačku koju je teško direktno odrediti bilo eksperimentalno, bilo numerički.



**Slika 4.4.** Bifurkacioni dijagram (a) superkritične i (b) supkritične Hopfove bifurkacije u trodimenzionalnom faznom prostoru. Na obe slike niz stabilnih stacionarnih stanja je prikazan punom linijom, a nestabilnih isprekidanom. Strelicama je označena evolucija sistema u različitim delovima faznog prostora. Stabilno stacionarno stanje ima osobine stabilnog; a nestabilno stacionarno stanje osobine nestabilnog fokusa. Nestabilni granični krug (crta-tačka-crta) na slici (b) razdvaja i deli fazni prostor u domene privlačnosti stabilnog stacionarnog stanja i stabilnog graničnog kruga.

Ako je nastali granični krug stabilan, neravnotežno stacionarno stanje gubi stabilnost i najmanje perturbacije će voditi sistem ka graničnom krugu, odnosno u oscilatorno stanje. Ovaj slučaj odgovara superkritičnoj Hopfovoj bifurkaciji. (slika 4.4.(a)) Kada polazno stabilno stacionarno stanje sa promenom kontrolnog parametra biva uokruženo sa dva granična kruga od kojih je bliži nestabilan, a dalji stabilan, u pitanju je supkritična Hopfova bifurkacija. Dok god postoji nestabilni granični krug oko neravnotežnog stacionarnog stanja, ono je stabilno. (slika 4.4.(b)) U prvom slučaju stacionarno stanje će menjati stabilnost neovisno od smera približavanja bifurkacionoj tački. U drugom slučaju, u zavisnosti od smera menjanja kontrolnog parametra, njegovog povećanja odnosno smanjenja, oscilacije će se pojavljivati, odnosno nestajati u različitim tačkama.

Dakle, u ovom slučaju dinamička stanja sistema zavise od njegove istorije; polazni uslovi i smer približavanja bifurkacionoj tački određuju kroz koju bifurkacionu tačku će sistem proći, a za pojedine vrednosti kontrolnog parametra biće moguća dva različita stanja. Tada se između stabilnog ustaljenog stanja i stabilnog oscilatornog stanja javlja bistabilnost.

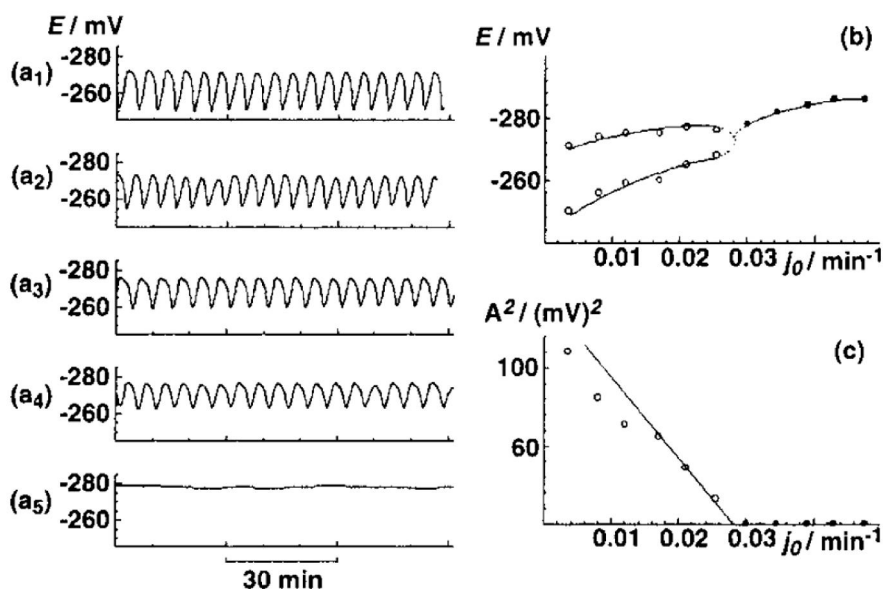
U realnom eksperimentima, a i na bazi numerički dobijenih rezultata, ispitivanje tipova bifurkacionih tačaka se vrši proučavanjem dinamičkih struktura na način koji je opisan u tabelama 4.1 i 4.2 i prikazan na slikama 4.5, 4.6, 4.8, 4.10 i 4.11. U tabeli 4.1 prikazano je nekoliko tipova bifurkacionih tačaka koje su zapažene u BL sistemu i načini njihovog prepoznavanja u uslovima realnog eksperimenta. U navedenim eksperimentima, dinamika BL sistema (glava 1 i 9) je praćena elektrohemijski. Merna elektroda je bila jodid-osetljiva elektroda, čiji je potencijal meren u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu.

**Tabela 4.1.** Eksperimentalno utvrđene karakteristike bifurkacionih tačaka

<b>Superkritična Hopfova bifurkacija [1, 2, 12-14]</b>	
<i>Amplituda oscilovanja</i>	- Sa udaljavanjem od bifurkacione tačke amplituda oscilacija raste i srazmerna je kvadratnom korenu udaljenosti od bifurkacione tačke. Oscilacije koje se javljaju ili gube u bifurkacionoj tački su približno sinusoidalne oscilacije malih amplituda a sistem iz stabilnog stacionarnog stanja prelazi postepeno (u matematičkoj literaturi se često upotrebljava izraz "glatko") u oscilatorno stanje.
<i>Period Oscilovanja</i>	- Sa udaljavanjem od bifurkacione tačke period oscilacija raste i srazmeran je udaljenosti od bifurkacione tačke.
<i>Histerezis</i>	- U okolini bifurkacione tačke nema pojave histerezisa.
<b>Supkritična Hopfova bifurkacija [1, 2, 12-14]</b>	
<i>Amplituda oscilovanja</i>	- U blizini bifurkacione tačke amplitude oscilacija su relativno velike i neznatno se menjaju sa udaljavanjem od nje.
<i>Period Oscilovanja</i>	- Period oscilovanja u blizini bifurkacione tačke je približno konstantan.
<i>Histerezis</i>	- U okolini bifurkacione tačke javlja se izraženi histerezis.

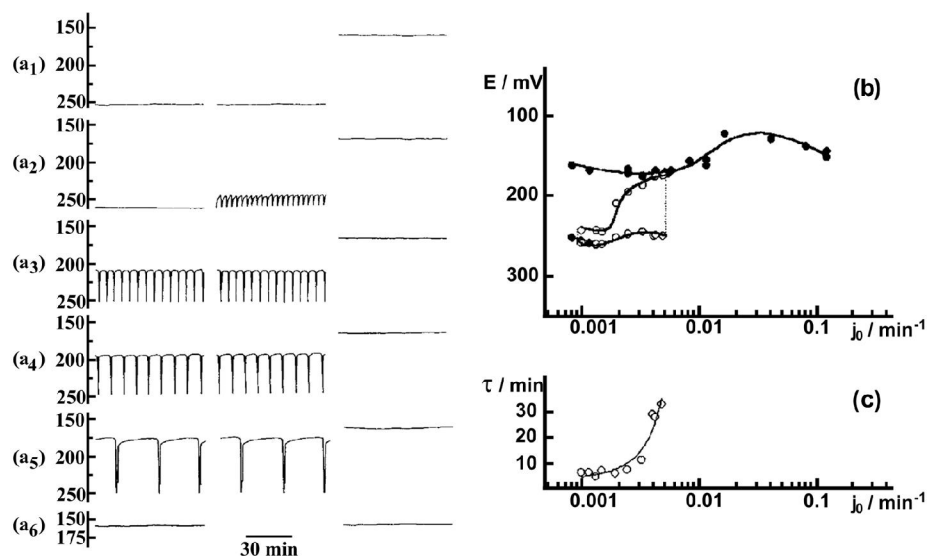
<b>Bifurkacija sedlasta petlja [1, 2, 12, 15]</b>	
<i>Amplituda oscilovanja</i>	- Amplituda oscilacija u okolini bifurkacione tačke je konstantna u granicama eksperimentalne greške. Oscilacije koje se javljaju ili gube u bifurkacionoj tački su oscilacije velikih amplituda a sistem iz stabilnog stacionarnog stanja prelazi naglo u oscilatorno stanje.
<i>Period Oscilovanja</i>	- Sa približavanjem bifurkacionoj tački period oscilovanja eksponencijalno raste.
<i>Histerezis</i>	- U okolini bifurkacione tačke se pojavljuje histerezis.
<b>Bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom [1, 2, 12, 15, 16] SNIPER bifurkacija</b>	
<i>Amplituda oscilovanja</i>	- Amplituda oscilacija u okolini bifurkacione tačke je konstantna u granicama eksperimentalne greške. Oscilacije koje se javljaju ili gube u bifurkacionoj tački su oscilacije velikih amplituda a sistem iz stabilnog stacionarnog stanja prelazi naglo u oscilatorno stanje.
<i>Period Oscilovanja</i>	- Sa približavanjem bifurkacionoj tački period oscilovanja eksponencijalno raste.
<i>Histerezis</i>	- U okolini bifurkacione tačke nema pojave histerezisa.
<b>Bifurkacija dvostruka petlja [1, 2, 12, 17]</b>	
<i>Amplituda oscilovanja</i>	- Oscilacije koje se javljaju ili gube u bifurkacionoj tački su oscilacije velikih amplituda a sistem iz stabilnog stacionarnog stanja prelazi naglo u oscilatorno stanje. Amplituda oscilacija u okolini bifurkacione tačke nije konstantna, vidno se menja.
<i>Period Oscilovanja</i>	- Period oscilovanja u bifurkacionoj tački je konačan.
<i>Histerezis</i>	- U okolini bifurkacione tačke nema pojave histerezisa.

Eksperimenti u kojima je nađena superkritična Hopfova bifurkacija prikazani su na slikama 4.5. (a<sub>1</sub>) – (a<sub>5</sub>). Različita dinamička stanja BL reakcije su dobijena u funkciji konstante brzine protoka (a<sub>1</sub>)  $j_0 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>2</sub>)  $j_0 = 8,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>3</sub>)  $j_0 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>4</sub>)  $j_0 = 2,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>5</sub>)  $j_0 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Na odgovarajućem bifurkacionom dijagramu (slika 4.5.(b)), tačkama su označene vrednosti potencijala u stacionarnom stanju. Ekstremne vrednosti potencijala zabeležene u oscilatornom režimu, prikazane su kružićima. Isprekidanom linijom je označen deo bifurkacionog dijagrama koji nije eksperimentalno određen. Linearna zavisnost kvadrata amplitude oscilacija od bifurkacionog parametra u okolini bifurkacione tačke (slika 4.5.(c)) govori da se radi o superkritičnoj Hopfovoj bifurkaciji. Presek sa apscisom na  $j_0 = 2,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , određuje bifurkacionu tačku. Odstupanje od pravolinijske zavisnosti koje se zapaža kod oscilacija udaljenih od bifurkacione tačke ukazuje na to da se na njih ne može primeniti linearizacija, ili linearna aproksimacija.



**Slika 4.5.** Superkritična Hopfova bifurkacija u BL sistemu. Na slikama (a<sub>1</sub>) – (a<sub>5</sub>) je data dinamika BL reakcije pri sledećim uslovima:  $[\text{KIO}_3]_0 = 6,59 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,65 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,18 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T = 46,5^\circ\text{C}$ . (a<sub>1</sub>)  $j_0 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>2</sub>)  $j_0 = 8,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>3</sub>)  $j_0 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>4</sub>)  $j_0 = 2,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>5</sub>)  $j_0 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . (b) Odgovarajući bifurkacioni dijagram. Tačkama su označene vrednosti potencijala u stacionarnom stanju. Ekstremne vrednosti potencijala zabeležene u oscilatornom režimu, prikazane su kružićima. (c) Zavisnost kvadrata amplitude oscilacija u funkciju bifurkacionog parametra, specifične brzine protoka.

Kako svaka promena tipa dinamike ukazuje na novu bifurkacionu tačku, a ima ih više u jednoj seriji eksperimenata, često možemo uočiti različite bifurkacione tačke na jednom bifurkacionom dijagramu. Takav je slučaj prikazan na slici 4.6, gde je nađena supkritična Hopfova bifurkaciona tačka, zajedno sa bifurkacijom poznatom pod nazivom sedlasta petlja ili bifurkacija sa beskonačnim periodom („saddle loop“ ili „infinite period bifurcation“). Koje stanje će biti ostvareno zavisi od početnih uslova, odnosno od prethodnog stanja ili predistorije sistema. Polazeći od niskih vrednosti specifične brzine protoka (za vrednosti specifične brzine protoka  $8,1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} < j_0 < 1,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) sistem se nalazi u stabilnom neravnotežnom stacionarnom stanju koje je okarakterisano vrednostima potencijala od oko 257 mV. Povećavanjem specifične brzine protoka iznad kritične vrednosti  $j_0 = 1,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (za vrednosti specifične brzine protoka  $1,46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} < j_0 < 4,86 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) sistem se nalazi u oscilatornom režimu. Ovaj razvoj dinamičkih stanja dat je u prvoj koloni slike 4.6.(a).



**Slika 4.6.** Supkritična Hopfova bifurkacija i bifurkacija tipa sedlasta petlja u BL sistemu. Na slikama (a<sub>1</sub>) – (a<sub>6</sub>) je data dinamika BL reakcije pri sledećim uslovima:  $[\text{KIO}_3]_0 = 4,74 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,79 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,55 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T = 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a<sub>1</sub>)  $j_0 = 8,1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>2</sub>)  $j_0 = 1,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>3</sub>)  $j_0 = 1,92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>4</sub>)  $j_0 = 2,43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>5</sub>)  $j_0 = 4,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>6</sub>)  $j_0 = 8,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . (b) Bifurkacioni dijagram dobijen variranjem specifične brzine protoka. Tačkama su označene vrednosti potencijala u stacionarnom stanju. Ekstremne vrednosti potencijala zabeležene u oscilatornom režimu, prikazane su kružićima. (c) Zavisnost perioda oscilacija od specifične brzine protoka.

Ako se, polazeći od neke više vrednosti specifične brzine protoka, karakteristične po oscilatornoj evoluciji, pristupi smanjivanju protoka, prelazak iz oscilatornog stanja u prethodno stabilno stacionarno stanje, desiće se tek pri  $j_0 = 9,70 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , a ne pri  $j_0 = 1,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Dakle, kritična vrednost bifurkacionog parametra pri kojoj nastupa promena dinamike sistema zavisi od smera u kome se ovaj parametar menja, da li raste ili opada; javlja se histerezis. Ovakav razvoj dinamičkih stanja dat je u drugoj koloni slike 4.6 (a). Ako se, polazeći od neke vrednosti specifične brzine protoka iz intervala  $1,46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} < j_0 < 4,86 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , ona povećava, prelazak iz oscilatornog stanja u novo stabilno neravnotežno stacionarno stanje će se desiti kada je  $j_0 = 5,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Sa daljim povećavanjem specifične brzine protoka, a rađeno je u intervalu  $5,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} < j_0 < 1,22 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , ostvaruju se samo stabilna neravnotežna stacionarna stanja okarakterisana nižim vrednostima potencijala između 137 mV i 172 mV (treća kolona slike 4.6 (a)). Ako se ona smanjuje, polazeći od neke visoke vrednosti specifične brzine protoka iz intervala  $5,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} < j_0 < 1,22 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , kada se sistem nalazi u stabilnom ustaljenom stanju, sistem neće preći u oscilatorno stanje, niti u stabilno neravnotežno stacionarno stanje okarakterisano visokim vrednostima potencijala u celom ispitivanom opsegu specifične brzine protoka  $8,10 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} < j_0 < 1,22 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Znači, i u ovoj gornjoj bifurkacionoj tački se javlja histerezis. Opisana promena dinamičkih stanja BL sistema je detaljno prikazana u tabeli 4.2.

Bifurkacioni dijagram dobijen variranjem specifične brzine protoka dat je na slici 4.6(b), a zavisnost perioda oscilacija od specifične brzine protoka na slici 4.6(c). Period oscilovanja u blizini donje bifurkacione tačke je približno konstantan, oscilacije se naglo javljaju i nestaju i izražen je histerezis, što ukazuje na to da se najverovatnije radi o supkritičnoj Hopf-ovoj bifurkaciji. Period oscilovanja eksponencijalno raste kada se sistem približava gornjoj bifurkacionoj tački, amplituda oscilacija se ne menja i izražen je histerezis, što ukazuje da se verovatno radi o bifurkaciji sedlasta petlja. Shematski prikaz najjednostavnije dinamičke strukture koja odgovara primeru prikazanom na slici 4.6 i u tabeli 4.2 dat je na slici 4.7. Položaj i oblik graničnog kruga nastalog prolaskom sistema kroz supkritičnu Hopf-ovu bifurkaciju (isprekidana linija) je pretpostavljen na osnovu ispitivanja domena atrakcije. Prikazana nestabilna neravnotežna stacionarna stanja (crta-tačka-crta) nisu i ne mogu biti eksperimentalno određena. Stabilna stacionarna stanja i stabilni granični krug prikazani su punom linijom.

Pored navedenih, najjednostavnijih i najviše proučavanih tipova bifurkacionih tačaka, često se sreću i drugi složeniji tipovi bifurkacije kao što su bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom („saddle node infinite period bifurcation“, SNIPER ili „blue sky catastrophe“) i bifurkacija dvostruka petlja („jug handle“ ili „double loop“).

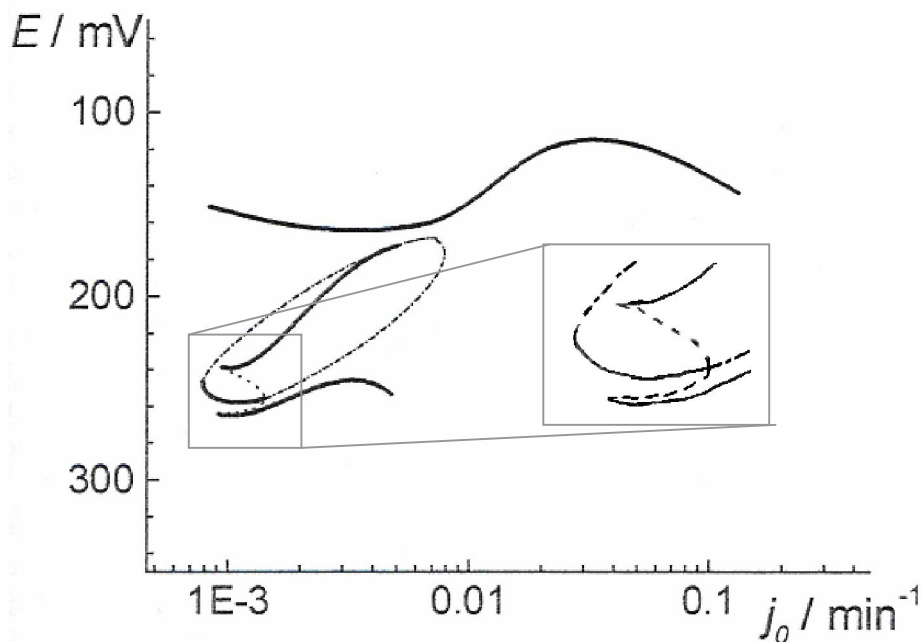
**Tabela 4.2.** Ispitivanje tipova bifurkacionih tačaka u realnom eksperimentu izvedenom na BL sistemu. Dinamika sistema zavisi od početnih uslova i smera menjanja bifurkacionog parametra. Strukture koje se ostvaruju kada vrednost specifične brzine protoka raste (druga kolona). Ako se smer menjanja bifurkacionog parametra promeni, pod uslovom da sistem nije izašao iz oscilatornog režima, na donjoj bifurkacionoj tački se zapaža histerezis (treća kolona). Ako je polazno stanje sistema okarakterisano visokim vrednostima specifične brzine protoka, dinamika sistema se ne menja pri smanjenju bifurkacionog parametra (četvrta kolona). Uslovi pri kojima se dinamika sistema kvalitativno menja naglašeni su punim linijama. Eksperimentalni uslovi su navedeni u legendi slike 4.6.

$j_0 \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	↓				↑				↑	
	D*	$E_{\max}^{**}$	$E_{\min}^{**}$	$\tau^{***}$	D*	$E_{\max}^{**}$	$E_{\min}^{**}$	$\tau^{***}$	D	$E_{ss}^{**}$
0.81	sss	252	252	/	sss	252	252	/	sss	162
0.97	sss	256	256	/	osc	259	243	6,9		
1.13	sss	260	260	/	osc	260	243	6,0	sss	168
1.30	sss	262	262	/	osc	261	243	4,5	sss	169
1.46	osc	261	245	6,9	osc	261	245	6,9		
1.92	osc	252	209	5,7	osc	252	209	5,7	sss	167
2.43	osc	248	195	7,2	osc	248	195	7,2	sss	169
3.24	osc	245	186	11,0	osc	245	186	11,0	sss	175
4.05	osc	250	175	29,1	osc	250	175	29,1		
4.21	osc	249	175	28,0	osc	249	175	28,0	sss	170
4.86	osc	250	174	33,0	osc	250	174	33,0		
5.02	sss	171	171	/					sss	171
5.35	sss	172	172	/					sss	172
5.67	sss	168	168	/					sss	168
8.10	sss	156	156	/					sss	156
11.3	sss	155	155	/					sss	155
16.2	sss	122	122	/					sss	122
40.5	sss	128	128	/					sss	128
81.0	sss	137	137	/					sss	137
122	sss	147	147	/					sss	147

\*Uspostavljena dinamička struktura sistema: sss – stabilno stacionarno stanje, osc – oscilacije.

\*\*Potencijal merne elektrode izražen u mV.

\*\*\*Period oscilovanja izražen u min.

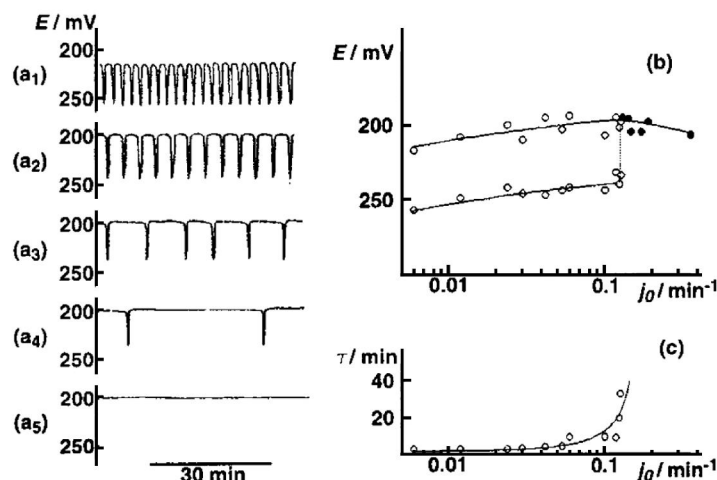


**Slika 4.7.** Shematski prikaz najjednostavnije dinamičke strukture koja odgovara primeru prikazanom na Slici 4.6 i u tabeli 4.2. Položaj i oblik graničnog kruga nastalog prolaskom sistema kroz supkritičnu Hopfovu bifurkaciju (isprekidana linija) je pretpostavljen na osnovu ispitivanja domena atrakcije. Prikazana nestabilna neravnotežna stacionarna stanja (crta-tačka-crta) nisu eksperimentalno određena. Stabilna stacionarna stanja i stabili granični krug prikazani su punom linijom.

Bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom („saddle node infinite period bifurcation”, SNIPER ili „blue sky catastrophe”) se prepoznaje po tome što period oscilacija eksponencijalno raste kada se sistem približava bifurkacionoj tački. Zbog toga je u realnom eksperimentu teško odrediti tačan položaj ove bifurkacione tačke. U našim istraživanjima dogovorno je uzeto da je sistem u stacionarnom stanju ako se oscilacije ne zapaze tokom 12 h, što je 10-30 puta duže od rezidentnog vremena u datim eksperimentalnim uslovima. Eksperimenti u kojima je nađena bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom, prikazani su na slikama 4.8 (a<sub>1</sub>) – (a<sub>5</sub>). Različita dinamička stanja BL reakcije su dobijena u funkciji konstante brzine protoka (a<sub>1</sub>)  $j_0 = 6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>2</sub>)  $j_0 = 4,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>3</sub>)  $j_0 = 1,20 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>4</sub>)  $j_0 = 1,30 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Isto kao i u prethodnim slučajevima, na odgovarajućem bifurkacionom dijagramu (slika 4.8(b)), tačkama su označene vrednosti potencijala u stacionarnom stanju, kružićima ekstremne



vrednosti amplituda, a isprekidanom linijom deo bifurkacionog dijagrama koji nije eksperimentalno određen. Histerezis nije zapažen. Može se primetiti da period oscilovanja u blizini bifurkacione tačke eksponencijalno raste.



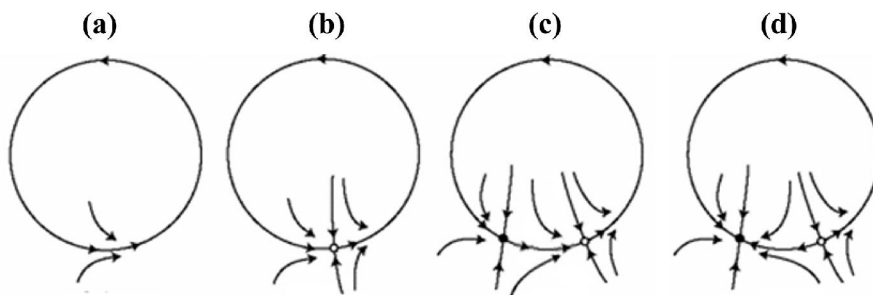
**Slika 4.8.** Bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom („saddle node infinite period bifurcation“ ili SNIPER) u BL sistemu. Na slikama (a<sub>1</sub>) – (a<sub>6</sub>) prikazana su različita dinamička stanja BL reakcije pri sledećim uslovima:  $[\text{KIO}_3]_0 = 6,10 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,10 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T = 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a<sub>1</sub>)  $j_0 = 6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>2</sub>)  $j_0 = 4,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>3</sub>)  $j_0 = 1,20 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , (a<sub>4</sub>)  $j_0 = 1,30 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ . (b) Bifurkacioni dijagram dobijen variranjem specifične brzine protoka. Isprekidanom linijom je označen deo bifurkacionog dijagrama koji nije eksperimentalno određen. Histerezis nije zapažen. (c) Zavisnost perioda oscilacija od specifične brzine protoka.

Dinamička struktura sistema koja odgovara ovom tipu bifurkacije šematski je prikazana na Slici 4.9.

Bifurkacija dvostruka petlja („jug handle“ ili „double loop“) se javlja prilikom „sudaranja“ stabilnog i nestabilnog graničnog kruga.[18, 19] Ovaj tip bifurkacije se u realnom eksperimentu prepoznaje po tome što se oscilacije naglo javljaju, ili gube, a amplituda i period oscilacija su u bifurkacionoj tački konačni. Mada amplituda oscilacija postepeno opada, oscilacije su uvek asimetričnog oblika, slične relaksacionim oscilacijama<sup>1</sup>, i vidno se razlikuju od

<sup>1</sup> Relaksacione oscilacije su asimetrične oscilacije sa specifičnom dinamikom – dugi intervali u kojima se dinamika sistema sporo menja se periodično smenjuje sa kratkotrajnim intervalima u

sinusoidalnih oscilacija koje nastaju, ili se gube, u okolini superkritične Hopfove bifurkacije (Slika 4.5 (a<sub>4</sub>)). Histerezis nije zapažen pri prolasku sistema kroz bifurkacionu tačku.



**Slika 4.9.** Shematski prikaz najjednostavnije dinamičke strukture koja opisuje bifurkaciju sa sedlastom čvornom tačkom u BL reakciji (Slika 4.8). **(a)** Pri niskim vrednostima koncentracije protoka evolucija sistema odvija se duž graničnog kruga. **(b)** Sa promenom bifurkacionog parametra granični krug raste i „sudara” se sa sedlastom tačkom (kružić). (Ovaj prelaz je teško nedvosmisleno odrediti u realnom eksperimentu i nije zapažen u primeru prikazanom na slici 4.8.) Evolucija sistema se nastavlja duž graničnog kruga, koji je istovremeno i homoklinična orbita<sup>2</sup> koja spaja sedlastu tačku sa samom sobom. **(c)** Pri daljoj promeni bifurkacionog parametra, javlja se novo rešenje, stabilna čvorna tačka (crni kružić) koja takođe „leži” na graničnom krugu. U ovom trenutku sistem je prošao kroz bifurkacionu tačku, koja se ispoljava tako što period oscilacija postaje beskonačan. Do ove pojave dolazi zbog prisustva stabilne čvorne tačke koja se ponaša kao atraktor i teži da zadrži trajektoriju dinamičkog sistema u svojoj blizini beskonačno dugo. Međutim, u blizini bifurkacione tačke, domen atrakcije čvorne tačke je mali u poređenju s domenom atrakcije sedlaste tačke i spontane fluktuacije u sistemu uspevaju da ga izvedu iz njenog domena atrakcije. **(d)** Pri daljoj promeni bifurkacionog parametra, domen atrakcije stabilne čvorne tačke i sedlaste tačke se razdvajaju i sistem prelazi iz oscilatornog u stabilno stacionarno stanje. U okolini bifurkacione tačke se ne zapaža histerezis jer homoklinična orbita sedlaste tačke spaja sedlastu tačku sa čvornom tačkom.

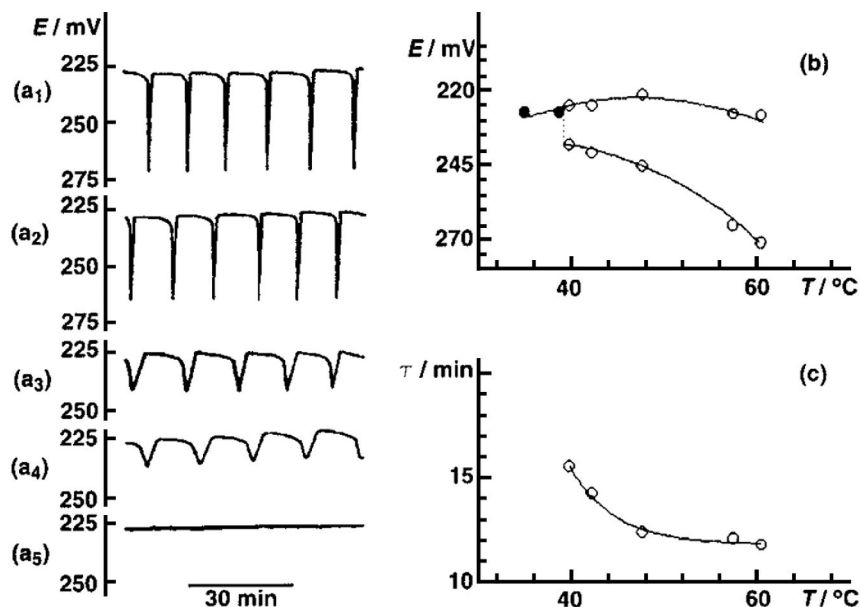
Na slici 4.10 prikazan je bifurkacioni dijagram dobijen eksperimentalno u BL sistemu pod uslovima koji odgovaraju pojavi bifurkacije sa

---

kojima se dinamika sistema naglo menja. Ovaj oblik oscilacija se često zove ”sawtooth” ili ”testeraste” oscilacije.

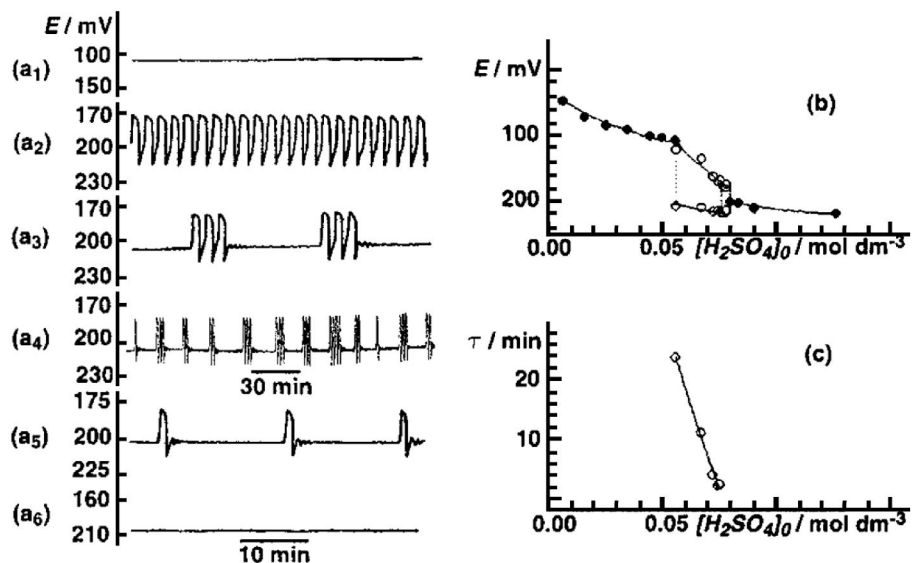
<sup>2</sup> Homoklinična orbita, ili homoklinična putanja, je kriva koja spaja sedlastu tačku sa samom sobom.

karakteristikama dvostruke petlje: histerezis izostaje, a amplituda i period oscilacija koje nastaju u bifurkacionoj tački imaju konačnu vrednost.



**Slika 4.10.** Bifurkacija dvostruka petlja u BL sistemu. Na slikama (a<sub>1</sub>) – (a<sub>5</sub>) prikazana su dinamička stanja BL reakcije pri sledećim uslovima:  $[\text{KIO}_3]_0 = 7,50 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $j_0 = 4,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . (a<sub>1</sub>)  $T = 60,4$  °C, (a<sub>2</sub>)  $T = 46,1$  °C, (a<sub>3</sub>)  $T = 42,2$  °C, (a<sub>4</sub>)  $T = 39,8$  °C, (a<sub>5</sub>)  $T = 35,0$  °C. (b) Bifurkacioni dijagram dobijen variranjem temperature. Tačkama su označene vrednosti potencijala u stacionarnom stanju. Ekstremne vrednosti potencijala zabeležene u oscilatornom režimu, prikazane su kružićima. Isprekidanom linijom je označen deo bifurkacionog dijagrama koji nije eksperimentalno određen. Histerezis nije zapažen pri prolasku kroz bifurkacionu tačku. (c) Zavisnost perioda oscilacija od temperature. Period i amplituda oscilovanja u blizini bifurkacione tačke se menjaju, amplituda oscilacija opada, dok period raste, ali imaju konačnu vrednost u samoj bifurkacionoj tački.

Pored pomenutih bifurkacionih tačaka, u BL sistemu su uočene kaskade bifurkacionih tačaka koje vode sistem u stanje haosa (slika 4.11). U prikazanom primeru, periodični atraktor pod dejstvom kontrolnog parametra koji se menja, prelazi u haotični ili čudni atraktor.



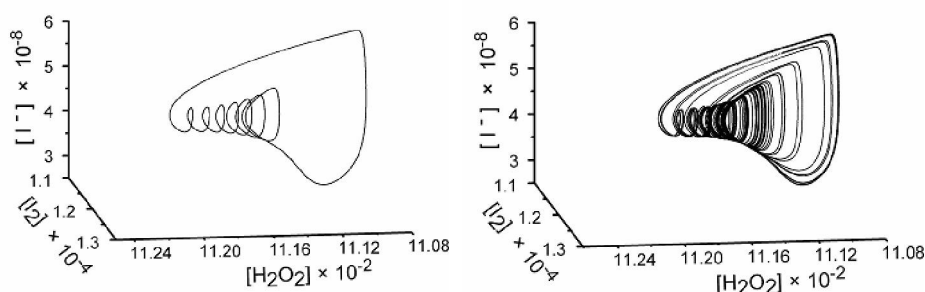
**Slika 4.11.** Haos mešanih modova. Na slikama (a<sub>1</sub>) – (a<sub>6</sub>) prikazana su dinamička stanja BL reakcije pri sledećim uslovima:  $[\text{KIO}_3]_0 = 3,46 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,40 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $j_0 = 3,82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a<sub>1</sub>)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , (a<sub>2</sub>)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,44 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , (a<sub>3</sub>)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,72 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , (a<sub>4</sub>)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,76 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , (a<sub>5</sub>)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , (a<sub>6</sub>)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,96 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . (b) Bifurkacioni dijagram dobijen variranjem koncentracije protoka sumporne kiseline. Tačkama su označene vrednosti potencijala u stacionarnom stanju. Ekstremne vrednosti potencijala zabeležene u oscilatornom režimu, prikazane su kružićima. U intervalu koji je omeđen isprekidanim linijama zapažene su regularne oscilacije velikih amplituda. Neka vrsta oscilacija mešanih modova – naizmenična smena oscilacija malih i velikih amplituda, zapažene su u okolini druge bifurkacione tačke, koja se javlja pri višim vrednostima koncentracije protoka sumporne kiseline (nižim pH vrednostima). (c) Zavisnost perioda regularnih oscilacija od koncentracije protoka sumporne kiseline. Period regularnih oscilacija eksponencijalno raste u blizini bifurkacione tačke koja se javlja pri nižim vrednostima koncentracije protoka sumporne kiseline (višim pH vrednostima). Histerezis nije zapažen pri prolasku kroz bifurkacione tačke.

Analizom prikazanih dinamičkih stanja na slici 4.11. možemo zaključiti da je sa promenom kiselosti kao bifurkacionim parametrom, sistem morao proći kroz niz različitih bifurkacionih tačaka. Jedina bifurkaciona tačka iz grupe navedene u tabeli 4.1. je ona dobijena pri prelasku sistema iz stabilnog neravnotežnog stacionarnog stanja u oscilatorno pri niskim koncentracijama

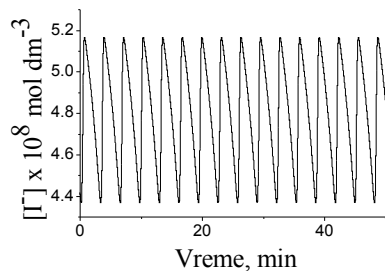
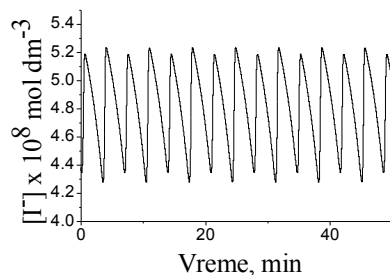
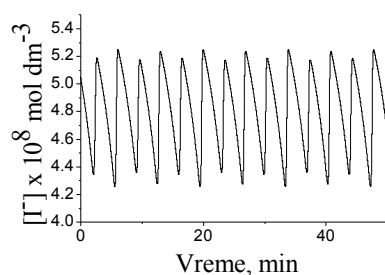
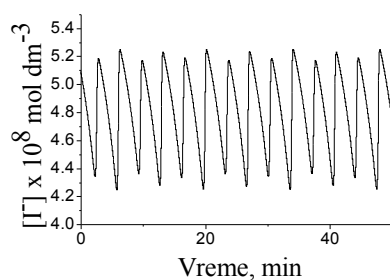
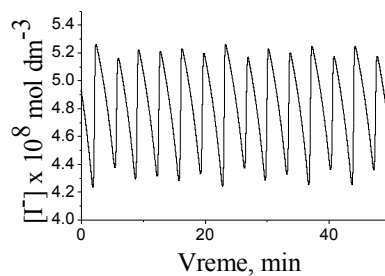
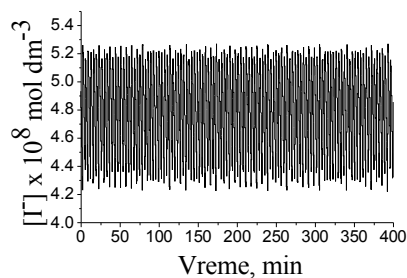
sumporne kiseline. Kako u toj tački histerezis nije nađen, periodi oscilovanja naglo rastu, a amplitude oscilacija teže konačnoj vrednosti, možemo smatrati da smo i ovde dobili bifurkaciju sa sedlastom čvornom tačkom (SNIPER).

Primeri prikazani na slikama 1.8 i 4.11, ilustruju eksperimentalno zabeleženo bogatstvo dinamičkih struktura u BL sistemu sa jasno razdvojenim periodičnim i aperiodičnim strukturama i prelaze između njih. Slični rezultati se dobijaju ispitivanjem drugih oscilatornih reakcionih sistema. U nastavku ćemo namerno prikazati iste ili slične strukture i odgovarajuće prelaze dobijene numeričkom simulacijom na bazi pretpostavljenog modela, jer se samo tada mogu jasno analizirati i razlikovati različiti načini prelaska sistema iz jednog u drugo dinamičko stanje, pa i u haos. Međutim, slične, ali različite dinamičke strukture se često ne mogu videti u vremenskim serijama. Zato ćemo prelaze između takvih dinamičkih stanja prikazivati u koncentracionom faznom prostoru, odnosno, u faznom prostoru koncentracija internih vrsta.

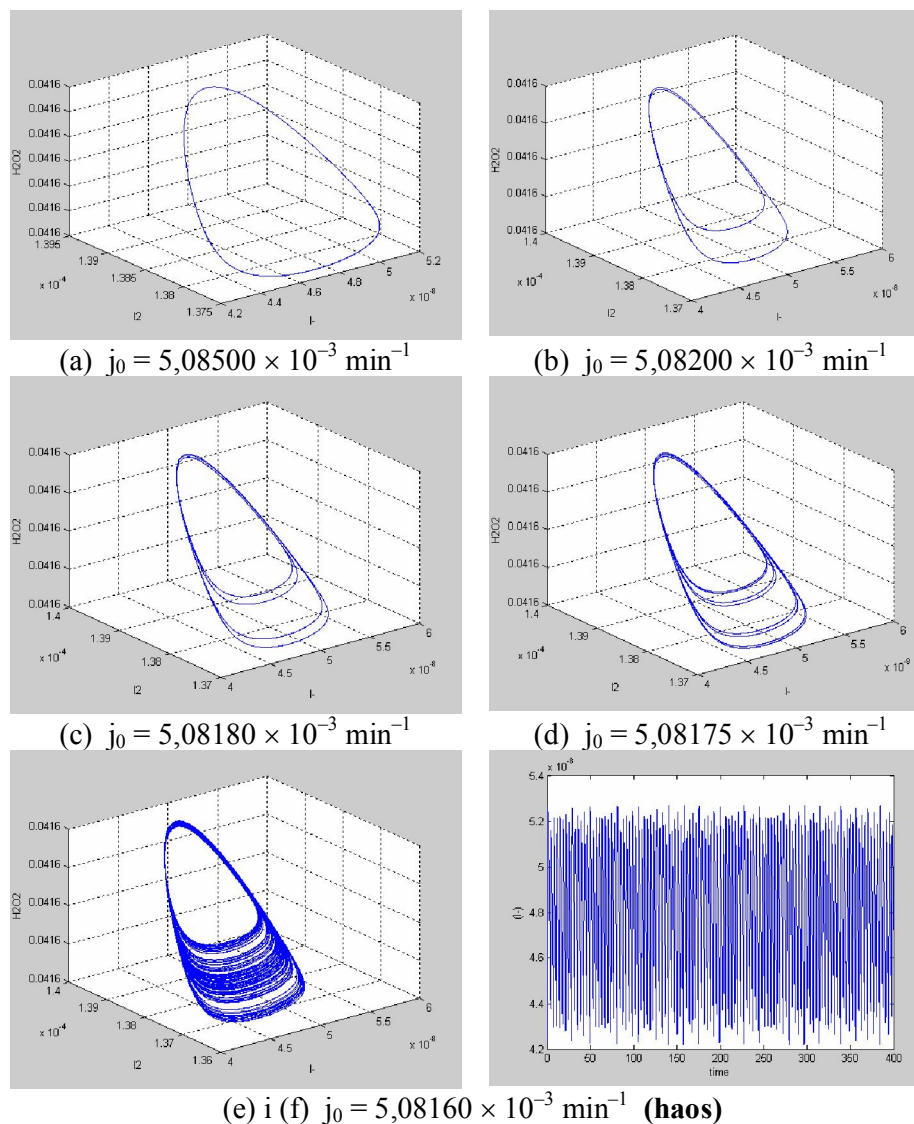
Stabilno neravnotežno stacionarno stanje se u faznom prostoru predstavlja tačkom. Ta tačka je njegov atraktor o čemu smo pisali u poglavlju 4.2. Atraktor svih periodičnih dinamičkih struktura je, u faznom prostoru, zatvorena putanja. Atraktor haosa, kao aperiodičnog kretanja je otvorena putanja u najmanje trodimenzionalnom prostoru (krajevi trajektorije nisu uočljivi na datoj slici). Zbog toga se naziva čudni atraktor („strange atraktor“). Primer zatvorenog i otvorenog atraktora, odnosno periodičnog i aperiodičnog (haotičnog) kretanja sistema u vremenu dat je na slici 4.12. u faznom prostoru.



**Slika 4.12.** Periodično (levo) i aperiodično (desno) dinamičko stanje sistema predstavljeno u trodimenzionalnom faznom prostoru. Numeričke simulacije su rađene na modelu BL reakcije koji se satoji od prvih šest reakcija uključujući i osmu (Glava 9). Konstante brzina prvih šest reakcija su date u tabeli 9.3.  $k_8 = 8,9212 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ;  $[H_2O_2]_{in} = 0,155 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Koncentracije vodonikperoksida, joda i jodida su date u  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . (a)  $j_0 = 0.030674 \text{ min}^{-1}$ , (b)  $j_0 = 0.030677 \text{ min}^{-1}$ .

(a)  $j_0 = 5,08500 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (b)  $j_0 = 5,08200 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (c)  $j_0 = 5,08180 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (d)  $j_0 = 5,08175 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ Haos: (e)  $j_0 = 5,08160 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (f)  $j_0 = 5,08160 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 

**Slika 4.13.** Put u kaos udvajanjem perioda oscilovanja predstavljen vremenskom evolucijom koncentracije jodida (Koncentracije su date u  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Specifična brzina protoka je naznačena ispod slika. Numeričke simulacije su rađene na modelu BL reakcije koji se sastoji od osam reakcija (Glava 9). (a) Oscilacije tipa  $0^1$ ; (b) Oscilacije tipa  $(0^1)_2$ ; (c) Oscilacije tipa  $(0^1)_4$ ; (d) Oscilacije tipa  $(0^1)_8$ ; (e) i (f) Haos na različitim vremenskim skalama.



**Slika 4.14.** Put u kaos udvajanjem perioda oscilovanja predstavljen u faznom prostoru koncentracija vodonikperoksida, joda i jodida (Koncentracije su date u  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Specifična brzina protoka je naznačena ispod slika. Numeričke simulacije su rađene na modelu BL reakcije koji se sastoji od osam reakcija (Glava 9). (a) Oscilacije tipa  $0^1$ ; (b) Oscilacije tipa  $(0^1)_2$ ; (c) Oscilacije tipa  $(0^1)_4$ ; (d) Oscilacije tipa  $(0^1)_8$ ; (e) Haos predstavljen pomoću projekcije čudnog atraktora u fazni prostor tri promenljive. (Kako ovaj sistem ima šest promenljivih to je neka vrsta preseka šestodimenzionalnog faznog prostora.); (f) Vremenska evolucija haotičnog stanja.

Vidi se da sistem predstavljen na slici 4.12.(a) ima pravilne oscilacije mešanih modova, konkretno jednu veliku i sedam malih oscilacija. Za ovaj tip oscilacija mešanih modova usvojicemo notaciju  $L^S$  gde  $L$  označava broj velikih a  $S$  broj malih oscilacija u jednom periodu, tako da primeru na slici 4.12 levo odgovara oznaka  $1^7$ . Malim pomeranjem kontrolnog parametra, isti sistem je prešao u haotično stanje (slika 4.12.(b)), kada ispoljava aperiodično pojavljivanje oscilacija mešanih modova sa jednom velikom i nekoliko malih oscilacija. To je stanje determinističkog haosa, pošto sistem kontrolisano uvodimo i izvodimo iz njega. Postoji više načina da sistem uđe u kaos ili izađe iz njega. U haotično dinamičko stanje se najčešće ulazi udvajanjem perioda. Na slikama 4.13. i 4.14 vidimo takav ulazak u kaos pri smanjenju specifične brzine protoka.

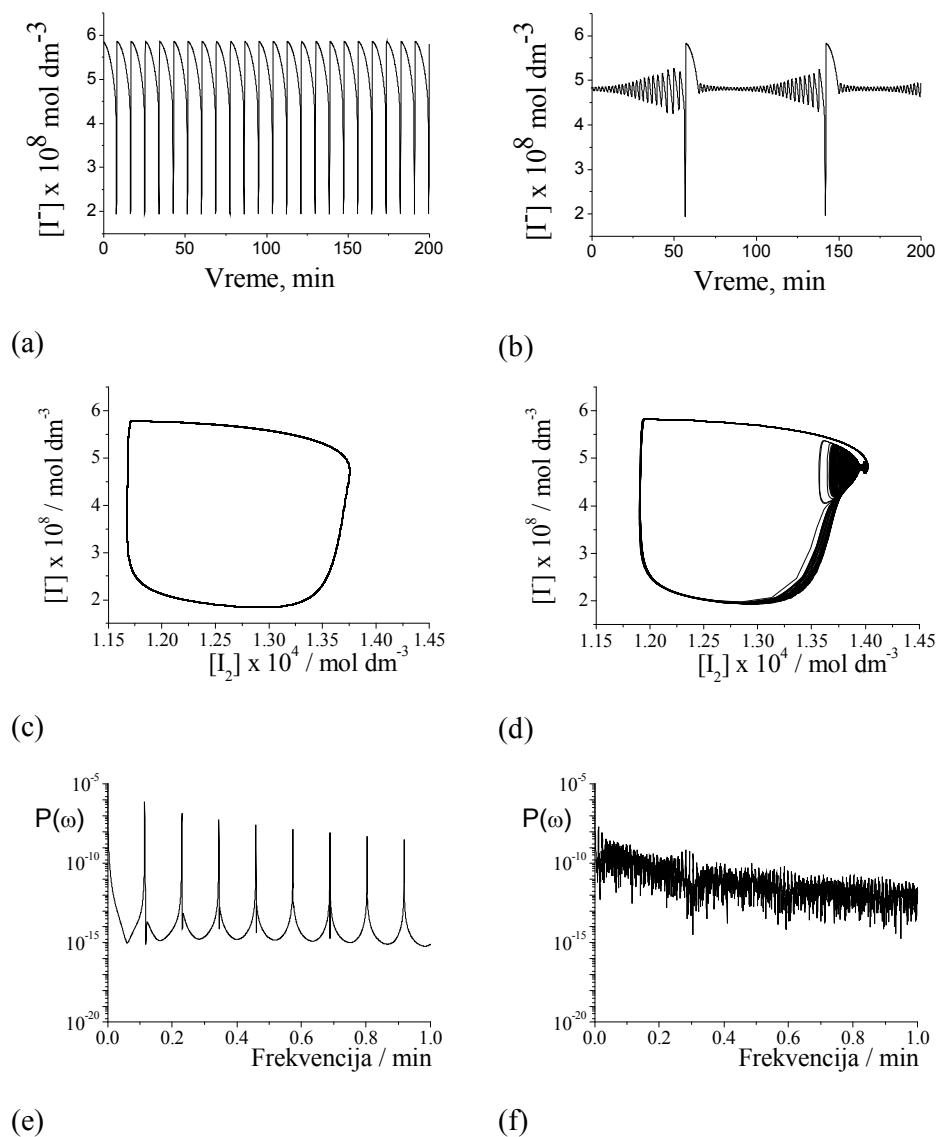
Svako udvajanje perioda oscilovanja razdvojeno je od sledećeg odgovarajućom bifurkacionom tačkom. S obzirom da su u pitanju veoma male razlike specifične brzine protoka kao kontrolnog parametra koji se menja, vidi se da je ovakav kompletan prelaz praktično nemoguće detektovati eksperimentalno. Obično se nađe samo jedno od navedenih stanja, a i ono se teško prepoznaje, jer se udvojene oscilacije jedva razlikuju čak i u numeričkim istraživanjima. Zato je za međusobno razlikovanje složenih dinamičkih struktura kao što su oscilacije sa udvojenim periodom, i kaos potrebno koristiti dodatne metode, koje se moraju kombinovati kako bismo dobili nedvosmislen rezultat.

Među metodama kvantitativne karakterizacije haotične dinamike posebno se izdvajaju analiza spektara snage, određivanje Ljapunovljevih eksponenata i multifraktalna analiza atraktora.

Spektri snage predstavljaju kvadrat apsolutne vrednosti funkcije dobijene Furijeovom transformacijom vremenskog zapisa dinamike. Ova metoda daje jednostavno razlaganje nelinearne dinamike na doprinose komponenti različitih frekvencija, i tako olakšava uočavanje bifurkacija udvajanja perioda. Nažalost, nelinearni sistemi koje proučavamo se odlikuju oscilacijama koje znatno odstupaju od harmonijskih, što dovodi do pojave velikog broja harmonika u spektru snage čak i za jednostavne oblike periodične dinamike i znatno otežava analizu (Slika 4.15.(a), (c) i (e)). Ipak, u slučaju pojave haosa rezultujući spektri snage pokazuju karakteristično ponašanje u oblasti niskih frekvencija, sa linearnim porastom bazne linije pri približavanju nuli (Slika 4.15.(b), (d) i (e)).

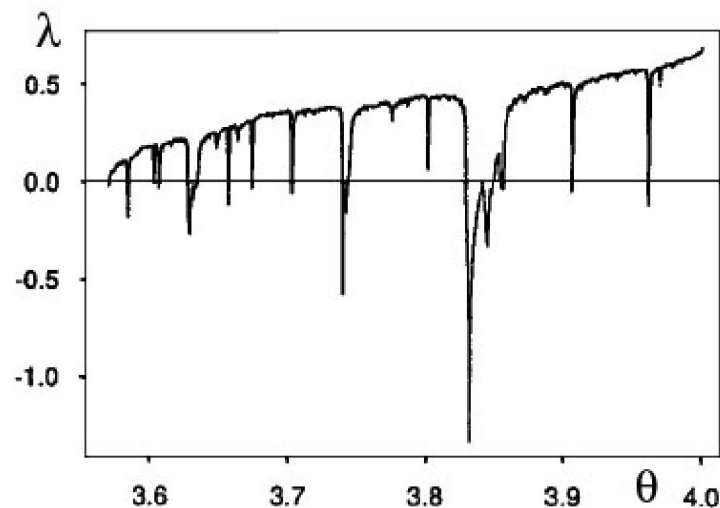
Određivanje Ljapunovljevih eksponenata je nezamenljiva metoda za direktnu karakterizaciju nelinearne dinamike. Ljapunovljevi eksponenti pokazuju koliko brzo se udaljavaju ili približavaju trajektorije u faznom prostoru dinamičkog sistema, u neposrednoj blizini atraktora. Pozitivne vrednosti ovih eksponenata ukazuju na udaljavanje i haotičnu dinamiku, a negativne vrednosti na približavanje i periodičnu dinamiku.





**Slika 4.15.** Numeričke simulacije radene na modelu BL reakcije koji se sastoji od osam reakcija (Glava 9) (a) i (b), njihovi fazni dijagrami, (c) i (d) i spektri snage (e) i (f), za dve vrednosti specifične brzine protoka kao kontrolnog parametra: (a), (c) i (e)  $j_0 = 4,80 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , i (b), (d) i (f)  $j_0 = 5,08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Konstante brzina su date u tabeli 9.3. Na slikama (a), (c) i (e) je prikazan slučaj jednostavne periodike, a na slikama (b), (d) i (f) slučaj determinističkog haosa.

Svaki dinamički sistem se odlikuje skupom od nekoliko Ljapunovljevih eksponenata, zavisno od dimenzionalnosti atraktora, ali dovoljno je da samo jedan od njih, onaj najveći, bude pozitivan da bi sistem u celini pokazivao haotičnu dinamiku. U parametarskom prostoru haotičnih dinamičkih sistema se javljaju bifurkacije pri vrednostima kontrolnog parametra, pri kojima najveći Ljapunovljev eksponent menja znak.[20]

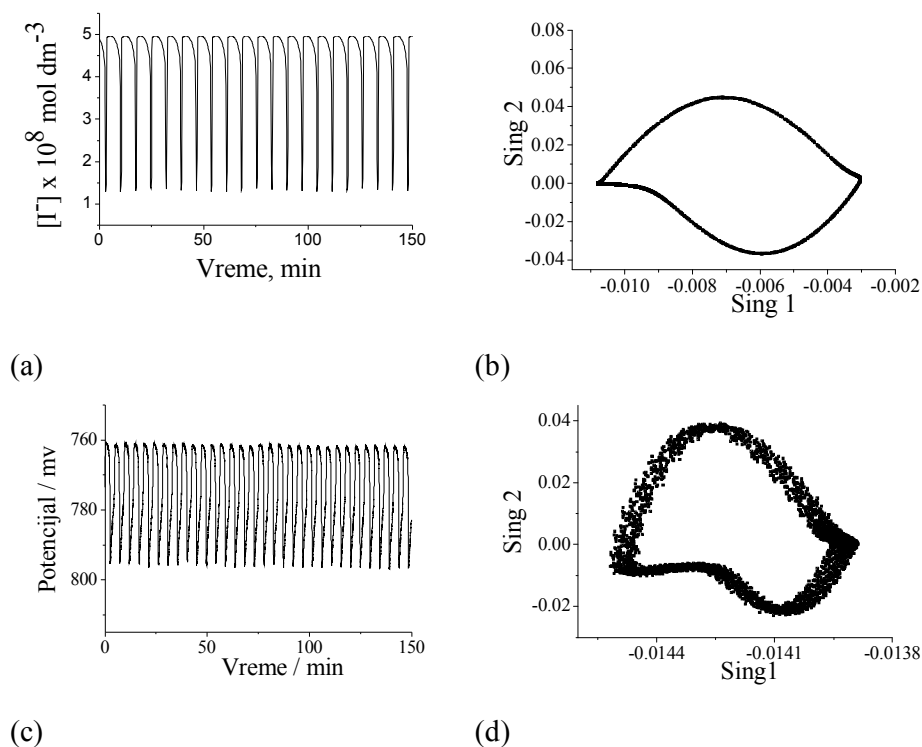


**Slika 4.16.** Ljapunovljevi eksponenti  $\lambda$  modela na osnovu mkg se može simulirati haotična dinamika u funkciji parametra  $\theta$  koji određuje dinamiku sistema. Uočljivi su periodični prozori vrednosti kontrolnog parametra  $\theta$  pri kojima je Ljapunovljev eksponent  $\lambda$  negativan. Bifurkacije se javljaju pri vrednostima kontrolnog parametra pri kojima je Ljapunovljev eksponent  $\lambda$  jednak nuli.

Za numeričko određivanje najvećeg Ljapunovljevog eksponenta, najčešće se koristi algoritam razvijen u radovima Wolfa i saradnika.[21]

Atraktori haotičnih dinamičkih sistema su oblasti faznog prostora, izuzetno složene geometrije. Kažemo da su takvi objekti fraktali. Oni se odlikuju samosličnošću, što znači da njihovi delovi na neki način liče na celinu. Osobina samosličnosti je uzrok eksponencijalnog skaliranja koje opisuje raspodelu samog čudnog atraktora u faznom prostoru, a takođe i raspodelu posećenosti njegovih delova pri evoluciji dinamičkog sistema u vremenu. Vrednosti eksponenata u takvim zakonima skaliranja stoje u analogiji sa dimenzionalnošću objekta i prostora u kome se on nalazi. Svi fraktalni objekti, pa i čudni atraktori, se karakterišu razlomljenim vrednostima eksponenata

skaliranja koji se zato nazivaju fraktalnim dimenzijama. Različiti delovi atraktora ponekad se odlikuju različitim fraktalnim dimenzijama a takve objekte zovemo multifraktali. Multifraktalna analiza daje informaciju o raspodeli fraktalnih dimenzija po atraktoru dinamičkog sistema. Atraktori periodične dinamike predstavljaju objekte celobrojne dimenzije, tako da se bifurkacije u multifraktalnoj analizi ispoljavaju kao vrednosti kontrolnog parametra pri kojima se atraktor sažima u objekat celobrojne dimenzije, a time se i multifraktalni spektar – spektar fraktalnih dimenzija – sažima u jednu celobrojnu vrednost.



**Slika 4.17.** Vremenska dinamika (a) i (c) i rekonstruisani atraktori (b) i (d) iz vremenskih serija dobijenih numeričkom simulacijom (a) i (b) i eksperimentalnim merenjima (c) i (d) potencijala elektrode u BL reakcionom sistemu. Numerička simulacija je rađena na modelu BL reakcije koji se sastoji od osam reakcija (Glava 9), za vrednost specifične brzine protoka  $j_0 = 2,50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Eksperimentalni podaci su izmereni pri vrednosti specifične brzine protoka  $j_0 = 6,42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Numeričke simulacije daju kompletnu sliku dinamike u višekomponentnim sistemima, bez obzira na broj dimenzija faznog prostora. U

eksperimentalnim sistemima obično je moguće meriti vremensku evoluciju samo jedne od komponenti, a u retkim slučajevima dve ili tri. Deo informacija o dinamici sistema tako ostaje skriven od eksperimentatora, ali sve te informacije su ipak sadržane i u vremenskoj seriji merenja samo jedne promenljive. Atraktori se mogu rekonstruisati iz vremenske serije jedne promenljive metodom Takensa [22] za različite vrednosti vremena kašnjenja. Ovaj postupak je veoma jednostavan za primenu i zato se i danas često koristi i pored nekih tehničkih nedostataka i pojave novijih algoritama izrazito boljih performansi.[23] Uzmimo da je nekom metodom registrovan niz merenja promenljive  $x_i$  u jednakim vremenskim intervalima  $\Delta t$ , tako da važi  $x_i(t_i) = x_i(t_0 + i \Delta t)$ . Neophodno je na početku izabrati pogodnu vrednost vremena kašnjenja  $\tau = n \Delta t$ , (gde je  $n$  neki izabrani ceo broj) koja će se koristiti kao parametar rekonstrukcije atraktora. Dvodimenziona rekonstrukcija atraktora se postiže crtanjem grafika  $x_i(t_i) = f(x_i(t_i - \tau))$ . Ukoliko je vreme kašnjenja  $\tau$  povoljno izabrano, ovako rekonstruisani atraktor verno odražava izgled i topološke karakteristike dvodimenzionalne projekcije stvarnog višedimenzionog atraktora. Karakteristike pravilno rekonstruisanog atraktora ne zavise od metode rekonstrukcije. Na slici 4.17 je ilustrovana primena postupka rekonstrukcije po algoritmu Broomhead-King, koji se zasniva na singularnoj dekompoziciji matrica. Nezavisne promenljive dinamičkog sistema se ovim postupkom rekonstruišu u formi singularnih vektora, tako da je rekonstruisani atraktor prikazan u ravni prva dva singularna vektora (Slika 4.17.(b) i (d)), kojima odgovaraju najveće singularne vrednosti. Na slici 4.17.(d) vidljivo je rasipanje tačaka oko linije graničnog kruga. Ova pojava nastaje zbog rasipanja merenih vrednosti usled prisustva eksperimentalne greške i prirodnog šuma u merenom signalu [24].

## Literatura

1. Andronov, A. A, Vitt, A. A, Khaikin, S.E, *Theory of Oscillations*, Pergamon, New York, 1966.
2. Gray, P, Scott, S. K, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
3. Nicolis, G, Prigogine, I, *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*, J.Wiley, New-York, 1977.
4. Nicolis, G, Prigogine, I, *Exploring Complexity*, Freeman, New York, 1989.
5. Drazin, P. G, *Nonlinear Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
6. Epstein, I. R, Pojman, J. A, *An Intraduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillation, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford Univresity Pres, Oxford, 1998.

7. Nicolis, G, *Introductions to Nonlinear Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
8. Scott, S. K, *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics*, Oxford University Press, 2004.
9. Scott, S. K, *Chemical Chaos*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
10. Boyce, W. E, Di Prima, R. C, *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*, Wiley, New York, 1977.
11. Scott, A (ed.), *Encyclopedia of Nonlinear Science*. New York: Routledge Taylor & Francis Group, 2005, 421-424.
12. Maselko, J. J, Determination of Bifurcation in Chemical Systems. An Experimental Method, *J. Chem. Phys.* 67 (1982) 17-26.
13. Hopf, E, Abzweigung einer periodischen Lösung von einer stationären Lösung eines Differentialsystems *Ber. Math. Phys. K. Sachs. Acad. Wiss. Leipzig*, 94, 1942, 1-22.
14. Hasso, B. D, Kazarinoff, N. C, Wan Y. H, *Theory and Application of Hopf Bifurcation*, University Press, Cambridge New York 1981.
15. Noszticzius, Z, Wittman, M, Stirling, P, Bifurcation from Excitability to Limit Cycle Oscillations at the End of the Induction Period in the Classical Belousov-Zhabotinsky Reaction, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1922.
16. Noszticzius, Z, Stirling, P, Wittman, M, Measurement of Bromine Removal Rate in the Oscillatory BZ Reaction of Oxalic Acid. Transition from Limit Cycle Oscillations to Excitability via Saddle-Node Infinite Period Bifurcation, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4914-4942.
17. Mallet-Paret, J, Yorke J. A, *J. Diff. Equations*, 43 (1982) 419.
18. Hunt, K. L. C, Hunt, P. M, Ross, J, *Nonlinear Dynamics and Thermodynamics of Chemical Reactions Far From Equilibrium*, Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 41: 409-439
19. Guckenheimer, J, Holmes, P, *Nonlinear Oscillations*, Springer, New York 1983.
20. Hilborn, R. C, *Chaos and Nonlinear Dynamics* (2nd edition), Oxford University Press, 2000.
21. Wolf, A, Swift, J. B, Swinney, H. L, Vastano J.A, *Physica D* 16 (1985) 285.
22. Takens, F, in *Dynamical systems of turbulence*, vol. 898 of *Lecture notes in mathematics*, in Rand, D. A, Young, L. S (Eds.), Springer, Berlin, 1981, 361.
23. Broomhead D. S, King, G. P, *Physica 20D* (1986) 217.
24. Ivanović, A. Z, Čupić, Ž. D, Janković, M. M, Kolar-Anić, Lj. Z, Anić, S. R, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5848.