

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Itana Nuša M. Bubanja

**INTERMITENTNA HAOTIČNA STANJA U
OKSIHALOGENIDNIM OSCILATORNIM
REAKCIJAMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Itana Nuša M. Bujanja

**INTERMITTENT CHAOTIC STATES IN
OXI-HALIDE OSCILLATORY REACTIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentori:

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

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

Članovi komisije:

Dr Nikola Vukelić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

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

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija pod nazivom: "Intermitentna haotična stanja u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama" urađena je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (OI 172015) "Dinamika nelinearnih fizičko-hemijskih i biohemijskih sistema sa modeliranjem i predviđanjem njihovih ponašanja pod neravnotežnim uslovima", čiji je rukovodilac prof. dr Ljiljana Kolar-Anić.

Zahvaljujem se prof. dr Kolar-Anić Ljiljani što mi je pružila priliku da postanem deo istraživačkog tima kojim ona rukovodi i koja me je uvela u naučni svet dinamike nelinearnih procesa.

Želim da izrazim zahvalnost svima koji su doprineli realizaciji ove disertacije, a posebno:

- mentorima prof. dr Stanisavljev Dragomiru i dr Čupić Željku čiji su saveti i sugestije doprineli kvalitetu teze,*
- prof. dr Vukelić Nikoli na kritičkoj analizi teze,*
- dr Ivanović-Šašić Ani na savetima i pomoći prilikom tumačenja i obrade rezultata dobijenih primenom numeričkih metoda,*
- prof. dr Anić Slobodanu na savetima i podršci,*
- svim kolegama iz laboratorija 373 i 375 Fakulteta za fizičku hemiju na lepoj saradnji, i*
- mojim najdražim na bezgraničnoj podršci i razumevanju.*

Itana Nuša Bujanja

Mojim roditeljima

Intermitentna haotična stanja u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama

Rezime

Oscilatorna dinamička stanja su veoma česta u prirodnim procesima i stoga važna za postojanje živog sveta. Složeni prirodni sistemi poseduju veliki broj vrsta koje međusobno interaguju na različite načine i kao takvi su veoma komplikovani, ili gotovo nemogući, za detaljna eksperimentalna istraživanja, pa je potrebno da se osnovni fenomeni ispituju u jednostavnijim hemijskim oscilatorima. U ove jednostavnije hemijske oscilatore spadaju oksihalogenidni oscilatori, od kojih su najpoznatiji *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* predmet ove teze.

U uzanom delu oscilatorne oblasti mogu se zapaziti i aperiodična dinamička stanja odnosno haos. Poseban oblik haosa predstavljaju intermitentne oscilacije odnosno intermitentan haos. Intermitentan haos je ono haotično stanje gde se dva kvalitativno različita dinamička stanja naizmenicno i haotično smenjuju, pri konstantnim vrednostima kontrolnih parametara. Kao takav uočen je u mnogim složenim nelinearnim sistemima mada su saznanja o intermitentnim stanjima u oksihalogenidnim sistemima veoma skromna. Intermitentan haos, koji je u okviru ove teze eksperimentalno generisan, predstavlja haotičnu i naizmeničnu smenu intervala oscilacija velikih amplituda i intervala oscilacija malih amplituda. Za eksperimentalno praćenje intermitentnog haosa u ovoj tezi je korišćena potenciometrijska metoda, koja se inače široko primenjuje za praćenje dinamike hemijskih oscilatora. U oba oksihalogenidna sistema, obuhvaćena tezom, intermitentne oscilacije su uočene u zatvorenom i otvorenom reaktoru, i to u uzanom intervalu kontrolnih parametara u *Bray-Liebhafsky* sistemu i u uzanom opsegu koncentracija hemijskog perturbatora u *Briggs-Rauscher* sistemu. Kako bi se omogućila kvantitativna analiza dobijenih rezultata u okviru teze su razvijene i nove metode analize eksperimentalno dobijenog intermitentnog haosa. Pored toga pojedini rezultati su analizirani i primenom numeričkih metoda, poput onih koja se često koriste u analizi haosa, i to *Poincaré*-ove mape, *Lyapunov*-ljevi eksponenti i autokorelaciona metoda.

Ključne reči: intermitentan haos, intermitentne oscilacije, *Bray-Liebhaftsky* reakcija, *Briggs-Rauscher* reakcija, *Lyapunov*-ljev eksponent

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija - Dinamika nelinearnih oscilatornih procesa

UDK broj:

Intermittent chaotic states in oxi-halide oscillatory reactions

Abstract

Oscillatory dynamic states are very common in natural processes and therefore very important for existence of the living world. Complex natural processes have numerous species that interact between one another in different manners, and so they are very complicated, or almost impossible, for detailed experimental investigations, so principal phenomena should be examined in simpler chemical oscillators. Such systems are oxi-halide oscillators. The most famous oxi-halide oscillators are Bray-Liebhafsky and Briggs-Rauscher and they are the object of study in this thesis.

In the narrow part of the oscillatory region, aperiodic dynamic states or chaos can be found. Intermittent oscillations or intermittent chaos represents a specific form of the chaotic state. Intermittent chaos is considered a chaotic state where transition between two qualitatively different dynamic states occurs randomly and wherein control parameters are constant. As such it was found in many complex nonlinear systems, however knowledge about intermittent states in oxi-halide systems are very modest. Experimentally generated intermittent chaos, within this thesis, represents dynamic state where intervals of high-amplitude oscillations chaotically alternate with intervals of low-amplitude oscillations. For experimental recording of the intermittent chaos, within this thesis, a potentiometric method was used. This method is widely used to follow the dynamics of the chemical oscillators. In this thesis, in both oxi-halide systems, intermittent oscillations were found in open and in closed reactor. Namely, intermittent oscillations were found in narrow interval of control parameters in Bray-Liebhafsky and in narrow range of concentrations of the chemical perturbator in Briggs-Rauscher reaction system. In order to allow quantitative analysis of obtained results, in this thesis new methods of the analysis of the experimentally obtained intermittent states are developed. Besides, some results were analysed by numerical methods like Poincaré maps, Lyapunov exponents and autocorrelation function since those methods are often used in the analysis of chaos.

Keywords: intermittent chaos, intermittent oscillations, Bray-Liebhafsky reaction, Briggs-Rauscher reaction, Lyapunov exponent

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Physical Chemistry – Dynamics of the nonlinear oscillatory processes

UDC number:

Sadržaj

1. Uvod u problematiku	1
2. Cilj rada	3
3. Opšti deo	4
3.1. Oscilatorne hemijske reakcije	4
3.1.1. <i>Bray-Liebhafsky</i> reakcija	5
3.1.2. <i>Briggs-Rauscher</i> reakcija	7
3.2. Dinamička stanja oscilatornih reakcija u zatvorenom i otvorenom reaktoru	10
3.3. Važni kontrolni parametri otvorenog i zatvorenog reaktora	11
3.4. Dinamika nelinearnih reakcionih sistema - osnovni pojmovi	14
3.4.1. Vremenska evolucija sistema, oscilogram	14
3.4.2. Koncentracioni fazni prostor, trajektorija i atraktor	18
3.4.3. Bifurkacija i histerezis	20
3.5. Intermitentna haotična stanja – pojam i aktuelnost	25
4. Eksperimentalni deo	29
4.1. Potenciometrijska metoda	29
4.2. Hemikalije	31
4.3. Eksperimentalna postavka	31
4.3.1. Postavka eksperimenta u zatvorenom reaktoru	32
4.3.2. Postavka eksperimenta u otvorenom reaktoru	33
4.4. Eksperimentalna procedura	35
4.4.1. Eksperimentalna procedura A	36
4.4.2. Eksperimentalna procedura B	36
4.4.3. Eksperimentalna procedura C	39
4.4.4. Eksperimentalna procedura D	40
4.5. Kalibracija peristaltičke pumpe	41
5. Numeričke metode	45
5.1. Rekonstrukcija atraktora	46

5.2. <i>Poincaré</i> -ovi preseki i iteracione mape	49
5.3. <i>Lyapunov</i> -ljevi eksponenti	50
5.4. Autokorelaciona metoda	53
6. Rezultati i diskusija	54
6.1. Fenomen intermitentnog haosa u <i>Bray-Liebhaftsky</i> i <i>Briggs-Rauscher</i> sistemima	54
6.2. Karakteristike eksperimentalno uočenih intermitentnih haotičnih stanja	61
6.3. Metode za analizu intermitentnog haosa dobijenog u <i>Bray-Liebhaftsky</i> sistemu	68
6.4. Metode za analizu intermitentnog haosa dobijenog u <i>Briggs-Rauscher</i> sistemu	91
6.5. Analiza eksperimentalno dobijenih intermitentnih haotičnih stanja numeričkim metodama	103
6.5.1. <i>Poincaré</i> -ove mape	103
6.5.2. <i>Lyapunov</i> -ljevi eksponenti	108
6.5.3. Autokorelaciona metoda	112
7. Zaključak	115
8. Literatura	119
9. Prilog	125
9.1. <i>Briggs-Rauscher</i> sistem u zatvorenom i otvorenom reaktoru bez prisustva fenola	125
10. Biografija autora	127
11. Izjava o autorstvu	129
12. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	130
13. Izjava o krišćenju	131

1. Uvod u problematiku

Sve nauke pretežno izučavaju sisteme koji se nalaze u stanju ravnoteže ili u njenoj neposrednoj blizini. Međutim, sistem se pod dejstvom neke sile može menjati u vremenu i prostoru i tako dostići stanja koja su udaljena od ravnoteže. Jedna od naučnih disciplina koja se bavi izučavanjem sistema koji su udaljeni od ravnotežnog stanja je dinamika nelinearnih procesa. Ova mlada naučna disciplina razmatra složene dinamičke fenomene koji se uočavaju u neravnotežnim nelinearnim sistemima (hemijski, fizički, fizičkohemijski, biološki, matematički, društveni itd.).

Svi reakcioni sistemi se mogu podeliti na linearne i nelinearne sisteme.¹

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

Nelinearnim reakcionim sistemima pripadaju skoro sve hemijske reakcije, jer je brzina hemijske reakcije gotovo uvek nelinearna funkcija promenljivih vrednosti, na primer koncentracije reagujućih vrsta ili temperature. Nelinearnost sistema se ispoljava u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže, a posledica je interakcija između reagujućih vrsta. Ovakvi sistemi ispoljavaju linearnost samo u okolini ravnotežnog stanja.

Nelinearni sistemi u neravnotežnom stanju mogu ispoljiti različite fenomene i složene dinamičke oblike nemonotone evolucije poput oscilatornosti i determinističkog haosa.

Deterministički haos označava neuređeno, aperiodično kretanje određeno determinističkim dinamičkim zakonima. Jedan od specifičnih oblika determinističkog haosa predstavlja upravo stanje intermitentnog haosa. Najsveobuhvatnija definicija intermitentnog haosa je da su to ona dinamička stanja sistema koja nastaju kada se dva kvalitativno različita dinamička stanja nasumično, odnosno haotično međusobno smenjuju u toku nekog procesa ili reakcije a da se pri tome kontrolni parametri sistema održavaju konstantnim.

Nelinearni fenomeni poput oscilatornosti i determinističkog haosa veoma su česta pojava u svim prirodnim procesima. Naime, svi prirodni procesi se normalno i nalaze u oscilatornom stanju, a postojanje takvih nelinearnih fenomena je veoma važno za sve žive sisteme kao i za čovekovo postojanje. Ovakvi prirodni procesi u biološkim sistemima sastoje se od jako velikog broja vrsta koje između sebe interaguju na različite načine, pa je bazična

analiza nelinearnih fenomena u ovako složenim sistemima izuzetno komplikovana, a sa eksperimentalnog aspekta gotovo nemoguća. Stoga se principijelni fenomeni moraju proučavati u manje kompleksnim nelinearnim sistemima. Takvi, manje složeni, sistemi su i oscilatorne hemijske reakcije.

U oscilatornim hemijskim reakcijama koncentracije reaktanata kaskadno opadaju, a koncentracije produkata kaskadno rastu u vremenu, dok koncentracije intermedijernih vrsta osciluju u vremenu, odnosno naizmjenično rastu i opadaju u pravilnim razmacima.

Oscilatorne hemijske reakcije, udaljene od stanja ravnoteže, nemonotonu evoluciju (oscilatornu ili haotičnu) mogu ispoljiti samo pod određenim uslovima. Tako, ako dinamiku oscilatornog reakcionog sistema posmatramo u koncentracionom faznom prostoru, oscilatorna evolucija će biti uspostavljena u jako uzanom delu tog prostora, dok će se deterministički kaos javiti u još užem delu ali samo onog segmenta faznog prostora u kojem sistem ispoljava oscilatornost. Stoga je dobijanje oscilatornih stanja, a naročito determinističkog haosa, veoma izazovan i težak zadatak iz eksperimentalnog ugla. I pored ovih poteškoća oscilatorne hemijske reakcije, kao nelinearni reakcioni sistemi, pokazale su se kao odličan izvor za dobijanje složenih fenomena u laboratorijskim uslovima.

Poznavanje eksperimentalnih uslova, pod kojima se u oscilatornim hemijskim reakcijama mogu realizovati kako oscilatorna tako i haotična dinamička stanja, poput pomenutog intermitentnog haosa, stiču se znanja o složenosti dinamike ovih sistema, koja se potencijalno mogu primeniti i na znatno kompleksnije nelinearne sisteme.

2. Cilj rada

Cilj doktorske disertacije je eksperimentalno generisanje složenih intermitentnih haotičnih stanja i definisanje eksperimentalnih uslova pod kojima se ona mogu registrovati u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama, i to u *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* reakciji.

U cilju formiranja kompletnije slike o veoma složenoj dinamici pomenutih oscilatornih reakcija eksperimentalno je ispitano pod kojim uslovima (za koje vrednosti kontrolnih parametara sistema ili koncentracija hemijskog perturbatora) se intermitentna haotična stanja mogu dobiti u zatvorenom i otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* reakcionom sistemu.

Konkretno je ispitano za koje vrednosti kontrolnih parametara sistema (temperatura, specifična brzina protoka, početna protočna koncentracija reaktanata) je moguće generisati intermitentna haotična stanja u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu. U cilju potvrde da eksperimentalno dobijena stanja pripadaju determinističkom haosu nad pojedinim dobijenim rezultatima primenjene su numeričke metode za kvantifikaciju haosa, poput *Lyapunov*-ljevih eksponenata i *Poincaré*-ovih mapa. Takođe, deo istraživanja je usmeren ka pronalaženju još neutvrđenih korelacija veličina kojima može da se opiše složeno intermitentno dinamičko stanje dobijeno u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu. Pored navedenog, ispitano je pod kojim uslovima je moguće dobiti intermitentna haotična stanja u zatvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu.

Što se tiče *Briggs-Rauscher* reakcije pojava intermitentnih haotičnih stanja u ovom sistemu razmatrana je iz ugla hemijskih perturbacija. Ispitano je za koje vrednosti koncentracija fenola kao hemijskog perturbatora se intermitentna haotična stanja mogu uočiti u *Briggs-Rauscher* reakcionom sistemu u zatvorenom i otvorenom reaktoru. Kao i u slučaju *Bray-Liebhafsky* reakcije i u *Briggs-Rauscher* reakcionom sistemu deo istraživanja usmeren je ka pronalaženju korelacija veličina kojima bi se mogla opisati dobijena složena intermitentna haotična stanja.

3. Opšti deo

U ovom poglavlju uvedeni su i definisani termini potrebni za razumevanje problematike obuhvaćene temom doktorske disertacije.

3.1. Oscilatorne hemijske reakcije – nelinearni reakcioni sistemi

Sve do početka XX veka smatralo se da je jedini mogući način odigravanja hemijske reakcije takav da u toku hemijske reakcije koncentracija reaktanata monotonno opada dok koncentracija produkata monotonno raste, a ako se reakcija odvija preko intermedijernih vrsta čije su koncentracije na početku reakcije jednake nuli, koncentracije tih vrsta će monotonno rasti, prolaziti kroz maksimum i zatim monotonno opadati. Ovakvo razmišljanje je bilo zastupljeno sve do dvadesetih godina XX veka kada je naučnik *Bray* uočio nemonotono, tačnije kaskadno razlaganje vodonik-peroksida i kaskadno nastajanje kiseonika u prisustvu jodatnih jona u kiseloj sredini.¹ Kako se spomenuta reakcija odvijala preko intermedijernih vrsta čija se koncentracija u toku reakcije oscilatorno menjala, ova i njoj slične reakcije nazvane su oscilatorne reakcije, dok su sistemi u kojima je moguće odigravanje oscilatornih reakcija nazvani hemijski oscilatori.¹ Inače, pomenuto diskontinualno razlaganje vodonik-peroksida je prva otkrivena oscilatorna reakcija koja se spontano odigrava u celoj zapremini reakcionog rastvora. Ona je u čast naučnika koji su dali najveći doprinos u njenom ispitivanju nazvana *Bray-Liebafsky*^{2,3} reakcija.

Danas je poznat veći broj oscilatornih reakcija. One koje su razmatrane u okviru ove teze prema prirodi reagujućih vrsta pripadaju grupi oksihalogenidnih reakcija. Pored pomenute *Bray-Liebafsky* reakcije, oksihalogenidnim reakcijama pripada i *Belousov-Zhabotinsky*^{4,5} reakcija koja podrazumeva razlaganje malonske kiseline u bromatnim kiselim rastvorima u prisstvu oksido-redukcionih jonskih parova gvožđa ili cerijuma ili drugih metala.

Spajanjem *Bray-Liebhafsky* i *Belousov-Zhabotinsky* oscilatora nastaje još jedna oksihalogenidna reakcija poznatija pod nazivom *Briggs-Rausher*⁶, koja predstavlja katalizovano (najčešće jonima mangana) razlaganje malonske kiseline u kiseloj sredini u prisustvu vodonik-peroksida i jodata.⁷

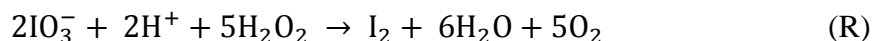
Oscilatorne oksihalogenidne reakcije koje su obuhvaćene ovom tezom su *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rausher* reakcija.

3.1.1. *Bray-Liebhafsky* reakcija

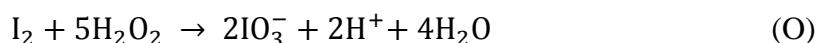
Bray-Liebhafsky^{2,3} reakcija je najstarija poznata hemijska oscilatorna reakcija. Ona podrazumeva razlaganje vodonik-peroksida na vodu i kiseonik u prisustvu jodatnih i vodoničnih jona.



Bray je 1921. godine pretpostavio da oscilatornost ove hemijske reakcije leži u činjenici da se vodonik-peroksid može ponašati kao redukciono ali i kao oksidaciono sredstvo.^{1,2} Tako u kiselom rastvoru jodata, vodonik-peroksid može redukovati jodat do joda prema reakciji (R):



a zatim nastali jod oksidovati do jodata prema reakciji (O):



Tako da će naizmenična dominacija redukcione (R) i oksidacione (O) reakcione grane upravo prouzrokovati oscilatornost *Bray-Liebhafsky* sistema.^{2,8,9} Zbirna reakcija (D) dobija se sumiranjem oksidacione i redukcione grane. Isto tako će svaka od pomenutih reakcionih grana (R) i (O) biti zbirna reakcija za niz elementarnih reakcionih koraka preko kojih se odigrava. U tim elementarnim reakcijama intermedijerne vrste će se graditi ali i trošiti. Dosadašnja brojna ispitivanja *Bray-Liebhafsky* reakcije pokazala su da se ona odvija preko

niza intermedijernih vrsta poput I_2 , I^- , HIO , HIO_2 , kao i pojedinih slobodno radikalskih vrsta.^{2,8,10,11,12,13,14}

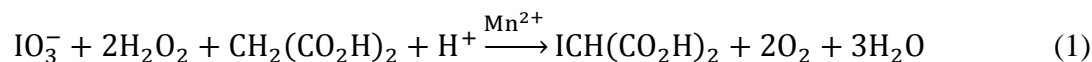
Postojanje niza elementarnih reakcionih koraka i intermedijernih vrsta koje u njima nastaju i nestaju i preko kojih se sumarna reakcija (D) odvija ukazuje na izuzetno složen mehanizam ove reakcije. Detaljan mehanizam odvijanja *Bray-Liebhafsky* reakcije i dalje nije u potpunosti razjašnjen mada postoje teorijski modeli^{8,15,16,17} koji i pored primenjenih aproksimacija dobro opisuju eksperimentalno dobijene nelinearne fenomene, odnosno složena dinamička stanja kao i vremensku evoluciju sistema pod odgovarajućim uslovima.

Zahvaljujući ovako složenom mehanizmu dinamika *Bray-Liebhafsky* reakcije je veoma bogata i pod odgovarajućim uslovima može ispoljiti različite oblike vremenske evolucije.^{1,2,18,19,20,21,22,23} Pored monotone evolucije (monotona promena koncentracije intermedijernih vrsta ali i ostalih vrsta, dakle i reaktanata i produkata) ova reakcija može ostvariti multistabilnost, oscilatornu evoluciju i deterministički kaos. Takođe su uočene i različite vrste bifurkacionih prelaza kao i fenomen histerezisa.

U ovoj doktorskoj disertaciji razmatrana su intermitentna haotična stanja koja predstavljaju specifičnu vrstu determinističkog haosa a koja se pod odgovarajućim eksperimentalnim uslovima mogu uočiti u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu.

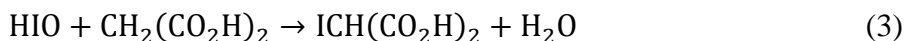
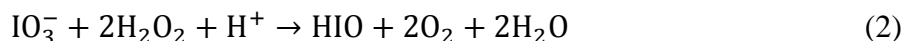
3.1.2. *Briggs-Rauscher* reakcija

*Briggs-Rauscher*⁶ reakcija predstavlja oksidaciju malonske kiseline u prisustvu vodonik-peroksida i jodata u kiseloj sredini, koja je katalizovana jonima mangana:



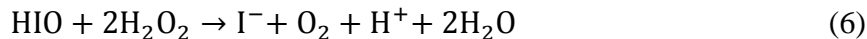
Zbog svojih vizuelno impresivnih oscilacija ova reakcija predstavlja jedan od najatraktivnijih hemijskih oscilatora i često se koristi za vizuelno predstavljanje oscilacija kao nelinearnog fenomena u hemijskim reakcionim sistemima. U zatvorenom reaktoru, pri kontinualnom mešanju, na sobnoj temperaturi i za odgovarajuće koncentracije reaktanata uz dodatak skroba kao indikatora, *Briggs-Rauscher* reakcioni rastvor će menjati boje od bezbojne do žute i od žute do plave i zatim natrag do bezbojne. Ovaj ciklus promene boja smenjivaće se sve dok svi reaktanti ne pređu u produkte, kada se reakcija završava.⁷

Danas je poznato da se *Briggs-Rauscher* oscilatorna hemijska reakcija odvija preko niza intermedijernih vrsta poput: joda, jodidnog jona, oksid-jodnih kao i pojedinih slobodno radikalskih vrsta.⁷ Kako je ova reakcija nastala kao hibridna reakcija spajanjem druga dva hemijska oscilatora (*Bray-Liebhafsky* i *Belousov-Zhabotinsky*) mehanizam prema kome se odvija još je složeniji od već pomenutog *Bray-Liebhafsky* oscilatornog sistema. Mehanizam ovog složenog hemijskog oscilatora najviše je proučavan od strane naučnika *Cooke*-a^{24,25,26} *Furrow*-a i *Noyes*-a^{27,28,29} i *De Keper*-a i *Epstein*-a⁷. Iako detaljan mehanizam *Briggs-Rauscher* reakcije i dalje nije poznat dosadašnja istraživanja mogu objasniti poreklo oscilacija intermedijernih vrsta poput I_2 i I^- . Naime, uzrok oscilacija u *Briggs-Rauscher* sistemu se može predstaviti preko dva reakciona stupnja (2, 3) preko kojih se odigrava sumarna *Briggs-Rauscher* reakcija (1):

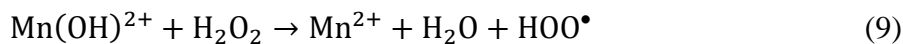
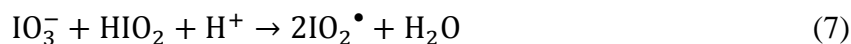


Reakcija (2) se može odigrati preko dva različita procesa od kojih je jedan radikalski, a drugi neradikalski. Koji će proces biti dominantan zavisi od koncentracije jodidnih jona u

reakcionom rastvoru. Kada je koncentracija I^- mala tada dominira radikalski proces, a kada je koncentracija I^- velika onda dominira neradikalski proces. Brzina nestajanja HIO intermedijerne vrste u reakciji (3) je manja od njegove brzine nastajanja u reakciji (2) kada dominira radikalski proces. Međutim, kada u reakciji (2) dominira neradikalski proces tada je situacija obrnuta i tada se HIO brže troši nego što nastaje.³⁰ Naime, kada je koncentracija I^- jona velika, odnosno kada je dominantan neradikalski proces, tada će reakcija (2) da se odigra preko sledećih reakcionih stupnjeva:



Pod ovim uslovima je, kako je već pomenuto, reakcija (2) sporija od reakcije (3) odnosno brzina kojom se HIO troši je veća od brzine kojom on nastaje. HIO se troši u reakcijama (3) i (6), a brzina reakcije (6) nije dovoljna da preostali deo HIO nagradi dovoljnu količinu I^- jona koji se troši u reakcijama (4) i (5) pa koncentracija I^- jona opada, te tada radikalski proces postaje dominantan.³⁰ Radikalski proces se odigrava preko sledećih reakcionih stupnjeva³⁰:



U radikalskom procesu brzina stvaranja HIO u reakciji (2) biće veća od brzine kojom se on troši u reakciji (3), pa će višak nagrađenog HIO da reaguje sa vodonik-peroksidom u reakciji (6) u kojoj nastaje I^- , a porast koncentracije I^- jona uticaće na ponovno favorizovanje neradikalskog procesa.³⁰ Stoga će upravo dominacija radikalskog i neradikalskog procesa reakcije (2) biti zaslužna za postojanje oscilacija u *Briggs-Rauscher* sistemu.

Postojanje složenog mehanizma omogućava ovoj reakciji da ispolji, pod ogovarajućim uslovima, veoma složena dinamička stanja. Pored periodičnog stanja (regularne oscilacije stalnih amplituda i frekvencija oscilovanja) u *Briggs-Rauscher* reakcionom sistemu su uočena složena kompleksna dinamička stanja, različite vrste bifurkacionih prelaza kao i histerezis.⁷

Pored toga što je *Briggs-Rauscher* reakcija interesantna sa aspekta analize složene dinamike interesovanje za ovu reakciju postalo je još veće iz ugla njene primene u analitičke svrhe. Poznato je da je ova reakcija osetljiva na mnoge organske molekule (na primer antioksidanse) koji dodatkom u *Briggs-Rauscher* sistem utiču na promenu dinamičkog stanja sistema tako što gase oscilatornu evoluciju sistema odnosno oscilacije. Pokazalo se da je koncentracija dodatog aditiva u linearnoj korelaciji sa vremenom potrebnim da se oscilacije sistema ugase. Stoga se ova reakcija često koristi u kvantitativne svrhe za merenje antioksidativne aktivnosti.^{31,32} Veliki broj antioksidanasa sadrži višestruke fenolne grupe. Kada se veće koncentracije čistog fenola dodaju u *Briggs-Rauscher* reakciju one, na sličan način kao i antioksidansi sa fenolnim grupama, gase oscilatornu evoluciju sistema. Međutim, kada se određene manje koncentracije čistog fenola dodaju u *Briggs-Rauscher* reakciju one menjaju oscilatornu dinamiku sistema, ali ne tako da gase oscilacije, već tako da sistem prelazi u novo složeno intermitentno haotično dinamičko stanje³³. Pojava intermitentnih haotičnih stanja u *Briggs-Rauscher* reakcionom sistemu u ovoj doktorskoj disertaciji je razmatrana upravo u funkciji koncentracije fenola kao hemijskog perturbatora sistema.

3.2. Dinamička stanja oscilatornih reakcija u zatvorenom i otvorenom reaktoru

Kada se oscilatorne hemijske reakcije, kao složeni nelinearni hemijski reakcioni sistemi, nađu daleko od stanja termodinamičke ravnoteže mogu ispoljiti različite oblike evolucije, odnosno mogu ostvariti veoma kompleksna dinamička stanja. Svako dinamičko stanje imaće sebi svojstvenu dinamičku strukturu odnosno svojstvenu vremensku evoluciju. Tako na primer reakcioni sistem, pod odgovarajućim uslovima, može ostvariti monotonu, periodičnu i aperiodičnu ili haotičnu evoluciju.

U zavisnosti od toga pod kojim uslovima se realizuju dinamička stanja mogu biti prolazna (tranzijentna) i ustaljena (neravnotežna stacionarna). Tranzijentna stanja se uspostavljaju u sistemu koji se menja sopstvenom dinamikom nakon kontrolisanog generisanja izabranih početnih uslova. Neravnotežna stacionarna stanja se uspostavljaju u sistemu koji je izveden iz ravnoteže i održava se u tom stanju pod dejstvom stalnog spoljašnjeg parametra.

Oscilatorne hemijske reakcije se mogu odvijati u zatvorenom (*batch reactor*)³⁴ i otvorenom reaktoru (u literaturi poznat i pod nazivima dobromešajući protočni reaktor ili CSTR reaktor od engleskog *Continuously fed well Stirred Tank Reactor*³⁴).

U zatvorenom reaktoru reakcioni sistem (u ovde razmatranom slučaju oscilatorna hemijska reakcija ili hemijski oscilator) sa okolinom razmenjuje samo energiju, dok u otvorenom reaktoru pored razmene energije sa okolinom reakcioni sistem razmenjuje i masu. Neka se jedna od oscilatornih hemijskih reakcija odvija u zatvorenom reaktoru pri čemu se temperatura sistema održava konstantnom. Pod tim uslovima reakcija će se odvijati sve dok svi reaktanti ne izreaguju u dovoljnoj meri i ne nagrađe produkte reakcije, odnosno sve dok sistem ne postigne stanje termodinamičke ravnoteže.^{1,34} Sa druge strane, u otvorenom termostatanom reaktoru reakcija može da se odvija "beskonačno dugo" ukoliko postoji stalan dotok reaktanata u sistem, ali i odvod viška reakcionog rastvora u smislu održanja konstantne zapremine reakcionog sistema.^{1,34} Stoga će u zatvorenom reaktoru sva dinamička

neravnotežna stanja biti tranzijentna, dok se u otvorenom reaktoru sistem može održavati neograničeno dugo (odnosno sve dok postoji kontinualan dotok reaktanata u sistem) u bilo kom neravnotežnom stacionarnom stanju.

3.3. Važni kontrolni parametri otvorenog i zatvorenog reaktora

Izučavanje dinamike i složenih dinamičkih stanja poput intermitentnih, dobijenih u otvorenom reaktoru ima pogodnosti u odnosu na proučavanje dinamike u zatvorenom reaktoru.

Kod zatvorenog reaktora koncentracije reaktanata se tokom vremena smanjuju (reaktanti se troše), pa su sva stanja sistema tranzijentna i sistem teži stanju termodinamičke ravnoteže. Pod tim uslovima su sve dinamičke pojave ili fenomeni u stvari prolazni procesi.

U otvorenom reaktoru reakcioni sistem ili hemijska reakcija se u željenom dinamičkom stanju može održavati sve dok se obezbeđuje dotok reaktanata u sistem kao i odvođenje viška reakcione zapremine. Uzimajući u obzir da dinamičko stanje hemijskog sistema u otvorenom reaktoru zavisi od mnoštva parametara (temperatura, protočna koncentracija reaktanata, srednje vremene koje čestice reakcionih vrsta provedu u sudu, specifična brzina protoka) jasno je da je analiza uočenih dinamičkih stanja u otvorenom reaktoru znatno kompleksnija.

Oksihalogenidni reakcioni sistemi su jako osetljivi na promene eksperimentalnih uslova, tako da i najmanja promena vrednosti jednog od kontrolnih parametara sistema može dovesti do promena dinamičkog stanja ili prelaska iz jednog u drugo dinamičko stanje, što je u nelinearnoj dinamici poznatije pod terminom bifurkacija.

Važni kontrolni parametri koji karakterišu hemijski oscilatorni sistem u zatvorenom reaktoru su:

- temperatura sistema T ,

- početna koncentracija reaktanta $(R_i)_0$ (to je ona koncentracija koju i -ti reaktant ima u reakcionom sudu u trenutku početka reakcije, $t = 0$) i
- brzina mešanja reakcionog rastvora σ .

Oksihalogenidne reakcije su jako osetljivi hemijski sistemi. Poznato je da na dinamiku ovih sistema pored navedenih kontrolnih parametara utiče svetlost kao i geometrija reakcionog suda u kojem se odigrava odgovarajuća oksihalogenidna reakcija. Zbog ovoga je važno da reakciona posuda u toku eksperimenta bude zaštićena od spoljašnjeg izvora svetlosti. To se najčešće postiže tako što se zidovi reakcionog suda oblože aluminijumskom folijom. Takođe je potrebno da se zadrži ista geometrija reakcione posude, dakle da se u svim eksperimentima koristi isti tip reakcionog suda i magnetića za mešanje kao i da položaj elektroda i termometra bude isti.

U otvorenom reaktoru reaktanti (u slučaju *Bray-Liebhafsky* sistema to su kalijum jodat KIO_3 , vodonik-peroksid H_2O_2 i sumporna kiselina H_2SO_4 , a u slučaju *Briggs-Rauscher* reakcije to je malonska kiselina MA, mangan sulfat $MnSO_4$, kalijum jodat KIO_3 , perhlorna kiselina $HClO_4$, vodonik-peroksid H_2O_2 , i fenol $PhOH$ koji u ovom slučaju ima ulogu hemijskog perturbatora) se pomoću peristaltičke pumpe konstantno dovode iz rezervoara (normalnih sudova u kojima su rastvori reaktanata) u reakcionu posudu pojedinačno, a tek u reakcionom sudu se mešaju. Polazi se od pretpostavke da je mešanje idealno kao i da izlazni protok ima isti sastav i temperaturu kao homogena smeša u rezervoaru. Zapremina tečnosti u sudu se održava konstantnom tako što se homogena smeša reaktanata i produkata kontinuirano odvodi pomoću druge pumpe.

Pored temperature sistema i brzine mešanja reakcionog rastvora, kontrolni parametri koji karakterišu otvoreni reaktor su: (1) ukupna zapreminska brzina protoka, v ; (2) početne protočne koncentracije $[R_i]_0$ reaktanata R_i ; (3) specifična brzina protoka, j_0 i (4) rezidentno vreme, t .

(1) Ukupna zapreminska brzina protoka, v

$$v = \sum_{i=1}^n v_i$$

Ukupna zapreminska brzina protoka jednaka je zbiru pojedinačnih zapreminskih brzina protoka kojima se izražavaju brzine protoka reaktanata (u ml/min). U gornjem izrazu n je broj hemijskih vrsta koje se protokom dovode u reakcionu posudu. U *Bray-Liebhafsky* reakciji $n = 3$ jer se dovode tri vodena rastvora i to kalijum-jodata, vodonik-peroksida i sumporne kiseline. U *Brigg-Rauscher* reakciji $n = 4$ jer se dovode četiri vodena rastvora preko 4 creva peristaltičke pumpe. Prvi rastvor je rastvor kalijum-jodata i perhlorne kiseline drugi je rastvor malonske kiseline i mangan sulfata, treći je rastvor vodonik-peroksida a četvrti je rastvor fenola.

(2) Početne protočne koncentracije $[R_i]_0$ reaktanata R_i

$$[R_i]_0 = \frac{v_i}{v} [R_i]^*$$

Koncentracije vrsta (izražene u $mol/dm^3 = M$) koje se održavaju konstantnim protokom zovu se početne protočne koncentracije i obeležavaju se sa $[R_i]_0$. Početne protočne koncentracije se izražavaju kao vrednosti koje bi se ostvarile u reakcionoj posudi nakon mešanja kada se u sistemu ne bi odigravale nikakve hemijske reakcije. Pod oznakom $[R_i]^*$ podrazumeva se koncentracija i -tog rastvora u normalnom sudu ili rezervoaru (u literaturi poznata pod engleskim nazivom *stock solution*³⁴) rastvora koji se dovodi u reakcionu posudu.

(3) Specifična brzina protoka, j_0

$$j_0 = \frac{v}{V}$$

Specifična brzina protoka jednaka je odnosu ukupne zapreminske brzine protoka i zapremine reakcionog rastvora koja će se održavati konstantnom. Specifična brzina protoka izražena je u min^{-1} . Ova veličina uvedena je zbog potrebe normiranja zapreminske brzine protoka u odnosu na zapreminu reakcionog rastvora. Naime, brzina protoka nije pogodna veličina za

upoređivanje rezultata dobijenih u različitim serijama eksperimenata jer zavisi od zapremine tako da nije sve jedno da li se različite zapremine reakcionih rastvora održavaju istom zapreminskom brzinom.

(4) Rezidentno vreme (vreme zadržavanja), t

$$t = \frac{V}{v} = \frac{1}{j_0}$$

Rezidentno vreme je recipročna vrednost specifične brzine protoka i odražava minimalno vreme koje je neophodno da se celokupna zapremina reakcionog rastvora u reakcionom sudu obnovi, odnosno da protekne kroz reakcioni sud.

3.4. Dinamika nelinearnih reakcionih sistema – osnovni pojmovi

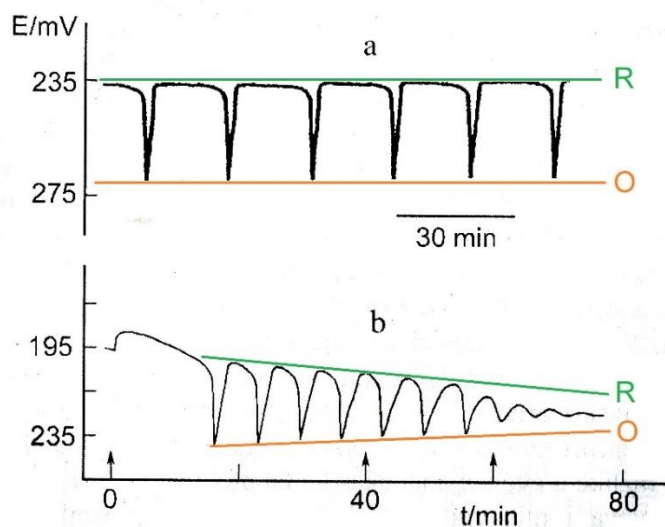
U ovom delu rada su definisani osnovni pojmovi koji se u dinamici nelinearnih procesa koriste prilikom opisivanja i analize dinamičkog stanja nekog nelinearnog sistema koji je udaljen od svog ravnotežnog stanja.

3.4.1. Vremenska evolucija sistema, oscilogram

Nelinearni reakcioni sistemi pod neravnotežnim uslovima mogu ostvariti različita dinamička stanja, koja generalno gledano mogu biti prolazna (u zatvorenom reaktoru) ili ustaljena (u otvorenom reaktoru). Svako dinamičko stanje imaće sebi svojstvenu dinamičku strukturu i karakterističnu vremensku evoluciju. Vremenska evolucija sistema prikazuje se

pomoću vremenskih serija jedne promenljive. Kada je sistem u oscilatornom dinamičkom stanju, vremenska evolucija sistema se naziva oscilogram.

Tipični oscilogrami, koji reprezentuju oscilatornu ili periodičnu evoluciju sistema, dobijeni u *Bray-Liebhafsky* oscilatornom sistemu u otvorenom (slika 1. (a)) i zatvorenom reaktoru (slika 1. (b)) predstavljeni su na slici 1. Jodidni oscilogrami sa slike 1. zabeleženi su jodid-osetljivom elektrodom, primenom potenciometrijske metode (o kojoj će biti više reči u daljem delu teksta, videti poglavlje 4.1). Ovi jodidni oscilogrami predstavljaju promenu potencijala jodid-osetljive elektrode u odnosu na primenjenu referentnu elektrodu u funkciji vremena odigravanja pomenute reakcije.



Slika 1. Jodidni oscilogrami generisani u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu u otvorenom (a) i zatvorenom (b) reaktoru. (a) $[\text{KIO}_3]_0 = 0.075 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.007 \text{ M}$, $T = 60.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $j_0 = 0.000323 \text{ min}^{-1}$ (b) $[\text{KIO}_3]_0 = 0.0733 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.0613 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.00631 \text{ M}$, $T = 62.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Viša koncentracija jodida karakteristična je za sistem u stanju kada dominira reakcija (R), a niža kada dominira reakcija (O). Slika je preuzeta iz reference¹.

Posmatramo oscilogram sa slike 1. (b) koji predstavlja promenu potencijala u funkciji vremena dobijenu u *Bray-Liebhafsky* oscilatornom sistemu u zatvorenom reaktoru. Za

navedene eksperimentalne uslove, nakon dodatka vodonik-peroksida koji označava početak reakcije, zapaža se u samom početku monoton porast potencijala koji odgovara porastu koncentracije jodida koji će nastaviti da raste sve dok se brzine reakcija (R) i (O) ne približe jedna drugoj. Potom će koncentracija jodida početi lagano da opada. Zbog laganog opadanja koncentracije jodida i usled opadanja koncentracije reaktanta vodonik-peroksida može se reći da se tada sistem nalazi u takozvanom pseudostacionarnom stanju. Kako koncentracija vodonik-peroksida, koji diktira koncentracije ostalih vrsta u sistemu, vremenom opada ovo pseudostacionarno stanje prelazi u nestabilno. U tom trenutku koncentracija jodida počinje alternativno da raste i opada, odnosno da osciluje i tada naizmenično dominiraju reakcije (R) i (O). Oscilacije se ponavljaju ali se i menjaju sve dok koncentracija vodonik-peroksida ne padne toliko da sistem izađe iz uslova neophodnih za oscilatornu evoluciju, te je dalje razlaganje vodonik-peroksida monotono.

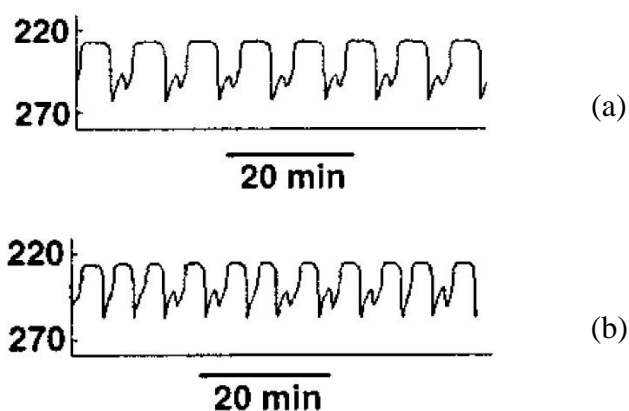
Sa druge strane, sa jodidnog oscilograma dobijenog u *Bray-Liebhafsky* oscilatornom sistemu u otvorenom reaktoru predstavljenog na slici 1. (a) uočava se da se uspostavljena oscilatorna evolucija održava željeno dugo u nepromenjenom obliku (period i amplituda oscilovanja se ne menjaju).

Potrebno je pomenuti da se za praćenje dinamike *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema pored selektivne (u pogledu detekcije jodidnih jona, I^- u vodenom rastvoru) jodid-osetljive elektrode, može primeniti i neselektivna platinska elektroda, a koja je korišćena u ovom radu.

Pored periodične evolucije složeni reakcioni sistem pod odgovarajućim uslovima može imati monotonu i aperiodičnu, odnosno haotičnu evoluciju. Samim tim sistem može ostvariti različita dinamička stanja.

Neravnotežno stacionarno stanje okarakterisano je monotonom, neoscilatornom evolucijom sistema. Naime, u tom stanju je brzina promene koncentracije posmatrane hemijske vrste (koja može biti i intermedijerna vrsta) jednaka nuli. Neravnotežna stacionarna stanja mogu biti stabilna i nestabilna, a da bi se utvrdilo o kom stanju je reč potrebno je izvršiti analizu stabilnosti, odnosno ispitati odgovor sistema na beskonačno male poremećaje koji su izazvani ili spoljašnjim ili unutrašnjim poremećajima.¹

Periodična evolucija sistema se može javiti u obliku regularnih oscilacija velikih amplituda poput onih predstavljenih na slici 1. (b) ali i u obliku oscilacija mešanih modova, odnosno MMO oscilacija (od engleskog naziva *Mixed Mode Oscillations*). MMO predstavlja regularnu periodičnu smenu oscilacija velikih i malih amplituda. Različiti modovi MMO se najčešće obeležavaju opštom oznakom N^m , gde N predstavlja broj oscilacija velikih amplituda, a m broj oscilacija malih amplituda. Tako će na primer periodična smena jedne oscilacije velike amplitude i dve oscilacije male amplitude predstavljati MMO tipa 1^2 . Oscilogram koji reprezentuje primer MMO tipa 1^1 (periodična smena jedne oscilacije velike i jedne oscilacije male amplitude) dobijenih u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu dat je na slici 2 (a).



Slika 2. Oscilogram generisan u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu u otvorenom reaktoru pri sledećim uslovima: $[KIO_3]_0 = 0.0474 M$, $[H_2SO_4]_0 = 0.0479 M$, $[H_2O_2]_0 = 0.155 M$, $j_0 = 0.000324 \text{ min}^{-1}$, (a) $T = 49.8 \text{ }^\circ\text{C}$ i (b) $T = 50.3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Slika je preuzeta iz reference¹.

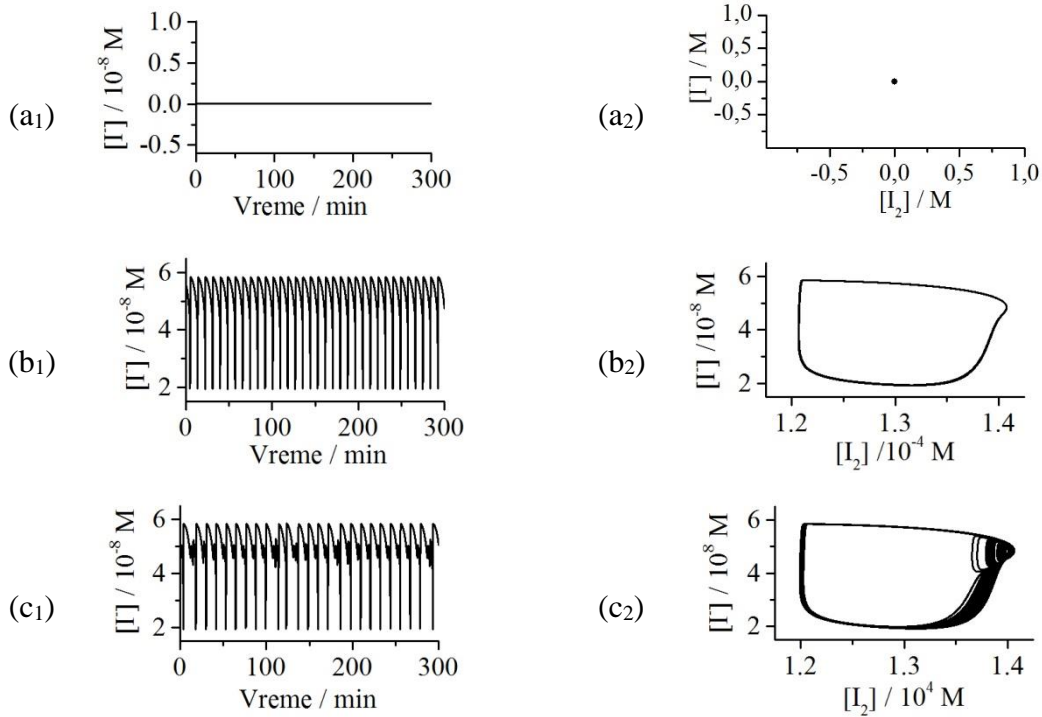
Najsloženiji oblik evolucije ima upravo haotično dinamičko stanje čija je vremenska evolucija aperiodična i nepredvidiva. Oscilogram koji reprezentuje primer haotične evolucije dat je na slici 2 (b).

3.4.2. Koncentracioni fazni prostor, trajektorija i atraktor

U prethodnom poglavlju je pokazano da se dinamika oscilatornih sistema definiše i identifikuje na bazi oscilograma. Međutim, u pojedinim slučajevima vizuelno razlikovanje periodične i aperiodične evolucije neće biti moguće da se uspostavi samo na bazi posmatranja eksperimentalno dobijenih vremenskih serija jedne promenljive. Iz tog razloga potrebno je da se složeni reakcioni sistem posmatra u prostoru koji je definisan koncentracijama reakcionih vrsta kao nezavisno promenljivim veličinama. Ovaj prostor je u literaturi poznat pod nazivom koncentracioni fazni prostor.

Teorijski gledano, celokupna dinamika nekog reakcionog sistema odvija se njegovim kretanjem kroz koncentracioni fazni prostor. Sistem se kroz fazni prostor može kretati duž različitih trajektorija. Ukoliko trajektorije polaze iz različitih tačaka faznog prostora i teže da se grupišu u jednoj tački ili ograničenom delu faznog prostora takav deo faznog prostora nazivamo atraktorom.¹

Kao što izgled vremenske serije opisuje strukturu nekog dinamičkog stanja sistema isto tako će i izgled atraktora u koncentracionom faznom prostoru definisati odgovarajuće dinamičko stanje (slika 3.). Tako će na primer stabilno neravnotežno stacionarno stanje čija je vremenska evolucija monotona (slika 3. (a₁)) u faznom prostoru biti predstavljeno tačkom (slika 3. (a₂)). Ta tačka je atraktor u koncentracionom faznom prostoru. Atraktor svih periodičnih dinamičkih stanja (slika 3. (b₁)) će biti zatvorena putanja u faznom prostoru (slika 3. (b₂)). Atraktor koji odlikuje aperiodičnu evoluciju sistema (slika 3. (c₁)), odnosno koji predstavlja haotično stanje će biti otvorena putanja u najmanje trodimenzionalnom prostoru (slika 3. (c₂)). Atraktor haotičnih dinamičkih stanja se često u literaturi sreće pod nazivom čudni atraktor^{1,35,36} (od eng. *strange attractor*).



Slika 3. Vremenske serije (a_1 , b_1 i c_1) i njihovi odgovarajući atraktori (a_2 , b_2 i c_2) *Bray-Liebhafsky* sistema dobijeni primenom numeričke simulacije. Vremenska serija stabilnog stacionarnog stanja (a_1) i njegov atraktor (a_2), vremenska serija oscilatornog stanja (b_1) odnosno regularnih oscilacija tipa 1^0 i njihov atraktor (b_2) i vremenska serija haotičnog stanja (c_1) i njegov atraktor (c_2).

3.4.3. Bifurkacija i histerezis

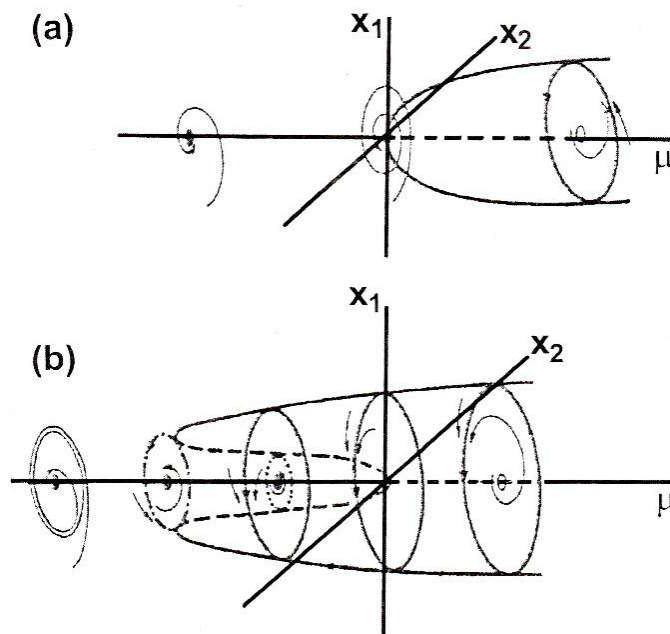
Pored atraktora važan pojam u analizi dinamike složenih reakcionih sistema je bifurkacija.

Bifurkacija predstavlja kvalitativnu promenu dinamike sistema nastale prilikom prelaska iz jednog u drugo dinamičko stanje, pod dejstvom promene vrednosti nekog kontrolnog parametra. Vrednost kontrolnog parametra u kojoj se dati prelaz dešava je bifurkaciona tačka. Bifurkacije se grafički predstavljaju preko bifurkacionog dijagrama, koji daje konciznu reprezentaciju dinamike sistema prikazujući sva dinamička stanja sistema u funkciji kontrolnog parametra.¹ Pošto je matematički aparat za sistematsko ispitivanje bifurkacionih tačaka veoma kompleksan i zahtevan zadržaćemo se samo na kvalitativnoj analizi bifurkacionih tačaka kao i načinima za njihovo prepoznavanje. Potrebno je naglasiti da se svojstva bifurkacionih tačaka ispituju u otvorenom reaktoru jer se u njemu razmatrano dinamičko stanje može održavati željeno dugo.¹ Da bi se bifurkacioni prelaz dogodio potrebno je poremetiti sistem, što se postiže promenom veličina kontrolnih parametara sistema poput: temperature, specifične brzine protoka ili početne protočne koncentracije reaktanata.

Bifurkacije se međusobno razlikuju po načinu promene amplitude i perioda oscilovanja kao i eventualnom postojanju histerezisa. Amplituda i period oscilovanja su jasni termini, međutim pojam histerezis nije uobičajena pojava prilikom ispitivanja toka hemijske reakcije.¹ Pojam histerezisa će najlakše biti objašnjen na primeru takozvane *Andronov-Hopf-ove*^{37,38} bifurkacije.

Kada u koncentracionom faznom prostoru, prilikom promene kontrolnog parametra sistema, oko stabilnog neravnotežnog stanja nastane stabilan granični krug, govori se o *Andronov-Hopf-ovoj* bifurkaciji. Prečnik stabilnog graničnog kruga odgovara amplitudi oscilacija koje su u slučaju *Andronov-Hopf-ove* bifurkacije proporcionalne kvadratnom korenu rastojanja kontrolnog parametra od njegove vrednosti u bifurkacionoj tački, pa je linearna zavisnost kvadrata amplitude u funkciji kontrolnog parametra način prepoznavanja ovog tipa bifurkacione tačke.

Stabilno neravnotežno stacionarno stanje (monotona evolucija) u bifurkacionoj tački gubi svoju stabilnost pa će i najmanje promene vrednosti kontrolnog parametra voditi sistem ka stabilnom graničnom krugu, odnosno u oscilatorno stanje. Ovaj slučaj odgovara takozvanoj superkritičnoj *Andronov-Hopf*-ovoj bifurkaciji. Bifurkacioni dijagram superkritične *Andronov-Hopf*-ove bifurkacije predstavljen je na slici 4. (a). U ovom slučaju stacionarno stanje, prelazi u oscilatorno stanje nezavisno od pravca promene kontrolnog parametra (povećanja ili smanjenja). Drugim rečima oscilacije će se pojaviti, odnosno nestajati u istoj tački. Takođe, sistem će iz stabilnog stacionarnog stanja postepeno preći u novo oscilatorno stanje.¹



Slika 4. Bifurkacioni dijagram (a) superkritične i (b) supkritične *Andronov-Hopf*-ove bifurkacije u trodimenzionalnom faznom prostoru. Ose x_1 i x_2 predstavljaju koncentracije reagujućih vrsta dok μ označava kontrolni parametar. Slika je preuzeta iz reference¹.

Kada polazno neravnotežno stacionarno stanje, sa promenom kontrolnog parametra biva okruženo sa dva granična kruga (bliži je nestabilan, a dalji stabilan) u pitanju je supkritična *Andronov-Hopf*-ova bifurkacija. Bifurkacioni dijagram supkritične *Andronov*-

Hopf-ove bifurkacije predstavljen je na slici 4. (b). U ovom slučaju u zavisnosti od pravca promene kontrolnog parametra, dakle njegovog porasta ili smanjenja, oscilacije će se pojavljivati i nestajati u različitim tačkama, pa se kaže da dinamičko stanje sistema zavisi od njegove istorije. Drugim rečima, kritična vrednost kontrolnog parametra pri kojoj nastaje promena dinamike sistema odnosno bifurkacioni prelaz, zavisi od pravca u kom se kontrolni parametar menja. Ovakav fenomen se naziva histerezis.¹ U slučaju supkritične *Andronov-Hopf*-ove bifurkacije sistem će iz stabilnog stacionarnog stanja naglo preći u oscilatorno stanje.

Pored *Andronov-Hopf*-ove bifurkacije, recimo u *Bray-Liebhafsky* sistemu, eksperimentalno i primenom numeričkih simulacija zapaženi su i drugi tipovi bifurkacionih tačaka^{37,38} poput: bifurkacije sedlasta petlja, bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom (SNIPER) bifurkacija i bifurkacija dvostruka petlja. Ilustracije radi, u tabeli 1. je predstavljeno nekoliko vrsta bifurkacionih tačaka koje su uočene *Bray-Liebhafsky* sistemu kao i njihove eksperimentalno utvrđene karakteristike na osnovu kojih se prepoznaju.

Tabela 1. Eksperimentalno zapažene karakteristike pojedinih bifurkacionih tačaka.¹

Tip bifurkacije	Karakteristike		
	Amplituda oscilovanja	Period oscilovanja	Histerezis
Superkrična <i>Andronov-Hopf</i> - ova bifurkacija	<p>Amplituda oscilovanja raste sa udaljavanjem od bifurkacione tačke.</p> <p>Amplituda oscilovanja je srazmerna kvadratnom korenu udaljenosti od bifurkacione tačke.</p> <p>Oscilacije se javljaju ili gube u okolini bifurkacione tačke približno su sinusoidalnog oblika i malih amplituda.</p> <p>Sistem iz stabilnog stacionarnog stanja "glatko" prelazi u oscilatorno stanje.</p>	<p>Sa udaljavanjem od bifurkacione tačke period oscilacija raste i srazmeran je kvadratom korenu udaljenosti od bifurkacione tačke.</p>	Ne
Supkrična <i>Andronov-Hopf</i> - ova bifurkacija	<p>Aplitude oscilovanja su u blizini bifurkacione tačke relativno velike i gotovo da se ne menjaju udaljavanjem od nje.</p> <p>Sistem iz stabilnog stacionarnog stanja naglo prelazi u oscilatorno stanje.</p>	<p>Period oscilovanja je u blizini bifurkacione tačke približno konstantan.</p>	Da

<p>Bifurkacija sedlasta petlja</p>	<p>U okolini bifurkacione tačke amplituda oscilovanja je konstantna, u granicama eksperimentalne greške. Oscilacije u okolini bifurkacione tačke su velikih amplituda. Sistem iz stabilnog stacionarnog stanja naglo prelazi u oscilatorno stanje.</p>	<p>Približavanjem bifurkacionoj tački period oscilovanja eksponencijalno raste.</p>	<p>Da</p>
<p>SNIPER bifurkacija</p>	<p>U okolini bifurkacione tačke amplituda oscilovanja je konstantna, u granicama eksperimentalne greške. Oscilacije u okolini bifurkacione tačke su velikih amplituda. Sistem iz stabilnog stacionarnog stanja naglo prelazi u oscilatorno stanje.</p>	<p>Približavanjem bifurkacionoj tački period oscilovanja eksponencijalno raste.</p>	<p>Ne</p>
<p>Bifurkacija dvostruka petlja</p>	<p>U okolini bifurkacione tačke amplituda oscilovanja nije konstantna i vidno se menja. Oscilacije u okolini bifurkacione tačke su velikih amplituda. Sistem iz stabilnog stacionarnog stanja naglo prelazi u oscilatorno stanje.</p>	<p>Period oscilovanja u blizini bifurkacione tačke je konačan.</p>	<p>Ne</p>

3.5. Intermitentna haotična stanja – pojam i aktuelnost

Intermitentna haotična stanja su u literaturi poznata i pod nazivima intermitencije, intermitentne oscilacije, intermitentan haos i intermitentni proboji.^{35,36} Intermitentna dinamička stanja predstavljaju poseban oblik determinističkog haosa. Deterministički haos je posebna forma haosa. To je ono haotično stanje koje ima sve osobine haosa. Dakle njegovo ponašanje i evolucija se ne mogu predvideti, međutim, u pogledu veličina koje ga kvalitativno mogu opisati, može uočiti neka vrsta uređenosti.

Najsveobuhvatnija definicija intermitencija je da su to ona dinamička stanja sistema koja nastaju kada se dva kvalitativno različita dinamička stanja nasumično, odnosno haotično međusobno smenjuju u toku nekog procesa ili reakcije a da se pri tome kontrolni parametri sistema (poput temperature, sastava sistema, brzine protoka itd.) održavaju konstantnim.^{35,36} U literaturi se često ova dva kvalitativno različita dinamička stanja, koja svojom naizmeničnom i haotičnom smenom čine novo intermitentno stanje, sreću pod terminima: intermitentni proboji (od engleskih naziva *intermittent bursts* ili samo *burst*) i procepi koji se javljaju između intermitentnih proboja (u literaturi poznati pod nazivima laminarna faza i *gap*).^{35,36}

Dinamička struktura intermitentnih haotičnih stanja eksperimentalno registrovanih u okviru ove teze ogleđa se u haotičnoj smeni takozvanih intervala oscilacija velikih (*burst*) i malih (*gap*) amplituda.

Intermitencije su kao fenomen prvi put uočene i definisane od strane naučnika *Pomeau*-a i *Maneville*-a na *Lorenz*³⁹-ovom modelu.^{40,41} *Lorenz*-ov model predstavlja pojednostavljen sistem diferencijalnih jednačina koje opisuju konvektivno strujanje u atmosferi.⁴² Naime, *Pomeau* i *Maneville* su numeričkim rešavanjem sistema diferencijalnih jednačina *Lorenz*-ovog modela, (jednačine L1, L2, L3) uočili da kada je parametar r , iz jednačine (L2), manji od neke kritične vrednosti $r < r_c$ promenljiva y se menja oscilatorno, sa stalnom amplitudom i periodom oscilovanja. Međutim kada parametar r ostvari vrednost neznatno veću od kritične, $r > r_c$ tada oscilatorna promena promenljive y biva prekinuta

haotičnim probojima oscilacija znatno većih amplituda, odnosno tada y promenljiva osciluje intermitentno.

$$\dot{x} = \sigma(x - z) \quad (\text{L1})$$

$$\dot{y} = -xz + rx - y \quad (\text{L2})$$

$$\dot{z} = xy - bz \quad (\text{L3})$$

Takođe naučnici *Pomeau* i *Maneville* uvode i podelu intermitentnih oscilacija na tri osnovne vrste.^{36,40,41} Do sada je, kako eksperimentalno tako i numeričkim simulacijama, uočeno više različitih vrsta intermitentnog haotičnog stanja. Tip intermitentnog stanja zavisi od načina na koji sistem prilikom promene vrednosti kontrolnog parametra menja svoje pređašnje dinamičko stanje i prelazi u novo intermitentno haotično stanje, zadržavajući deo kvalitativnih osobina pređašnjeg dinamičkog stanja. Dakle vrsta intermitentnog stanja će zavisiti od tipa bifurkacije. Intermitentne oscilacije prve vrste povezane su sa bifurkacijom sedlasti čvor, a ovakve intermitencije su u različitim sistemima uočene kako eksperimentalno tako i primenom numeričkih simulacija.^{43,44,45} Druga i treća vrsta intermitentnih stanja povezane su sa subkritičnom *Andronov-Hopf*-ovom bifurkacijom i bifurkacijom perioda udvajanja, respektivno. Takođe i za ove vrste intermitentnih oscilacija postoje eksperimentalni i teorijski dokazi.^{46,47,48,49} Intermitentna haotična stanja se mogu ostvariti i na drugačije načine^{50,51,52} od navedenih, te je verovatno konačan broj vrsta ovakvih intermitentnih haotičnih stanja i dalje nepoznat.

Ispitivanje osobina intermitentnog haosa je aktuelna problematika kako za hemijske oscilatore tako i za sve nelinearne sisteme koji su udaljeni od stanja ravnoteže. Pored pomenutog, *Lorentz*-ovog modela, intermitentna dinamika može se javiti i u drugim sistemima poput *Rayleigh-Benard*-ove konvekcije, turbulentnih procesa u hidrodinamici i plazmi kao i u prirodnim pojavama i u biološkim sistemima, poput neurona i neuronskih mreža.^{48,53,54,55,56,57,58}

Iz eksperimentalnog ugla najveći problem dobijanja intermitentnih haotičnih stanja je činjenica da se one kao specifično dinamičko stanje nalaze u jako uzanom delu

oscilatornog koncentracionog faznog prostora. Stoga bi promene vrednosti kontrolnog parametra trebale da budu što manje kako bi se, ukoliko se pod datim uslovima mogu ostvariti, one uočile. U pojedinim slučajevima je moguće da te promene vrednosti kontrolnog parametra budu toliko male da su u granici eksperimentalne greške. Stoga je eksperimentalno generisanje ovakvih haotičkih stanja za istraživača veoma izazovan posao. I pored spomenutih eksperimentalnih poteškoća postoje ispitivanja dinamičkih stanja u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama poput: *Bray-Liebhafsky*, *Belousov-Zhabotinsky* i *Briggs-Rauscher*, koja spadaju u intermitencije, ili bi se eventualno mogle svrstati u tu kategoriju.

U *Belousov-Zhabotinsky* reakcionom sistemu intermitentne oscilacije su dobijene u zatvorenom reaktoru pri promeni polazne koncentracije reaktanta odnosno malonske kiseline kao kontrolnog parametra sistema⁵⁹ kao i u otvorenom reaktoru pri promeni brzine dotoka reaktanata kao kontrolnog parametra^{60,61,62}. Intermitentne oscilacije su u *Belousov-Zhabotinsky* sistemu registrovane i u slučajevima dodatnih hemijskih perturbacija sistema fenolom u zatvorenom reaktoru⁶³ kao i u otvorenom reaktoru gde su kao hemijski perturbatori korišćeni Br^- joni, HBrO_2 i metanol⁶⁴. Pomenuti rezultati, koji svedoče o eksperimentalno dobijenim intermitentnim stanjima u *Belousov-Zhabotinsky* reakcionom sistemu u otvorenom reaktoru, dodatno su analizirani i primenom numeričkih metoda u cilju kvantitativne potvrde da uočeno dinamičko stanje zaista jeste haotično.

Za razliku od *Belousov-Zhabotinsky* reakcije, rezultati koji svedoče o intermitentnim haotičnim stanjima (ili bar nečemu što na njih liči) u *Briggs-Rauscher* i *Bray-Liebhafsky* reakcionim sistemima su veoma siromašni.

Za *Briggs-Rauscher* reakcioni sistem su postojale samo indikacije da se stanje koje prema svojoj dinamičkoj strukturi odgovara intermitentnim oscilacijama može javiti u uslovima zatvorenog reaktora pri dodatku fenola, kao hemijskog perturbatora⁶⁵. Međutim detaljnija analiza ovakvih stanja usledila je tek kasnije i u međuvremenu je publikovana³³ kao rezultat dobijen u sklopu ove teze.

U *Bray-Liebhafsky* reakciji, intermitencije su registrovane u otvorenom reaktoru izazvane fizičkim perturbacijama sistema, odnosno odvođenjem gasovite faze iznad reakcionog rastvora^{22,66} i primenom hemijskog perturbatora, odnosno polivinilpiridina⁶⁷.

Intermitentne oscilacije dobijene u *Briggs-Rauscher* i *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu do sada poznate prema podacima dostupnim u literaturi uočene su samo kao fenomen bez detaljne analize poput one koja je izvršena u slučaju *Belousov-Zhabotinsky* reakcionog sistema.

U cilju formiranja kompletnije slike o složenoj dinamici *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* oscilatornih sistema u okviru ove doktorske disertacije ispitani su eksperimentalni uslovi pri kojima je moguće generisati intermitentna dinamička stanja. Pored toga izvršena je analiza pojedinih rezultata primenom numeričkih metoda za analizu haosa i uvedene su nove metode za analizu intermitentnih haotičnih stanja koje su u međuvremenu i publikovane⁶⁸.

4. Eksperimentalni deo

U ovom radu su ispitivani eksperimentalni uslovi pod kojima oksihalogenidni oscilatorni sistemi poput *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* mogu ostvariti dinamičko stanje intermitentnog haosa.

U cilju registrovanja intermitentnih haotičnih stanja vremenska evolucija *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* reakcionog sistema praćena je pomoću potenciometrijske metode koja je opisana u poglavlju 4.1.

Eksperimentalne postavke kao i eksperimentalne procedure koje su vršene u ovu svrhu predstavljene su u poglavljima 4.3. i 4.4. Takođe, u poglavlju 4.5. su dati podaci o kalibraciji peristaltičkih pumpi koji su neophodni za sprovođenje eksperimenata u otvorenom reaktoru.

4.1. Potenciometrijska metoda

Najčešću, a ujedno i najširu, primenu za eksperimentalno praćenje dinamike oscilatornih hemijskih reakcija našla je potenciometrijska metoda. Zbog svoje jednostavnosti, pristupačnosti³⁴ i praktično odsustva struje kroz registracione elektrode ova elektrohemijska metoda je pogodna za praćenje dinamike oscilatornih reakcija.

Kod potenciometrijske metode se meri elektromotorna sila (napon otvorenog kola) galvanskog elementa. Jedna elektroda je referentna elektroda stalnog hemijskog sastava i potencijala a kao radna elektroda se bira ona čiji potencijal zavisi od koncentracije hemijske vrste koja se meri ili određuje. Izmerena vrednost elektromotorne sile predstavlja potencijal radne elektrode u odnosu na potencijal referentne elektrode.⁶⁹ Prema *Nernst*-ovoj jednačini elektrodni potencijal je funkcija aktivnosti a samim tim i molarne koncentracije oksidovane

i redukovane vrste učesnika elektrodne reakcije. Tako se elektromotorna sila može predstaviti sledećim izrazom:

$$\varepsilon = E - E_{ref} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) - E_{ref}$$

gde je E^0 standardni elektrodni potencijal, R univerzalna gasna konstanta, T temperatura, F Faraday-eva konstanta, n broj molova elektrona, a a_O i a_R aktivnosti oksidovane i redukovane vrste ($a_O = \gamma_O c_O$ i $a_R = \gamma_R c_R$), koje su preko koeficijenta aktivnosti γ u vezi sa molarnom koncentracijom oksidovane, c_O i redukovane vrste, c_R . Kao što se vidi u jednačini, da bi se potenciometrijska metoda mogla primeniti potrebno je da posmatrani reakcioni sistem sadrži vrste koje u toku reakcije menjaju svoje oksidaciono stanje.⁶⁹ Da bi se promene potencijala mogle pripisati koncentracionim promenama, takođe je neophodno da su koeficijenti aktivnosti konstante veličine. Pošto koeficijenti aktivnosti u principu zavise od koncentracije posmatrane vrste, ovaj uslov se ispunjava indirektno preko visoke jonske jačine rastvora.

U svim eksperimentima je referentna elektroda bila srebro-srebrohloridna dok je za radnu elektrodu izabrana platinska. Platinska elektroda nije selektivna, odnosno njenom primenom nije moguće utvrditi o kojim oksidacionim i redukcionim vrstama je reč. Međutim, kako platinska elektroda prati sumarno sve oksidaciono-redukcione promene sistema široko se primenjuje za eksperimentalno registrovanje i praćenje dinamike oscilatornih hemijskih reakcija.

U svim eksperimentima je kao registracioni uređaj korišćen voltmetar sa CMOS pojačivačem visokog unutrašnjeg otpora ($> 10^{12} \Omega$), strujom polarizacije od 2 fA i 16 bitnim AD konvertorom preko koga je omogućeno sakupljanje i praćenje podataka na PC računaru. Pošto pomenuti registracioni uređaj ima izuzetno veliki unutrašnji otpor, može se reći da se reakcija prati u bezstrujnom režimu (u otvorenom kolu) što i jeste odlika potenciometrijskih merenja.

4.2. Hemikalije

Hemikalije koje su korišćene za sprovođenje *Bray-Liebhafsky* oscilatorne reakcije u zatvorenom i otvorenom reaktoru su: kalijum-jodid (proizvođač Merck), vodonik-peroksid (Merck) i sumporna kiselina (Zorka Šabac). Sve korišćene hemikalije su *proanalysis* čistoće, dok su njihovi vodeni rastvori pravljeni sa dejonizovanom vodom specifičnog otpora, $18 M\Omega cm$.

Hemikalije koje su upotrebljene za eksperimentalno sprovođenje *Briggs-Rauscher* oscilatorne reakcije (u zatvorenom i otvorenom reaktoru) su *proanalysis* čistoće, i to: kalijum-jodid (proizvođača Merck), vodonik-peroksid (Merck), malonska kiselina (Merck), mangan sulfat (Fluka), perhlorna kiselina (Madel-de Haen) i fenol (Zorka Šabac). Kao i u slučaju *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema i ovde su svi vodeni rastvori pravljeni sa dejonizivanom vodom, specifičnog otpora, $18 M\Omega cm$.

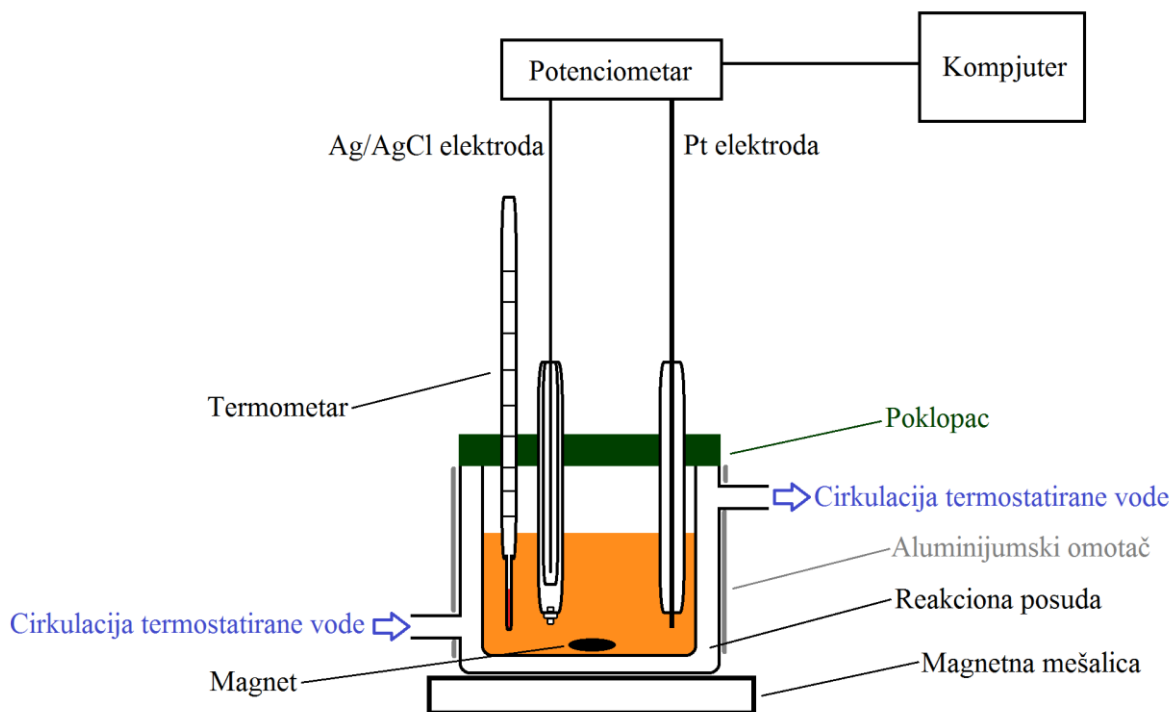
4.3. Eksperimentalna postavka

Eksperimentalno generisana intermitentna haotična stanja u *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* sistemu su u ovom radu dobijena pri odgovarajućim uslovima u otvorenom i zatvorenom reaktoru u jako uzanom opsegu vrednosti kontrolnih parametara i koncentracije hemijskog perturbatora (fenol). U ovom delu rada opisane su postavke eksperimenata koje su korišćene za njihovo sprovođenje u zatvorenom i otvorenom reaktoru.

4.3.1. Postavka eksperimenta u zatvorenom reaktoru

Zatvoren reaktor predstavlja najjednostavniju eksperimentalnu postavku³⁴ koja se koristi za praćenje dinamičkih stanja i nelinearnih fenomena u oscilatornim hemijskim reakcijama. Trenutak kada se svi rastvori dodaju u reakcioni sud (ili jednostavnije reaktor) označava trenutak početka reakcije koja se dalje odvija u pravcu formiranja produkata preko odgovarajućih intermedijernih vrsta. Kako je temperatura važan parametar koji utiče na kinetiku i dinamiku sistema, potrebno je da sistem bude termostatiran. Naime, održavanje sistema na konstantnoj temperaturi najčešće se postiže tako što se za reakcionu posudu izabere reakcioni sud sa dvostrukim zidovima između kojih teče voda koja je termostatirana pomoću cirkulacionog termostata.

Kako za *Bray-Liebafsky* tako i za *Briggs-Rauscher* reakciju korišćena je staklena reakciona posuda (Metrohm / Brinkmann titration vessel EA876-20) sa dvostrukim zidovima, i fabrički dizajniranim poklopcem koji na sebi ima specijalne otvore preko kojih se u sistem postavljaju: radna platinska (Metrohm, 6.0301.100) i referentna srebro-srebrohloridna elektroda (Metrohm, 6.0726.100) kao i termometar preko koga se kontroliše temperatura reakcionog sistema. Temperatura sistema održavana je konstantnom (sa tačnošću 0.1 °C) pomoću termostata (Julabo) koji je sa reakcionom posudom povezan preko fabričkih staklenih nastavaka. U svim eksperimentima je reakciona ćelija bila zaštićena od svetlosti pomoću aluminijumskog omotača. Za praćenje promena elektrodnog potencijala korišćen je EH4 računarski softver i beleženje rezultata vršeno je putem računara. Ravnomerno mešanje reakcionog rastvora omogućeno je primenom magnetne mešalice i magneta. Šematski prikaz eksperimentalne postavke predstavljen je na slici 5.



Slika 5. Šematski prikaz postavke eksperimenta u zatvorenom reaktoru.

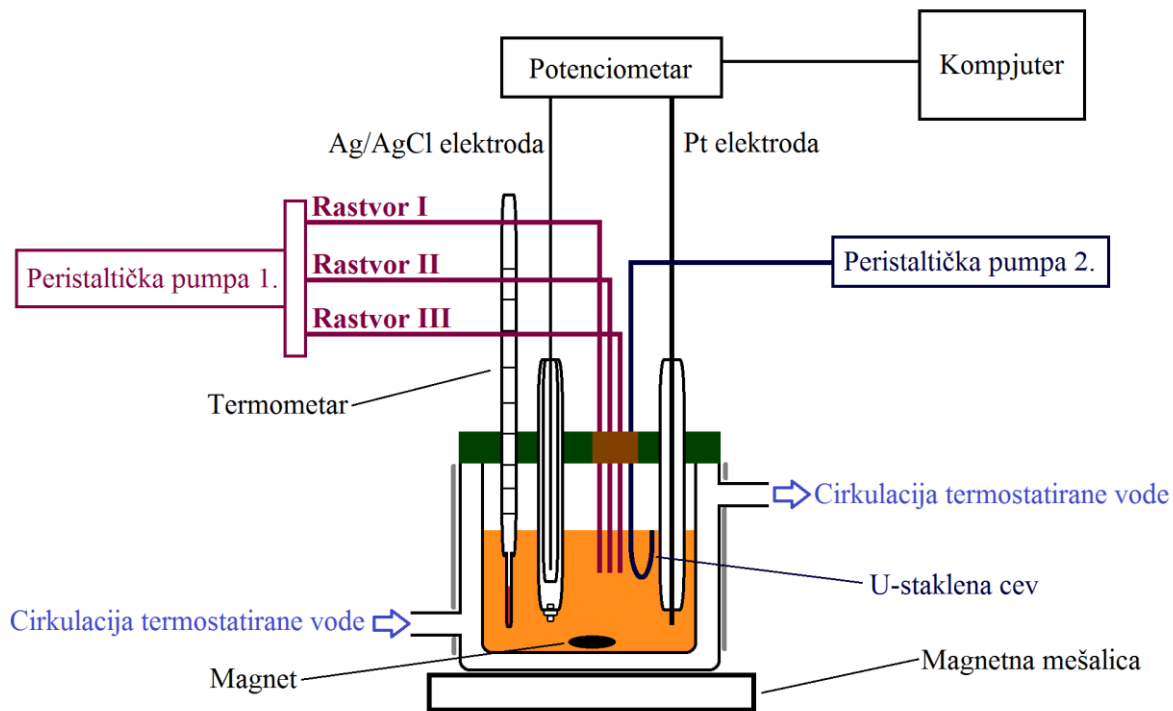
4.3.2. Postavka eksperimenta u otvorenom reaktoru

U literaturi je otvoreni reaktor poznatiji pod nazivom dobromešajući protočni ili CSTR reaktor (nastao kao skraćena od engleskog naziva *Continuously fed well Stirred Tank Reactor*).³⁴ Ovakav reaktor omogućava da se posmatrani reakcioni sistem održava željeno dugo u stanju koje je daleko od termodinamičke ravnoteže, tako što se reakcionom sistemu neprekidno uvode sveži rastvori reaktanata, a višak reakcionog rastvora izvodi iz sistema, pri čemu se zapremina reakcionog rastvora održava konstantnom. Za uvođenje rastvora reaktanata u reakcioni sistem najčešće se koriste peristaltičke (*Peristaltic pump*) i špric (*Syringe pump*) pumpe.³⁴

Za uvođenje rastvora reaktanata i za odvođenje viška reakcionog rastvora, u eksperimentima u ovoj tezi, korišćene su peristaltičke pumpe (ISMATEC, REGLO Digital, za dovod reaktanata i Ole Dish za odvod viška reakcionog rastvora).

Peristaltičke pumpe, se široko upotrebljavaju za transport fluida, kada se zahteva efikasnost i velika preciznost doziranja fluida. U suštini peristaltička pumpa je vrsta pozitivno potisne zapreminske pumpe. Da bi se reaktanti uveli u reakcionu posudu crevo se montira u kućište pumpe tako da je jedan kraj creva uronjen u normalni sud koji je ispunjen rastvorom reaktanta koji treba uvesti u reakcionu sud (u literaturi poznatiji kao *stock* rastvor), dok je drugi kraj creva postavljen u reakcionu sud. Rotor pumpe, koji se sastoji od niza valjaka grupisanih oko centralne ose, u toku rotiranja preko valjaka pritiska i komprimuje crevo, a time se iza valjka stvara podpritisak koji uvlači reakcionu rastvor u crevo dok sledeći valjak gura rastvor napred dalje kroz crevo. Pošto rastvor ne dolazi u dodir sa kućištem pumpe jedino je crevo izloženo habanju zbog čega je poželjno da se svaka serija eksperimenata radi sa novim crevima. Na isti način se pomoću peristaltičke pumpe odvodi višak reakcionog rastvora iz reakcionog suda u cilju održavanja konstantne zapremine reakcionog sistema.

Tehnički gledano, za sprovođenje *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* reakcija u otvorenom reaktoru izvršena je modifikacija zatvorenog reaktora. Za postavku eksperimenta u otvorenom reaktoru korišćeni su: isti tip reakcione posude, isti elektrodni sistem, magnetna mešalica, termostat i termometar kao u slučaju zatvorenog reaktora. Jedino je bilo potrebno omogućiti protok reagujućih vrsta kroz sistem, što je postignuto dodatkom specijalno dizajniranog nastavka kroz koji su prolazila teflonska creva i staklena U-cev (slika 6.). Teflonska creva su povezana sa peristaltičkom pumpom 1. preko kojih su reaktanti dovodeni u reakcionu sistem, dok je staklena U-cev povezana sa peristaltičkom pumpom 2. pomoću koje je odvođen višak reakcionog rastvora (slika 6.). U-cev je zajedno sa teflonskim crevima smeštena u poseban zatvarač čije dimenzije odgovaraju centralnom otvoru na poklopcu reakcionog suda. Na ovaj način je postignuto da teflonska creva, koja dovode reaktante, budu uvek na istoj visini u reakcionom sudu i da U-cev bude nameštena tako da održava konstantnu zapreminu reakcionog rastvora. Na slici 6. dat je šematski prikaz postavke eksperimenta u otvorenom reaktoru.



Slika 6. Šematski prikaz eksperimentalne postavke u otvorenom reaktoru

4.4. Eksperimentalna procedura

Intermitentna haotična stanja su, u tezom obuhvaćenim oksihalogenidnim sistemima, uočena za različite eksperimentalne uslove.

Eksperimentalni uslovi pod kojima su intermitentna haotična stanja dobijena u *Bray-Liebafsky* i *Briggs-Rauscher* sistemima ostvareni su preko eksperimentalnih procedura koje su detaljno opisane u tekstu koji sledi. Eksperimentalne procedure su svrstane u 4 grupe obeležene kao A, B, C i D.

4.4.1. Eksperimentalna procedura A

Potenciometrijsko praćenje dinamike *Bray-Liebhafsky* oscilatorne hemijske reakcije u zatvorenom reaktoru, u cilju nalaženja uslova pod kojima sistem može da ispolji najsloženiji oblik determinističkog haosa (intermitentno haotično stanje) vršeno je na različitim temperaturama sistema. Kontrolni parametar koji je variran u ovom segmentu istraživanja bila je temperatura.

U svakom pojedinačnom eksperimentu određena vrednost temperature održavana je konstantnom u toku celog eksperimenta. Za svaku vrednost temperature eksperimentalna procedura bila je uvek sprovedena na isti način.

U termostatiranu reakcionu posudu (slika 5. poglavlje 4.3.1.) najpre je dodato 10 ml vodenog rastvora kalijum-jodata i 10 ml vodenog rastvora sumporne kiseline (uvek istim redosledom). Nakon dodatka kalijum-jodata i sumporne kiseline uključena je magnetna mešalica (brzina mešanja na 900 rpm) a reakcioni sistem je termostatiran na određenoj temperaturi. Nakon što se temperatura ustalila na željenoj vrednosti dodato je 2.2 ml vodenog rastvora vodonik-peroksida. Dodatak vodonik-peroksida ujedno je i označio početak reakcije. Ukupna zapremina reakcionog rastvora je bila (22.2 ± 0.2) ml. Koncentracije dodatih rastvora reaktanata preračunate su tako da su početne koncentracije reaktanata u reaktoru u trenutku početka reakcije bile sledeće: $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001)$ M, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.002)$ M i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.240 \pm 0.005)$ M.

4.4.2. Eksperimentalna procedura B

U cilju pronalaženja intermitentnog haosa u *Bray-Liebhafsky* sistemu u otvorenom reaktoru izvršene su serije eksperimenata u kojima su varirani sledeći kontrolni parametri: temperatura, specifična brzina protoka, početne protočne koncentracije kalijum-jodata, vodonik-peroksida i sumporne kiseline. U svakoj eksperimentalnoj seriji samo jedan od navedenih kontrolnih parametara je variran dok su ostali održavani konstantnim. Procedura

početnog eksperimenta svake eksperimentalne serije je bila uvek sprovedena na isti način. Staklena reakciona posuda postavljena je u skladu sa šematskim prikazom datim na slici 6. (poglavlje 4.3.2.). Potom je pušten u rad termostat kako bi se ostvarila željena temperatura sistema. U eksperimentalnoj seriji gde je varirana temperatura sistema početni eksperiment održavan je na $T = (63.8 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, dok je pri promeni specifične brzine protoka, početne protočne koncentracije kalijum-jodata, vodonik-peroksida i sumporne kiseline početni eksperiment održavan na $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$. Nakon što se željena temperatura sistema ustalila uključena je peristaltička pumpa 1, koja je imala ulogu da dovodi rastvore reaktanata iz rezervoara (kalijum-jodata, sumporne kiseline i vodonik-peroksida) pri čemu je svaki rastvor imao zasebno crevo kojim se dovodi u reaktor. Najpre su rastvori reaktanata uvedeni u reakcionu posudu velikom ukupnom zapreminskom brzinom od $v = (13.9 \pm 0.1) \text{ ml}/\text{min}$. Nakon 60 s uključena je magnetna mešalica na brzinu od $\sigma = 900 \text{ rpm}$. Kada su rastvori reaktanata ispunili u reaktoru zapreminu od 44.4 ml uključena je peristaltička pumpa 2, za odvođenje viška reakcionog rastvora, a ukupna zapreminska brzina dotoka reaktanata je promenjena na vrednost $v = (0.85 \pm 0.01) \text{ ml}/\text{min}$. Ova ukupna zapreminska brzina protoka odgovara specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ (poglavlje 4.5.). Koncentracije rastvora reaktanata u rezervoaru izračunate su tako da početna protočna koncentracija reakcionih vrsta u reakcionoj posudi bude: $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$. Ukupna zapremina reakcionog rastvora je bila $(22.2 \pm 0.2) \text{ ml}$. U trenutku kada je reakcioni sistem ostvario konstantnu željenu temperaturu uključeno je snimanje EH4 rekordera koji beleži promenu potencijala sistema u funkciji vremena.

Svaki naredni eksperiment rađen je kao produžetak prethodnog promenom vrednosti jednog od navedenih kontrolnih parametara sistema.

Eksperimenti u seriji u kojoj je kontrolni parametar bila temperatura sistema, T, koja je varirana u opsegu od $(60.4 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ do $(63.8 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, rađeni su najpre pri smanjenju temperature od $(63.8 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ do $(60.4 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ pa potom pri povećanju temperature od $(60.4 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ do $(63.8 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$. Vreme potrebno da se, prilikom promene temperature, ustali njena vrednost u sistemu je bilo 5 min.

Eksperimenti u seriji u kojoj je kontrolni parametar bila specifična brzina protoka, koja je varirana u opsegu od $(0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ do $(0.126 \pm 0.005) \text{ min}^{-1}$, su rađeni najpre pri povećanju specifične brzine protoka od $(0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ do $(0.126 \pm 0.005) \text{ min}^{-1}$, pa potom pri smanjenju specifične brzine protoka od $(0.126 \pm 0.005) \text{ min}^{-1}$ do $(0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ i ponovo pri povećanju specifične brzine protoka od $(0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ do $(0.034 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$.

Eksperimenti u seriji u kojoj je kontrolni parametar bila početna protočna koncentracija kalijum-jodata, koja je varirana u opsegu od $(0.027 \pm 0.001) \text{ M}$ do $(0.047 \pm 0.002) \text{ M}$, su rađeni najpre pri povećanju početne koncentracije kalijum-jodata od $(0.035 \pm 0.001) \text{ M}$ do $(0.047 \pm 0.002) \text{ M}$, pa potom pri smanjenju početne koncentracije kalijum-jodata od $(0.047 \pm 0.002) \text{ M}$ do $(0.027 \pm 0.001) \text{ M}$ i ponovo pri povećanju početne koncentracije kalijum-jodata od $(0.027 \pm 0.001) \text{ M}$ do $(0.034 \pm 0.001) \text{ M}$. Između svakog eksperimenta napravljena je pauza od 30 sekundi jer je to vreme bilo potrebno da se normalni sud iz koga se crevom peristaltičke pumpe 1. dovodio rastvor kalijum-jodata u reakcionu posudu zameni sa drugim normalnim sudom u kome je promenjena koncentracija kalijum-jodata (veća ili manja od prethodne u zavisnosti od pravca promene parametra). Takođe, pravljena je pauza u snimanju između svaka dva eksperimenta u dužini trajanja od jednog retencionog vremena.

Eksperimenti u seriji u kojoj je kontrolni parametar bila početna protočna koncentracija vodonik-peroksida, koja je varirana u opsegu od $(0.22 \pm 0.01) \text{ M}$ do $(0.35 \pm 0.01) \text{ M}$, su rađeni najpre pri smanjenju početne koncentracije vodonik-peroksida od $(0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ do $(0.22 \pm 0.01) \text{ M}$, pa potom pri povećanju početne koncentracije vodonik-peroksida od $(0.22 \pm 0.01) \text{ M}$ do $(0.35 \pm 0.01) \text{ M}$ i ponovo pri smanjenju početne koncentracije vodonik-peroksida od $(0.35 \pm 0.01) \text{ M}$ do $(0.25 \pm 0.01) \text{ M}$. Između svakog eksperimenta napravljena je pauza od 30 sekundi kako bi se normalni sud iz koga se crevom peristaltičke pumpe 1. dovodio rastvor vodonik-peroksida u reakcionu posudu zameni sa drugim normalnim sudom u kojem je novi rastvor vodonik-peroksida promenjene koncentracije (veće ili manje od prethodne u zavisnosti od pravca promene parametra).

Takođe, pravljen je pauza u snimanju između svaka dva eksperimenta u dužini trajanja od jednog retencionog vremena.

Eksperimenti u seriji u kojoj je kontrolni parametar bila početna protočna koncentracija sumporne kiseline, koja je varirana u opsegu od (0.075 ± 0.003) M do (0.082 ± 0.003) M, su rađeni najpre pri povećanju početne koncentracije sumporne kiseline od (0.077 ± 0.003) M do (0.082 ± 0.003) M, pa potom pri smanjenju početne koncentracije sumporne kiseline od (0.082 ± 0.003) M do (0.075 ± 0.003) M i ponovo pri povećanju početne koncentracije sumporne kiseline od (0.075 ± 0.003) M do (0.076 ± 0.003) M. Između svakog eksperimenta napravljena je pauza od 30 sekundi. Za to vreme je normalni sud iz koga se crevom peristaltičke pumpe 1. dovodio rastvor sumporne kiseline u reakcionu posudu zamenjen sa drugim normalnim sudom u kome je rastvor sumporne kiseline druge koncentracije (veće ili manje od prethodne u zavisnosti od pravca promene parametra). Takođe, pravljen je pauza u snimanju između svaka dva eksperimenta u dužini trajanja od jednog retencionog vremena.

4.4.3. Eksperimentalna procedura C

U cilju pronalaženja intermitentnih haotičnih stanja u *Briggs-Rauscher* sistemu u zatvorenom reaktoru u prisustvu fenola kao hemijskog perturbatora sistema vršena je sledeća eksperimentalna procedura.

Početna koncentracija fenola varirana je u intervalu od $[\text{PhOH}]_0 = (14.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ do $[\text{PhOH}]_0 = (40 \pm 1) \mu\text{M}$. Za svaku vrednost početne koncentracije fenola vršena je ista eksperimentalna procedura, koja se sastojala u sledećem. U termostatirani reakcioni sud (slika 5. poglavlje 4.3.1.) dodati se reaktanti sledećim redosledom: $50 \mu\text{l}$ rastvora fenola, 10 ml rastvora malonske kiseline i mangan-sulfata, 30 ml vodenog rastvora kalijum jodata i perhlorne kiseline. Nakon što se temperatura sistema ustalila na $T = (25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$

uključena se magnetna mešalica na $\sigma = 900 \text{ rpm}$. Potom je dodato 20 ml vodenog rastvora vodonik-peroksida koji je ujedno označio početak reakcije. Ukupna zapremina reakcionog rastvora je $V = (60.0 \pm 0.4) \text{ ml}$. Koncentracije dodatih rastvora su preračunate tako da početne koncentracije reaktanata u trenutku početka reakcije budu: $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.20 \pm 0.04) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0001) \text{ M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = (0.100 \pm 0.005) \text{ M}$ i $[\text{MA}]_0 = (0.0160 \pm 0.0004) \text{ M}$.

4.4.4. Eksperimentalna procedura D

U cilju pronalaženja intermitentnih haotičnih stanja u *Briggs-Rauscher* sistemu u otvorenom reaktoru u prisustvu fenola kao hemijskog perturbatora sistema, vršena je sledeća eksperimentalna procedura.

U *Briggs-Rauscher* eksperimentima u zatvorenom reaktoru početna koncentracija fenola varirana je u intervalu od $[\text{PhOH}]_0 = (52 \pm 3) \mu\text{M}$ do $[\text{PhOH}]_0 = (83 \pm 5) \mu\text{M}$. Za svaku vrednost početne koncentracije fenola vršena je ista eksperimentalna procedura, koja se sastojala u sledećem. Staklena reakciona posuda postavljena je u skladu sa šematskim prikazom datim na slici 6. (poglavlje 4.3.2.). Potom je pušten u rad termostat kako bi se ostvarila temperatura sistema od $T = (25.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$. Reaktanti su kontinualno dovodeni u reakcionu posudu pomoću četiri dovodna creva peristaltičke pumpe 1. Prvo crevo je dovodilo vodeni rastvor kalijum-jodata i perhlorne kiseline, a drugo crevo rastvor malonske kiseline i mangansulfata. Trećim crevom dovoden je rastvor vodonik-peroksida. Četvrtim crevom dovođena je dejonizovana voda. Sve koncentracije rastvora reaktanata u rezervoaru preračunate su tako da početne protočne koncentracije reaktanata u reaktoru budu: $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.002) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.2 \pm 0.1) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0002) \text{ M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = (0.10 \pm 0.01) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.016 \pm 0.001) \text{ M}$. Svi reaktanti su najpre uvedeni preko peristaltičke pumpe 1, velikom ukupnom zapreminskom brzinom protoka od $v = (18.5 \pm 0.1) \text{ ml/min}$. Nakon 60 s uključena je magnetna mešalica na $\sigma =$

900 rpm. Kada se ispunila zapremina od 44.4 ml, uključena je peristaltička pumpa 2. kojom je preko U-cevi odvođen višak reakcione smeše, a ukupna zapreminska brzina dotoka reaktanata je promenjena na vrednost $v = (0.70 \pm 0.02) \text{ ml/min}$. Ova ukupna zapreminska brzina protoka reaktanata odgovarala je specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.032 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$. Zapremina sistema održavana je konstantnom na $V = (22.2 \pm 0.02) \text{ ml}$. Nakon 20 minuta normalni sud sa dejonizovanom vodom zamenjen je rastvorom fenola.

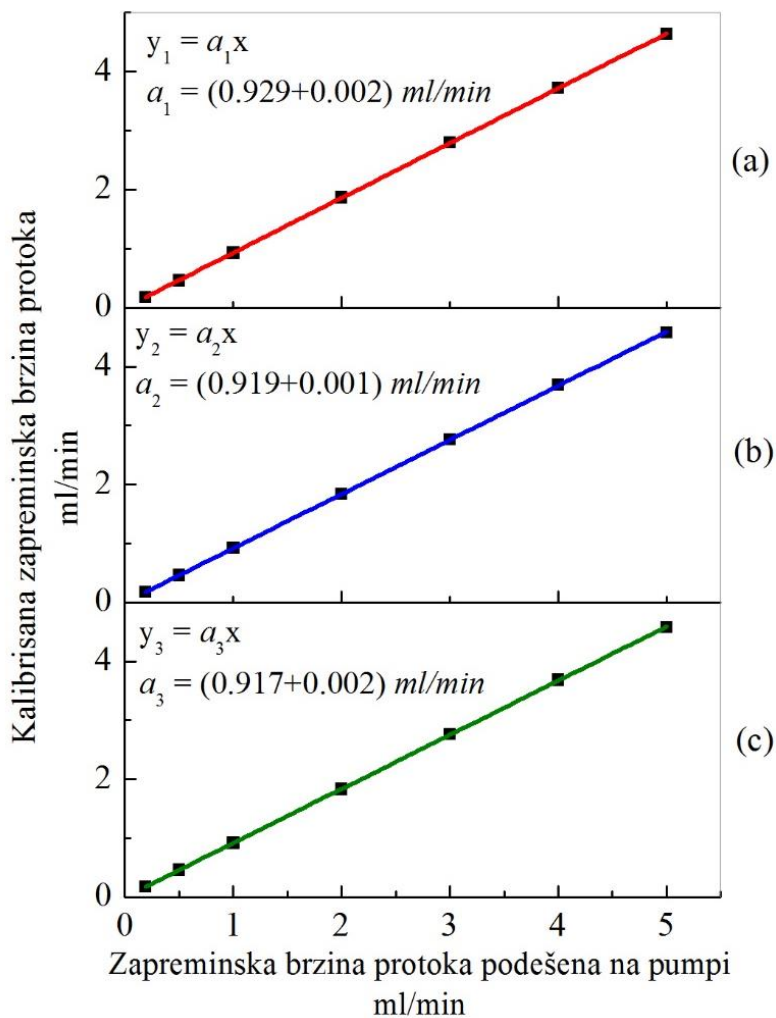
4.5. Kalibracija peristaltičke pumpe

Za sprovođenje eksperimenata u *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* sistemu u otvorenom reaktoru za kontinualno dovođenje reaktanata u reakcionu posudu korišćena je peristaltička pumpa (ISMATEC, REGLO Digital, 4-channel).

Da bi se utvrdile vrednosti kontrolnih parametara koji karakterišu protočni reaktor (poglavlje 3.3.) pre početka rada, izvršena je kalibracija peristaltičke pumpe koja se koristi za dovod reaktanata u reakcionu posudu.

Kalibracija peristaltičke pumpe se izvršena je gravimetrijski. Najpre je izmerena masa praznog vegeglasa, a potom masa vegeglasa sa dejonizovanom vodom koja za određeno vreme, pri na pumpi podešenoj zapreminskoj brzini protoka istekne iz jednog creva peristaltičke pumpe kojim će se dovoditi jedan od reakcionih rastvora. Iz razlike masa vegeglasa sa dejonizovanom vodom i praznog vegeglasa dobijena je masa vode koja je pri podešenoj zapreminskoj brzini protoka pumpe istekla iz creva peristaltičke pumpe. Kako je u tabelarnim podacima poznata gustina vode na različitim temperaturama, iz $\rho = \frac{m}{V}$ lako je izračunata zapremina vode koju zauzima njena prethodno izmerena masa. Ta zapremina u jedinici vremena predstavlja kalibrisani zapreminski protok jednog creva. Postupak je ponovljen za različite zapreminske brzine protoka pumpe i za sva creva koja su korišćena za dovod reaktanata u sistem.

Primer kalibracionih krivih dobijenih za creva peristaltičke pumpe koja su korišćena za sprovođenje eksperimenata prema eksperimentalnoj proceduri B, u kojoj je varirana temperatura sistema, predstavljen je na slici 7.



Slika 7. Tipičan izgled kalibracionih krivih dobijenih gravimetrijski. Kalibracione krive dobijene za creva kojima su dovođeni rastvori reaktanata (a) KIO₃, (b) H₂O₂ i (c) H₂SO₄.

Nakon izvršene kalibracije peristaltičke pumpe iz dobijenih kalibracionih krivih određene su vrednosti parametara sistema. U poglavlju 3.3. ovog rada pomenuto je da je specifična brzina protoka važna odlika otvorenog reaktora, v , a da bi se ona odredila potrebno

je najpre izračunati kalibrisanu ukupnu zapreminsku brzinu protoka, v kao i kalibrisane zapreminske brzine protoka svakog pojedinog creva.

Iz podataka sa kalibracionih krivih, datih na slici 7. izračunate su vrednosti potrebnih kontrolnih parametara sistema.

Pri podešenoj zapreminskoj brzini protoka na pumpi od $x = 0.306 \text{ ml/min}$ kalibrisane zapreminske brzine protoka kojima se dovodi svaki reaktant su:

$$y_1 = v_{KIO_3} = (0.284 \pm 0.003) \text{ ml/min}$$

$$y_2 = v_{H_2O_2} = (0.281 \pm 0.003) \text{ ml/min}$$

$$y_3 = v_{H_2SO_4} = (0.281 \pm 0.003) \text{ ml/min}$$

A ukupna kalibrisana zapreminska brzina se predstavlja kao suma kalibrisanih zapreminskih brzina protoka svih creva koja dovode reaktante u reakcioni sud:

$$v = v_{KIO_3} + v_{H_2O_2} + v_{H_2SO_4}$$

$$v = (0.85 \pm 0.01) \text{ ml/min}$$

Apsolutne greške merenja zapreminskih brzina protoka y_1 , y_2 i y_3 preračunate su iz grešaka nagiba dobijenih kalibracionih krivih prema izrazu: $\Delta y_i = \Delta a \cdot x + a \cdot \Delta x$, ($i = 1, 2, 3$) a apsolutna greška ukupne zapreminske brzine preko: $\Delta y = \sum_{i=1}^3 \Delta y_i$.

Dalje sledi da je pri zapremini sistema od $V = (22.2 \pm 0.2) \text{ ml}$ specifična brzina protoka, j_0 u skladu sa definicijom datom u poglavlju 3.3. ovog rada jednaka:

$$j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$$

Apsolutna greška određivanja specifične brzine protoka izračunata je pomoću sledećeg izraza: $\Delta j_0 = j_0 \cdot \left(\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta V}{V} \right)$.

Početne protočne koncentracije reaktanata $[R_i]_0$ izračunate su skladu sa definicijom datom u poglavlju 3.3. ovog rada i bile su:

$$[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$$

Njihove apsolutne greške su izračunate preko: $\Delta[\text{R}_i]_0 = [\text{R}_i]_0 \cdot \left(\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta[\text{R}_i]^*}{[\text{R}_i]^*} \right)$.

5. Numeričke metode

Direktno vizuelno razlikovanje haotičnih i regularnih oscilacija moguće je samo u retkim slučajevima i sa velikom dozom nepouzdanosti. Zbog toga je neophodna primena numeričkih metoda u cilju kvantitativne analize haosa. Primena ovakvih metoda često predstavlja jedini način da se pouzdano identifikuje oblik složenog dinamičkog stanja sistema.⁷⁰ Međutim, kvantifikacija haosa je netrivialni problem koji nema jedinstveno rešenje³⁵. Poznato je da je za adekvatnu karakterizaciju haotične dinamike neophodna kombinacija više metoda, ali nije definisano koje metode treba koristiti u pojedinim slučajevima i kada će neka od njih dati pouzdani relevantni rezultat.

U cilju kvantitativne analize eksperimentalno dobijenih intermitentnih haotičnih stanja primenjene su sledeće numeričke metode: *Lyapunov*-ljev eksponent, *Poincaré*-ov presek i autokorelaciona metoda.

Prisustvo haosa u sistemima može biti potvrđeno određivanjem najvećeg pozitivnog *Lyapunov*-ljevog eksponenta koji pokazuje kako se menja rastojanje dve bliske početne tačke tokom evolucije dinamičkog sistema kroz koncentracioni fazni prostor. Pored toga, značajan kvalitativni pokazatelj haosa je *Poincaré*-ov presek (skup tačaka u kojima fazna trajektorija preseca neku odabranu površ). Iz njegovog izgleda u dvodimenzionalnoj ravni može se odrediti karakter kretanja koje ga generiše u trodimenzionalnom faznom prostoru. Sa druge strane, autokorelaciona funkcija meri korelaciju (sličnost) signala sa samim sobom u različitim vremenskim intervalima. Korelacija je visoka za pravilne oscilacije, dok za haotične ona brzo opada na nulu.⁷⁰

Da bi se pomenute numeričke metode primenile na eksperimentalno dobijene rezultate potrebno je najpre izvršiti rekonstrukciju atraktora iz eksperimentalno dobijenih vremenskih serija. Naime, oscilatorne hemijske reakcije su po pravilu višedimenzionalni sistemi. Njihova dinamika je determinisana stanjem sistema u početnom trenutku, ako su poznate vrednosti svih funkcija stanja. Zato bi za identifikaciju dinamičkog sistema bilo idealno istovremeno meriti sve promenljive (individualno pratiti promenu koncentracija svih

reagujućih vrsta u vremenu), što naravno eksperimentalno nikada nije moguće. Međutim, mnoge važne osobine dinamičkog sistema i njegovog atraktora se mogu odrediti i kvalitetnim merenjem samo jedne promenljive (vremenske serije jedne promenljive).

5.1. Rekonstrukcija atraktora

Metoda rekonstrukcije atraktora iz vremenske serije jedne promenljive je prvobitno razvijena od strane naučnika *Takens-a*⁷¹. Da bi prevazišao nemogućnost merenja individualnih vremenskih serija (promena koncentracije sa vremenom) svih vrsta iz kojih bi se rekonstruisao atraktor, *Takens* koristi alternativni pristup koji se sastojao u odabiru različitih vrednosti vremena kašnjenja iz vremenske serije jedne promenljive. Rekonstrukcija atraktora primenom metode *Takens-a* je važan metoda koji je pogodna za karakterizaciju i kvantifikaciju veoma složenih dinamičkih stanja uključujući i kaos. Iako se ova metoda često koristi, potrebno je imati na umu da je tačnost rekonstruisanog atraktora jako osetljiva na odabranu veličinu vrednosti vremena kašnjenja. Ova metoda ne sme biti niti premala niti prevelika jer u tom slučaju prava struktura atraktora neće biti otkrivena. Trenutno, ne postoji ni jedna opšte prihvaćena procedura za odabir adekvatne vrednosti vremena kašnjenja.⁷²

Savremeni pristup rekonstrukciji atraktora, prema kojem je moguće izbeći neadekvatan odabir vrednosti vremena kašnjenja, predložen je od naučnika *Broomhead-a* i *King-a*⁷³ i zasnovan je na metodi razlaganja po singularnim vrednostima (SVD). Ova metoda je veoma korisna za ekstrahovanje kvalitativne dinamike iz eksperimentalno dobijenih podataka.⁷² Neka je ispitivani dinamički sistem opisan setom diferencijalnih jednačina:

$$\frac{dx}{dt} = F(X)$$

gde $X(x_1, x_2, x_3, \dots)$ predstavlja vektore stanja. Pošto je merena jedna promenljiva v , na primer $v = x_1$, dobijena je vremenska serija $\{v(k\tau)\}$, gde je τ vremenska razlika između dva uzastopna merenja, a k ima vrednost $k = 1, 2, \dots, N + d - 1$. Podrazumeva se da je

vremenska serija dobijena uzorkovanjem signala u ekvidistantnim vremenskim intervalima. Oznaka τ predstavlja vreme kašnjenja, $(N + d - 1)$ ukupan broj eksperimentalnih tačaka, a d dimenziju prekrivanja - broj nezavisnih dimenzija apstraktnog prostora u kome se rekonstruiše atraktor. Potrebno je izabrati dovoljno veliku vrednost za d da bi se osigurala potpunost rezultujućeg SVD spektra. Zatim se može konstruisati d dimenzioni vektor $Y(t) = [v(t), v(t + \tau), \dots, v(t + (d - 1)\tau)]$. Nizom vektora $Y(t_0)$, ($t_0 = \tau, 2\tau, \dots, N\tau$), možemo definisati $N \times d$ matricu trajektorije \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v(\tau) & v(2\tau) & \dots & v(d\tau) \\ v(2\tau) & v(3\tau) & \dots & v((d + 1)\tau) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v(N\tau) & v((N + 1)\tau) & \dots & v((N + d - 1)\tau) \end{bmatrix}$$

koja sadrži sve bitne informacije o topologiji atraktora dinamičkog sistema, na osnovu Takens-ove teoreme.

Osnovna ideja *Broomhead*-a i *King*-a, jeste da je dovoljna dimenzija prekrivanja, d , jednaka broju linearno nezavisnih vektora koji se mogu dobiti iz ranga matrice trajektorije \mathbf{A} .

Primenom SVD metode matrica \mathbf{A} se može razložiti na sledeći način:

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{V}^T$$

Elementi matrice \mathbf{S} su singularne vrednosti i po konvenciji daju se u opadajućem nizu:

$$s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_d$$

Ako matrica \mathbf{A} ima rang n , gde je $n < d$, onda je:

$$s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_n \geq s_{n+1} = \dots = s_d = 0$$

Obrnuto, ako je $s_n > 0$, i $s_{n+1} = 0$, tada je rang od \mathbf{A} jednako n .

SVD metoda daje set singularnih vektora matrice \mathbf{A} , koga čine singularni vektori koji odgovaraju nenultim singularnim vrednostima i definišu prostor u kome se nalazi atraktor i singularni vektori koji odgovaraju nultim singularnim vrednostima i čine ortonormalan basis nultog prostora matrice \mathbf{A} , tj. potiču od šuma.

U praksi, singularne vrednosti nisu nikada zaista identične nuli. Umesto toga, rang matrice se prepoznaje na osnovu naglog i dramatičnog pada, obično za nekoliko redova veličine, između susednih elemenata dijagonalne matrice \mathbf{S} .

Jednačina $s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_d$ napisana u obliku:

$$s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_{n+1} \geq \dots \geq s_d \geq 0$$

može biti iskorišćena za dekomponovanje prostora singularnih vektora u dva ortogonalna dela: deterministički podprostor koji odgovara vrednostima s_i , za $i = 1, \dots, n$; i podprostor šuma koji odgovara vrednostima s_i za $i = n + 1, \dots, d$.

Vrednosti za s_i za $i = n + 1, \dots, d$; ukazuju na prag šuma, odnosno granicu šuma u vremenskoj seriji.

Kada se na ovaj način odaberu značajne singularne vrednosti iz SVD spektra, ostale se proglašavaju da su jednake nuli. Već je rečeno da nulte singularne vrednosti potiču od šuma. Zatim se signal i šum mogu razdvojiti tako što samo odabrane najveće singularne vrednosti iz matrice \mathbf{S} stavimo u novu dijagonalnu matricu \mathbf{S}_1 , a ostale dijagonalne elemente izjednačimo sa nulom, tako da dobijamo:

$$\bar{\mathbf{A}} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{V}^T$$

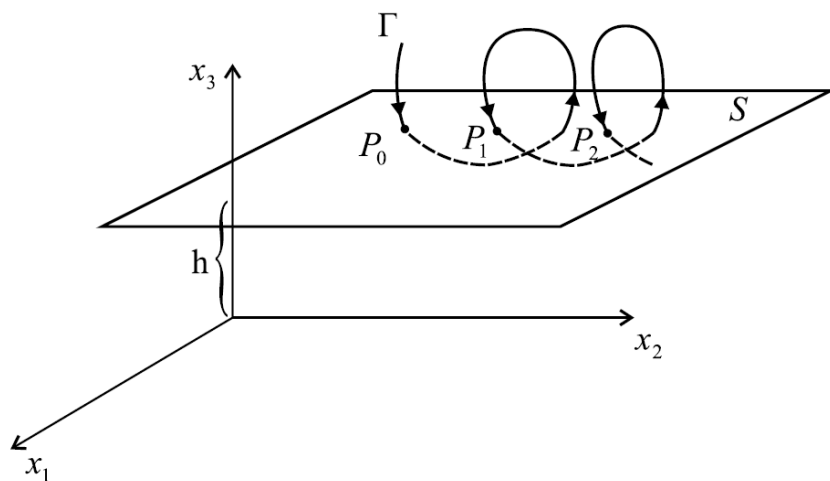
gde je $\bar{\mathbf{A}}$ filtrirana verzija originalne matrice trajektorije \mathbf{A} .

Iako je metoda SVD mnogo pouzdanija od *Takens*-ove i ona ima odgovarajuće nedostatke. Tako na primer, singularne vrednosti često ne pokazuju nagli pad nego eksponencijalno opadanje i ono je generalna karakteristika haosa u SVD spektru. Pri tom, vrednost brzine opadanja zavisi od izabrane dimenzije prekrivanja i od samog modela. Kontinualno opadanje singularnih vrednosti u SVD spektru objašnjeno je na sledeći način: metoda SVD je zasnovana na identifikovanju celobrojne vrednosti broja ortogonalnih baznih vektora.⁷² Međutim, haotični atraktori uvek imaju necelobrojnu dimenziju koja doprinosi konačnoj vrednosti ostalih singularnih vrednosti i vektorima.

5.2. Poincaré-ovi preseki i iteracione mape

Kvalitativni pokazatelj pojave haosa u sistemu je *Poincaré-ov* presek^{35,42} koga je uveo francuski matematičar *Henri Poincaré*.

Posmatrajmo trajektoriju u m – dimenzionalnom faznom prostoru i neka je presečena nekom $(m - 1)$ – dimenzionalnom hiperpovrši koja ne mora biti ravan; važno je da je transversalna na tok. Skup tačaka u preseku, pri čemu se u obzir uzimaju samo ulazne tačke trajektorije tj sa jedne strane površi, zove se *Poincaré-ov* presek (slika 8). Preslikavanje koje vodi duž trajektorije od jedne tačke preseka do druge zove se *Poincaré-ovo* preslikavanje.⁴² Ono zamenjuje vremenski kontinuiranu evoluciju diskretnim preslikavanjem. Uobičajeno je da se struktura *Poincaré-ovog* preseka prikazuje preko iteracionih mapa.



Slika 8. *Poincaré-ov* presek i preslikavanje.⁴²

Pogodnost *Poincaré-ovog* preseka ogleda se u tome što se iz njegovog izgleda u dvodimenzionalnoj ravni može odrediti karakter kretanja koje ga generiše u višedimenzionalnom faznom prostoru. Svi preseki su u ograničenom delu ravni *Poincaré-ovog* preseka. Bez obzira na tip dinamike, trajektorija između dva uzastopna prolaska kroz

datu površ pravi jedan ciklus. Dakle, granični krug periodičnog kretanja generiše u *Poincaré*-ovom preseku samo jednu tačku, dok se kod haotičnog kretanja nikakve figure ne mogu razaznati u preseku zato što se haotična trajektorija nikada ne vraća u istu tačku.

5.3. *Lyapunov*-ljevi eksponenti

Prisustvo haosa u složenim sistemima može biti potvrđeno određivanjem najvećeg pozitivnog *Lyapunov*-ljevog eksponenta³⁵. Naime, *Lyapunov*-ljev eksponent pokazuje kako se menja rastojanje dve bliske početne tačke tokom evolucije dinamičkog sistema kroz koncentracioni fazni prostor. Ove veličine variraju od tačke do tačke na atraktoru ali je njihova srednja vrednost invarijantna. Pored toga, dinamički sistem je okarakterisan sa onoliko vrednosti *Lyapunov*-ljevih eksponenata kolika je dimenzionalnost njegovog atraktora, jer se dve podjednako bliske tačke na atraktoru međusobno udaljavaju različitim brzinama, u zavisnosti od pravca na kome su inicijalno pozicionirane. Ukoliko je srednja vrednost najvećeg *Lyapunov*-ljevog eksponenta pozitivna sistem je haotičan.⁷²

Obeležimo vremensku seriju jedne promenljive x u trenucima t_0, t_1, t_2, \dots sa x_0, x_1, x_2, \dots . Jednostavnosti radi, pretpostavimo da je vremenski interval između uzoraka jednak, tako da možemo pisati:

$$t_n - t_0 = n\tau$$

gde je τ vremenski interval između dva uzorka.

Ako se sistem ponaša haotično, manifestovaće se divergencija odnosno razilaženje bliskih trajektorija. Kako bi se ova pojava opisala prvo je potrebno odabrati neku vrednost x_i iz vremenske serije vrednosti x a zatim u vremenskoj seriji tražiti drugu vrednost, koja je bliska sa x_i a ona je definisana kao x_j . Zatim se formira niz razlika:

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

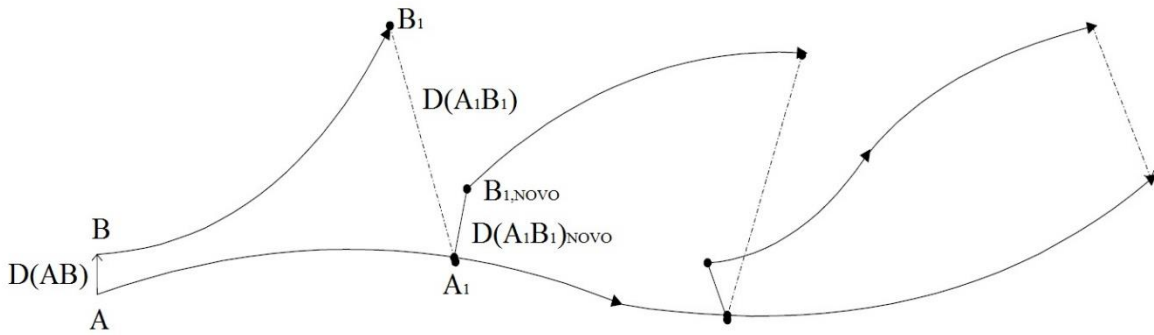
Za ovaj niz se pretpostavi da eksponencijalno raste, sa porastom vrednosti n .

U tom slučaju se može formalno napisati da je $d_n = d_0 \cdot e^{\lambda n}$, odnosno kada se izraz logaritmuje:

$$\lambda = \frac{1}{n} \ln \frac{d_n}{d_0}$$

dobija se jednačina koja predstavlja definiciju *Lyapunov*-ljevog eksponenta. Različite vrednosti *Lyapunov*-ljevih eksponenata u jednom dinamičkom sistemu se dobijaju za različite pravce divergiranja inicijalno bliskih tačaka. *Lyapunov*-ljevi eksponenti se ređaju u opadajućem nizu $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_m$. *Lyapunov*-ljevih eksponenata ima onoliko, koliko ima dimenzija u faznom prostoru i oni sačinjavaju *Lyapunov*-ljev spektar dinamičkog stanja. *Lyapunov*-ljev spektar je isti u svim tačkama atraktora, kao i u svim tačkama iz domena atrakcije, jer se dobija usrednjavanjem kretanja po čitavom atraktoru. Ukoliko je makar jedan od eksponenata pozitivan, sistem je haotičan. Zbog toga su *Lyapunov*-ljevi eksponenti pogodni za klasifikaciju atraktora. Na primer, za granični krug (periodično dinamičko stanje) $\lambda_1 = 0$, a ostali $\lambda_i < 0$. U slučaju čudnih atraktora (aperiodično haotično stanje), najmanje jedan eksponent mora biti veći od nule.⁷²

Pored navedenog značajno je spomenuti i *Wolf*-ov⁷⁴ algoritam koji je u ovoj tezi korišćen za izračunavanje *Lyapunov*-ljevih eksponenata iz eksperimentalno dobijenih vremenskih serija (odnosno oscilograma).



Slika 9. Šematski prikaz evolucije i procedure zamene tačkaka u vremenskoj seriji u cilju izračunavanja *Lyapunov*-ljevog eksponenta primenom *Wolf*-ove metode.⁷⁰

Sušтина *Wolf*-ovog postupka je da se, primenom *Takens*-ove teoreme, od polazne vremenske serije za zadatu vrednost vremena kašnjenja τ , formira rekonstruisani atraktor.⁷² Zatim se definiše polazna tačka A za $t = 0$ (slika 9.). Na osnovu zadatih parametara, traži se u vremenskoj seriji najbliža tačka, B , u n -dimenzionom prostoru rekonstruisanog atraktora. Neka je $D(AB)$ Euklidovo rastojanje između tačkaka A i B , u multidimenzionom rekonstruisanom prostoru, pošto je atraktor smešten u fazni prostor reakcionih vrsta. Zatim se u vremenskoj seriji pronade položaj sistema nakon pomeranja za vrednost t_{evol} (vreme pomeranja koje se preporučuje da bude oko $\frac{1}{2}$ srednjeg orbitalnog perioda), polazeći od obe tačke A i B . Nakon toga ponovo se računa rastojanje između tako dobijenih tačkaka A_1 i B_1 koje označavamo sa $D(A_1B_1)$. Iz promene rastojanja računa se početna vrednost *Lyapunov*-ljevog eksponenta po formuli:

$$\lambda = \frac{\log \frac{D(A_1B_1)}{D(AB)}}{t_{evol} \log 2}$$

Sledeći korak je usrednjavanje vrednosti *Lyapunov*-ljevog eksponenta po čitavom atraktoru. Zato se procedura ponavlja od tačke do tačke kroz čitavu vremensku seriju i usrednjene vrednosti se ažuriraju. Međutim, eksponencijalna zavisnost divergencije među susednim tačkama na atraktoru je primenljiva samo za jako mala rastojanja. Zbog toga, umesto tačke

B_1 tražimo novu tačku u prostoru stanja koja će biti najbliža tački A_1 , ali tako da se u odnosu na tačku A_1 nalazi na istom pravcu kao B_1 . Ako se nađe odgovarajuća zamena, nova tačka se proglašava za $B_{1,NOVO}$ i ponavlja se prethodna procedura, nakon koje se dobija nova vrednost *Lyapunov*-ljevog eksponenta. Ove vrednosti se sabiraju i računa se srednja vrednost. Ako se odgovarajuća zamena ne nađe, postupak se nastavlja sa starom tačkom B_1 . Procedura se ponavlja duž čitave trajektorije dok početna tačka A ne dođe do kraja vremenske serije, ili dok vrednost *Lyapunov*-ljevog eksponenta ne prestane da se menja.

5.4. Autokorelaciona metoda

Autokorelaciona funkcija predstavlja rezultat integracije neke funkcije signala u odnosu na vreme. Njome se meri korelacija (sličnost) signala sa samim sobom u različitim vremenskim intervalima. Korelacija je visoka za regularna kretanja, dok za haotična kretanja ona brzo opada na nulu. Opadanje autokorelacione funkcije na nulu je jedan od kvalitativnih pokazatelja determinističkog haosa.⁷⁰

6. Rezultati i diskusija

6.1. Fenomen intermitentnog haosa u *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* sistemima

Kao što je pomenuto u prvom poglavlju ovog rada intermitentna haotična stanja javljaju se u jako uzanom delu oscilatornog koncentracionog faznog prostora, odnosno u neposrednoj blizini pojedinih bifurkacionih tačaka. To znači da će se intermitentna stanja uočiti samo u specifičnim uslovima, odnosno za odgovarajuću kritičnu vrednost, ili jako uzan opseg kritičnih vrednosti kontrolnog parametra sistema. U tom slučaju, da bi se intermitentno stanje moglo uočiti potrebno je da promena vrednosti kontrolnog parametra bude što manja. U eksperimentima, koji su vršeni u cilju generisanja intermitentnih stanja rađenih u okviru ove teze, veličina promene kontrolnog parametra je bila uglavnom na granici eksperimentalne greške, što je učinilo da generisanje intermitentnih haotičnih stanja bude izuzetno težak i zahtevan posao. Međutim, i pored mnogo eksperimentalnih ograničenja i poteškoća intermitentna haotična stanja su uočena pod odgovarajućim uslovima u oksihalogenidnim oscilatornim sistemima.

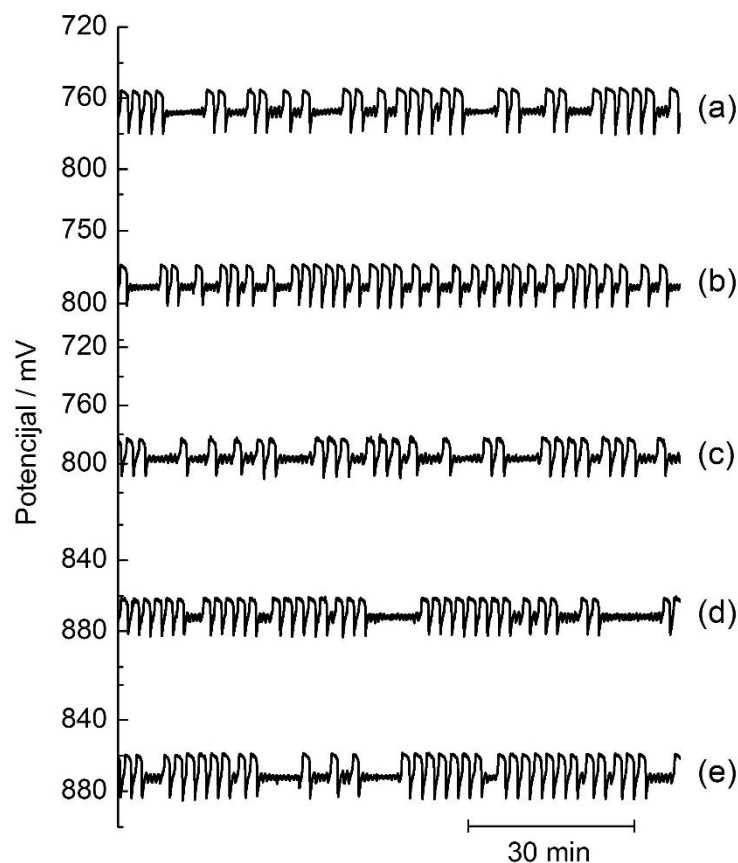
U ovom radu fenomen intermitentnog haosa je eksperimentalno uočen u *Bray-Liebhafsky* i *Briggs-Rauscher* oscilatornom sistemu, u zatvorenom i otvorenom reaktoru. Naime, eksperimentalno registrovana intermitentna haotična stanja u navedenim hemijskim oscilatorima su uočena samo pri određenim kritičnim vrednostima kontrolnih parametara sistema (temperatura, brzina specifičnog protoka, početne koncentracije reaktanata) i/ili kritičnim vrednostima početnih koncentracija fenola kao hemijskog perturbatora.

U *Bray-Liebhafsky* oscilatornom sistemu u otvorenom reaktoru intermitentna haotična stanja su uočena pri sledećim eksperimentalnim uslovima:

- Intermitentna haotična stanja su uočena pri početnim protočnim koncentracijama reaktanata $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$, specifičnoj brzini protoka $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ i brzini

- mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ u opsegu temperatura od $T = (60.7 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ do $T = (63.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.
- Pri temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, početnim protočnim koncentracijama reaktanata $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$, i brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$, intermitentna haotična stanja su uočena za specifične brzine protoka u opsegu od $j_0 = (0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = (0.101 \pm 0.004) \text{ min}^{-1}$.
 - Pri specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i početnim protočnim koncentracijama reaktanata $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$ intermitentna haotična stanja registrovana su u opsegu početnih protočnih koncentracija kalijum-jodata od $[\text{KIO}_3]_0 = (0.030 \pm 0.001) \text{ M}$ do $[\text{KIO}_3]_0 = (0.044 \pm 0.002) \text{ M}$.
 - Za specifičnu brzinu protoka od $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, pri temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i početnim protočnim koncentracijama reaktanata $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$ intermitentna haotična stanja registrovana su u opsegu početnih protočnih koncentracija vodonik-peroksida od $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.23 \pm 0.01) \text{ M}$ do $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.32 \pm 0.01) \text{ M}$.
 - Pri specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i početnim protočnim koncentracijama reaktanata $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ intermitentna haotična stanja registrovana su u opsegu početnih protočnih koncentracija sumporne kiseline od $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.076 \pm 0.003) \text{ M}$ do $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.081 \pm 0.003) \text{ M}$.

Na slici 10. su predstavljeni primeri intermitentnih haotičnih stanja generisanih pri gore pomenutim eksperimentalnim uslovima u obliku eksperimentalno dobijenih vremenskih serija odnosno oscilograma registrovanih pomoću potenciometrijske metode koja je detaljno opisana u eksperimentalnom delu ovog rada.

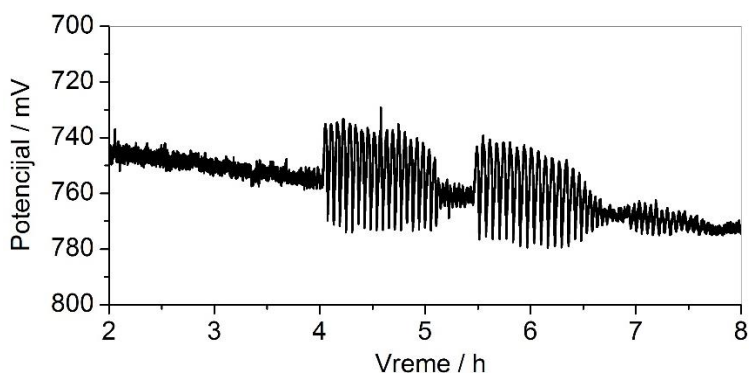


Slika 10. Oscilogrami eksperimentalno zapaženih intermitentnih haotičnih stanja u Bray-Liebhaufsky reakcionom sistemu u otvorenom reaktoru pri uslovima:

- (a) $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.079 \pm 0.003) \text{ M}$
- (b) $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.26 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$,
- (c) $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.036 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$
- (d) $j_0 = (0.050 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$
- (e) $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$

Oscilogrami sa slike 10. dati su kao tipični primeri intermitentnog stanja dobijenog iz svakog od pet navedenih eksperimentalnih uslova pri kojima je u cilju njihovog generisanja varirana vrednost različitih kontrolnih parametara sistema (temperatura, specifična brzina protoka, početna koncentracija reaktanata). Intermitentna haotična stanja se kao što je pomenuto u uvodnom i opštem delu ovog rada prepoznaju po svojoj specifičnoj dinamičkoj strukturi koja izgleda kao da se dva kvalitativno različita dinamička stanja međusobno haotično smenjuju u toku vremena. Upravo sa oscilograma predstavljenih na slici 10. uočavamo haotičnu smenu ta dva dinamička stanja od kojih je jedno dinamičko stanje okarakterisano oscilacijama malih amplituda (*gap*) a drugo oscilacijama velikih amplituda (*burst*). Oscilogrami sa slike 10. predstavljeni su radi prezentacije zapaženog fenomena u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu, dok će njihova detaljnija karakterizacija i analiza uslediti u narednim poglavljima.

Intermitentno dinamičko stanje uočeno je i u zatvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu pri početnim koncentracijama reaktanata $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.002) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.240 \pm 0.005) \text{ M}$, temperaturi sistema od $T = (58.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ i brzini mešanja $\sigma = 900 \text{ rpm}$ u saglasnosti sa opisanom eksperimentalnom procedurom A u delu 4.4.1. Ovakvo dobijeno intermitentno stanje predstavlja na neki način vrstu tranzijentnog intermitentnog stanja. Do sada u literaturi nije bilo poznato da li se uopšte intermitentna stanja mogu uočiti u zatvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu stoga oscilogram sa slike 11. predstavlja ujedno i jedini u literaturi poznat slučaj pod kojim se eksperimentalnim uslovima ovakva stanja determinističkog haosa mogu naći u zatvorenom reaktoru u pomenutom hemijskom oscilatoru.



Slika 11. Oscilogram eksperimentalno registrovanog intermitentnog haotičnog stanja u zatvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaftsky* oscilatornom sistemu pri sledećim uslovima:

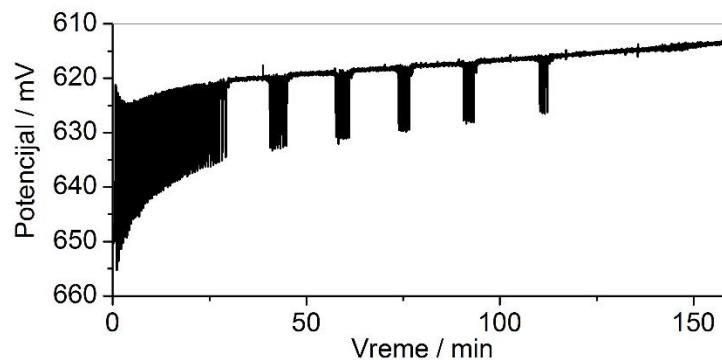
$$[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}, [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.002) \text{ M i} \\ [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.240 \pm 0.005) \text{ M}, T = (58.2 \pm 0.1)^\circ\text{C i } \sigma = 900 \text{ rpm.}$$

Tranzijentno intermitentno stanje (predstavljeno na slici 11.) eksperimentalno je zapaženo između tranzijentnog oscilatornog stanja uočenog na $T = (58.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ i tranzijentnog kavazi-stacionarnog stanja (okarakterisanog monotonom evolucijom sistema) dobijenog na $T = (58.1 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Kako termostat pomoću koga je temperatura sistema održavana konstantnom u eksperimentima predstavljenim u okviru ove teze ima tačnost od 0.1°C jasno je da je sa primenjenom aparaturom pod datim uslovima jedino i bilo moguće uočiti samo jedan primer tranzijentnog intermitentnog stanja. Dalja istraživanja bilo bi interesantno izvršiti sa termostatima veće tačnosti kako bi se uvidelo da li je moguće u ovom jako uzanom opsegu od svega 0.2°C uočiti još neko intermitentno haotično stanje. Bez obzira na to što je u zatvorenom reaktoru uočen samo jedan eksperimentalni uslov za koji je dobijen fenomen intermitentnog haosa ovakav rezultat je važan jer ukazuje na činjeicu da intermitentna dinamička stanja mogu predstavljati karakteristiku sistema odnosno njegovog hemizma i nisu posledica dodatnih perturbacija sistema.

Za razliku od *Bray-Liebhaftsky* sistema gde su intermitentna haotična stanja ispitivana u "čistom" oscilatornom sistemu bez dodatnih hemijskih perturbatora već samo promenom

kontrolnih parametara sistema (temperatura, specifična brzina protoka, početna koncentracija reaktanata) u *Briggs-Rauscher* oscilatoru intermitentna haotična stanja su ispitivana u prisustvu fenola kao hemijskog perturbatora sistema. Naime u ovoj doktorskoj disertaciji su intermitentna stanja u *Briggs-Rauscher* sistemu ispitivana samo u prisustvu fenola kao hemijskog perturbatora, mada je verovatno da ona postoje i u "čistom" *Briggs-Rauscher* sistemu uzimajući u obzir da su ista uočena u jednostavnijem oscilatornom *Bray-Liebhafsky* sistemu koji i sam predstavlja podsistem *Briggs-Rauscher* oscilatora.

U zatvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu intermitentna haotična stanja su uočena na temperaturi od $T = (25.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$, početnim koncentracijama reaktanata $[\text{HClO}_4]_0 = (0.100 \pm 0.005) \text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0001) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.0160 \pm 0.0004) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.20 \pm 0.02) \text{ M}$ i pri brzini mešanja reakcionog rastvora od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ u opsegu početnih koncentracija fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (18.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ do $[\text{PhOH}]_0 = (36 \pm 1) \mu\text{M}$, dok su svi eksperimenti vršeni u skladu sa eksperimentalnom procedurom C koja je detaljno opisana u delu 4.4.3. Tipičan predstavnik intermitentnog haosa dobijenog u *Briggs-Rauscher* sistemu u zatvorenom reaktoru u prisustvu fenola prikazan je na slici 12. Slično kao i kod intermitentnih haotičnih stanja uočenih u *Bray-Liebhafsky* sistemu i u ovom slučaju se zapaža haotična smena dva dinamička stanja okarakterisanih oscilacijama velikih i malih amplituda.



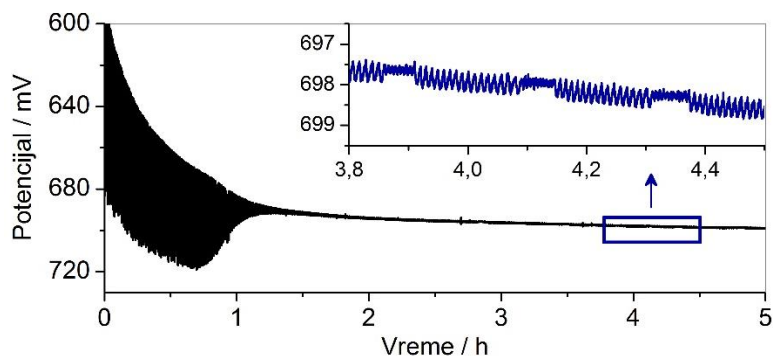
Slika 12. Intermitentno haotično stanje dobijeno u *Briggs-Rauscher* sistemu u zatvorenom reaktoru u prisustvu fenola kao hemijskog perturbatora pri sledećim uslovima:

$$T = (25.0 \pm 0.1)^{\circ}C, [\text{HClO}_4]_0 = (0.100 \pm 0.005) \text{ M}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.001) \text{ M},$$

$$[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0001) \text{ M}, [\text{MA}]_0 = (0.0160 \pm 0.0003) \text{ M i}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.20 \pm 0.02) \text{ M } \sigma = 900 \text{ rpm i } [\text{PhOH}]_0 = (30 \pm 1) \mu\text{M}.$$

U *Briggs-Rauscher* sistemu u prisustvu fenola intermitentan kaos uočen je i u otvorenom reaktoru. Za razliku od zatvorenog reaktora intermitentna haotična stanja su u otvorenom reaktoru registrovana pri nešto većim koncentracijama fenola, a oscilacije velikih amplituda su bile znatno manje u poređenju sa onim dobijenim u zatvorenom reaktoru (slika 13. uvećan deo oscilograma). Intermitentna haotična stanja su u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu uočena na temperaturi od $T = (25.0 \pm 0.1)^{\circ}C$, pri početnim koncentracijama rektanata $[\text{HClO}_4]_0 = (0.10 \pm 0.01) \text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.002) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0002) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.016 \pm 0.001) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.2 \pm 0.1) \text{ M}$, specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.032 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$ i pri brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ u opsegu početnih koncentracija fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (56 \pm 3) \mu\text{M}$ do $[\text{PhOH}]_0 = (75 \pm 4) \mu\text{M}$ u skladu sa eksperimentalnom procedurom D definisanom u poglavlju 4.4.4. Na slici 13. dat je oscilogram koji prikazuje dinamičko stanje intermitentnog haosa dobijenog u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu u prisustvu fenola pri gore navedenim eksperimentalnim uslovima.



Slika 13. Oscilogram sa uvećanim segmentom u kom se zapaža intermitentan haos *Briggs-Rauscher* sistema dobijen u otvorenom reaktoru, pri sledećim eksperimentalnim uslovima:

$$T = (25.0 \pm 0.1)^\circ C, [\text{HClO}_4]_0 = (0.10 \pm 0.01) \text{ M}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.002) \text{ M},$$

$$[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0002) \text{ M}, [\text{MA}]_0 = (0.016 \pm 0.001) \text{ M i } [\text{H}_2\text{O}_2]_0 =$$

$$(1.2 \pm 0.1) \text{ M}, j_0 = (0.032 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}, \sigma = 900 \text{ rpm i } [\text{PhOH}]_0 = (56 \pm 3) \mu\text{M}.$$

Detaljnija analiza dobijenih intermitentnih haotičnih stanja u *Briggs-Rauscher* sistemu u prisustvu fenola biće predstavljena u poglavljima koja slede.

6.2. Karakteristike eksperimentalno uočenih intermitentnih haotičnih stanja

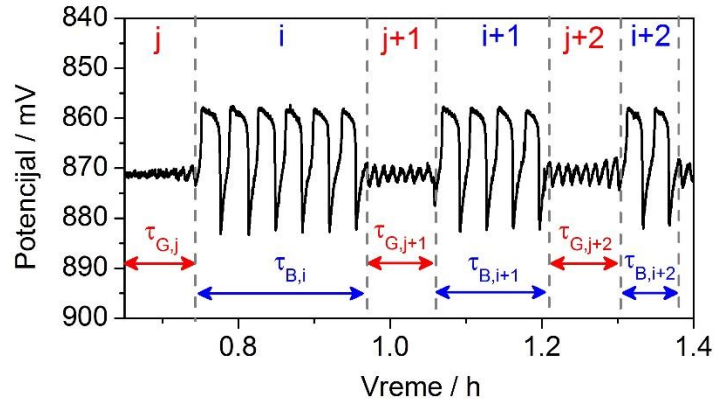
Intermitentna haotična stanja, u ovom radu, zapažena u oba oksihalogenidna hemijska oscilatora u otvorenom i u zatvorenom reaktoru se prepoznaju prema specifičnoj strukturi eksperimentalno dobijenih oscilograma.

Kao što je već pomenuto intermitentno dinamičko stanje predstavlja posebnu vrstu determinističkog haosa odnosno haosa koji ima strukturu ili na neki način određenu vrstu uređenosti. Ta uređenost ogleda se u naizmeničnim i haotičnim smenama dva kvalitativno različita dinamička stanja i to najčešće stanja okarakterisanog oscilacijama velikih amplituda i oscilacijama malih amplituda, mada se u slučaju intermitentnih stanja može očekivati i

smena oscilacija velikih amplituda i neoscilatornih perioda. Dakle intermitentno dinamičko stanje biće ovde definisano naizmeničnom i haotičnom smenom intervala oscilacija velikih i malih amplituda. Kao što je navedeno u poglavlju 3.5. ovog rada, intervali oscilacija velikih amplituda u intermitentnom haotičnom stanju se u literaturi često nazivaju intermitentnim probojima (od engleske reči *burst*) dok se intervali oscilacija malih amplituda, koji se javljaju između intervala oscilacija velikih amplituda, u literaturi često sreću pod nazivom laminarna faza ili procep (od engleske reči *gap*).

Intermitentni haos koji je u ovom radu dobijen u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu dobijen je u "čistom" sistemu bez dodatnih hemijskih perturbacija sistema i generisan je promenom vrednosti jednog od kontrolnih parametara, dok su ostali održavani konstantnim. Za odgovarajuće eksperimentalne uslove i procedure, koje su detaljno definisane u poglavljima 6.1. i 4.4. ovog rada, vidi se da su intermitentne oscilacije uočene u određenom opsegu kako temperatura sistema tako i specifičnih brzina protoka i početnih protočnih koncentracija reaktanata. Za taj opseg vrednosti pomenutih kontrolnih parametara koji je u svim slučajevima bio izuzetno uzan registrovan je isti tip intermitentnih stanja ali se njihova regularnost u pogledu zastupljenosti dinamičkih stanja oscilacija velikih i malih amplituda menjala sa promenom veličine kontrolnog parametra. U svim izvršenim eksperimentalnim serijama dakle u eksperimentalnoj seriji gde je kontrolni parametar bila temperatura ali i u onim serijama gde su kontrolni parametri bili specifična brzina protoka i početne koncentracije reaktanata zapaženo je da će regularnost intermitentnog stanja zavisiti od vrednosti kontrolnog parametra. Zahvaljujući ovoj uočenoj karakteristici u okviru ove disertacije su razvijene i nove metode za analizu intermitentnih stanja koje se zasnivaju na kvantizaciji kvalitativnih osobina intermitentnog stanja odnosno kvalitativnih osobina eksperimentalno dobijenih osciograma koji reprezentuju intermitentno stanje. Ove metode su u međuvremenu i publikovane⁶⁸ čime je napravljen značajan dopinos u analizi intermitentnih haotičnih stanja koja su u literaturi po prvi put razmatrana iz ovakvog ugla. No pre nego što se izlože uočene zakonitosti u okviru novo predloženih metoda za analizu intermitentnog haosa, potrebno je uvesti osnovne veličine i karakteristike oscilograma pomoću kojih se intermitentno stanje i karakteriše.

Karakteristike intermitentnog haotičnog stanja za koje su uočene odgovarajuće zavisnosti od veličine promene kontrolnog parametra, o kojima će biti reči u narednom poglavlju, predstavljene su na oscilogramu sa slike 14.



Slika 14. Intermitentno haotično stanje dobijeno u *Bray-Liebhafsky* oscilatoru za eksperimentalne uslove: $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M$, $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) M$, $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) M$, $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ C$.

Na slici 14. dat je segment oscilograma koji je dobijen u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M$, $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) M$ i $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) M$, $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ C$.

Sa $\tau_{B,i}$, $\tau_{B,i+1}$, $\tau_{B,i+2}$ definisane su dužine trajanja i -tog, $(i + 1)$ -og i $(i + 2)$ -og intervala oscilacija velikih amplituda (oznaka B u indeksu uzeta je kao skraćenica od termina *burst* koji se u literaturi na engleskom jeziku koristi za oscilacije velikih amplituda odnosno za intermitentne proboje) odnosno dužine trajanja pojedinih intervala oscilacija velikih amplituda, dok će ukupna dužina trajanja svih intervala velikih oscilacija, τ_B , biti definisana kao suma dužina trajanja svih pojedinih intervala:

$$\tau_B = \tau_{B,1} + \tau_{B,2} + \tau_{B,3} + \tau_{B,4} + \dots + \tau_{B,N_B},$$

odnosno:

$$\tau_B = \sum_{i=1}^{N_B} \tau_{B,i}$$

Na sličan način su definisane i dužine trajanja intervala oscilacija malih amplituda. Na slici 14. dužine trajanja j -tog, $(j + 1)$ -og i $(j + 2)$ -og intervala oscilacija malih amplituda su označene sa $\tau_{G,j}$, $\tau_{G,j+1}$, $\tau_{G,j+2}$, (oznaka G u indeksu potiče od engleskog naziva *gap* koji se u literaturi koristi za definisanje intervala oscilacija malih amplituda) dok će ukupna dužina trajanja svih intervala oscilacija malih amplituda u toku jednog eksperimenta odnosno za jednu vrednost kontrolnog parametra biti definisana kao:

$$\tau_G = \sum_{j=1}^{N_G} \tau_{G,j}$$

Gde ukupan broj intervala oscilacija malih amplituda, N_G može biti jednak broju intervala oscilacija velikih amplituda, N_B ($N_G = N_B$) ili veći ($N_G = N_B + 1$) ili manji za jedan ($N_G = N_B - 1$) u zavisnosti od toga da li je uočeno intermitentno dinamičko stanje otpočelo intervalom oscilacija malih ili velikih oscilacija i da li je okončano intervalom oscilacija malih ili velikih oscilacija.

Često se radi jednostavnijeg poređenja eksperimentalno dobijenih rezultata uvode relativne veličine. Kako su se ukupne dužine trajanja eksperimenata odnosno snimanja eksperimenata međusobno razlikovale uvode se relativne dužine trajanja intervala oscilacija malih i velikih amplituda odnosno njihovi udeli u intermitentnom stanju. Udeo intervala oscilacija velikih amplituda, τ_B/τ , definisan je kao odnos ukupne dužine trajanja svih intervala oscilacija velikih amplituda u toku jednog eksperimenta i ukupne dužine trajanja eksperimenata odnosno eksperimentalnog snimanja, τ . Ukupna dužina trajanja eksperimenata u slučaju intermitentnog stanja jednaka je:

$$\tau = \sum_{i=1}^{N_B} \tau_{B,i} + \sum_{j=1}^{N_G} \tau_{G,j} = \tau_B + \tau_G$$

Polazeći od gornjeg izraza odnosno deljenjem izraza sa τ udeo intervala oscilacija malih amplituda može se predstaviti preko udela intervala oscilacija velikih amplituda:

$$\frac{\tau}{\tau} = \frac{\tau_B}{\tau} + \frac{\tau_G}{\tau}$$

Odakle je udeo intervala oscilacija malih amplituda jednak:

$$\frac{\tau_G}{\tau} = 1 - \frac{\tau_B}{\tau}$$

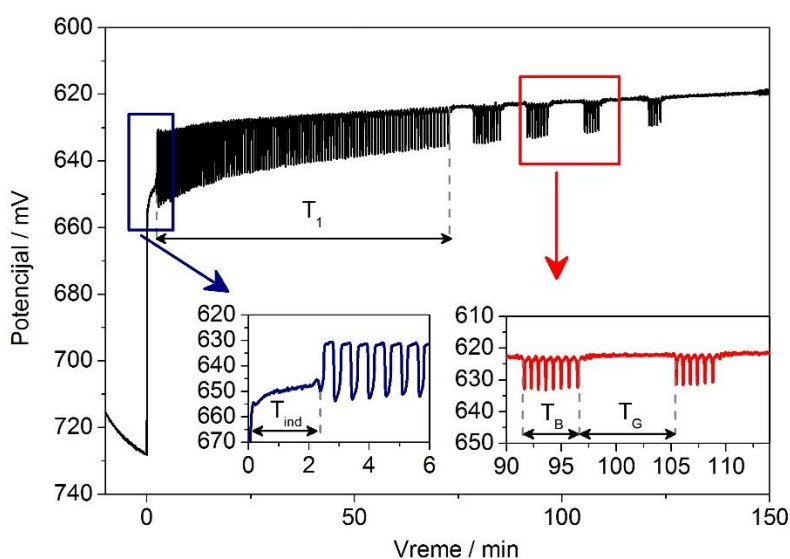
Pored relativne veličine udela intervala oscilacija malih i velikih amplituda u intermitentnom stanju potrebno je definisati i ukupan broj intervala oscilacija malih i velikih amplituda u jedinici vremena (N_G/τ i N_B/τ) koji odgovara odnosu ukupnog broja intervala oscilacija malih amplituda, N_G ili ukupnog broja intervala oscilacija velikih amplituda, N_B i ukupnog vremena snimanja eksperimenta, τ .

Za razliku od *Bray-Liebhaftsky* reakcije gde su intermitentna haotična stanja uočena u "čistom" sistemu bez dodatnih hemijskih perturbacija u *Briggs-Rauscher* sistemu su intermitentne oscilacije posmatrane uvek u prisustvu fenola odnosno odgovarajućih koncentracija fenola kao hemijskog perturbatora. Kao i u *Bray-Liebhaftsky* oscilatoru i u *Briggs-Rauscher* sistemu je uočeno da će karakteristike intermitentnog stanja odnosno njihova struktura i regularnost zavisiti od veličine promene kontrolnog parametra odnosno zavisiti od koncentracije fenola kao hemijskog perturbatora sistema. Struktura intermitentnih oscilacija dobijenih u *Briggs-Rauscher* sistemu slična je onoj dobijenoj u *Bray-Liebhaftsky*, dakle odgovara haotičnoj smeni oscilacija velikih i malih amplituda, no kako intermitencije dobijene u *Briggs-Rauscher* sistemu nisu dobijene u čistom sistemu već u sistemu koji je i dodatno perturbovan fenolom karakterizacija ovih stanja izvršena je na malo drugačiji način.

Zahvaljujući činjenici da je u ovom radu uočeno da regularnost intermitentnih stanja dobijenih u *Briggs-Rauscher* sistemu zavisi od koncentracije fenola i u ovom slučaju su razvijene nove metode za analizu intermitentnih stanja koje se zasnivaju na kvantizaciji kvalitativnih osobina intermitentnog stanja odnosno kvalitativnih osobina eksperimentalno dobijenih osciograma koji reprezentuju intermitentno stanje. Ove metode su u međuvremenu

i publikovane³³ čime je napravljen značajan dopinos u analizi intermitentnih haotičnih stanja koja su u literaturi po prvi put razmatrana iz ovakvog ugla. Pre nego što se uočene zakonitosti u okviru novo predloženih metoda za analizu intermitentnog haosa izlože u poglavlju 6.4. potrebno je uvesti osnovne kvalitativne veličine i karakteristike oscilograma pomoću kojih se intermitentno stanje i može okarakterisati.

Na slici 15. predstavljen je oscilogram koji reprezentuje intermitentno dinamičko stanje dobijeno u *Briggs-Rauscher* sistemu u zatvorenom reaktoru. Na slici 15. su označene pojedine karakteristike intermitentnog stanja za koje su uočene odgovarajuće zavisnosti od koncentracije hemijskog perturbatora o kojima će biti više reči u poglavlju 6.4. ovog rada.



Slika 15. Intermitentno haotično stanje *Briggs-Rauscher* sistema u zatvorenom reaktoru u prisustvu hemijskog perturbatora fenola dobijeno pri sledećim eksperimentalnim uslovima:

$$T = (25.0 \pm 0.1)^\circ C, [\text{HClO}_4]_0 = (0.100 \pm 0.005) \text{ M}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.001) \text{ M},$$

$$[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0001) \text{ M}, [\text{MA}]_0 = (0.0160 \pm 0.0004) \text{ M i}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.20 \pm 0.02) \text{ M } \sigma = 900 \text{ rpm i } [\text{PhOH}]_0 = (22 \pm 1) \mu\text{M}.$$

Kao i u slučaju *Bray-Liebafsky* oscilatora i u *Briggs-Rauscher* sistemu će za analizu eksperimentalno dobijenih intermitentnih haotičnih stanja biti korišćene dužine trajanja intervala oscilacija velikih amplituda, T_B i dužine trajanja intervala oscilacija malih

amplituda, T_G . Pored toga ovde se uvodi i veličina indukciono vreme, T_{ind} odnosno vreme koje je potrebno da sistem uđe u kvazistacionarno dinamičko stanje. Početak svakog intermitentnog stanja u ispitivanim *Briggs-Rauscher* sistemima okarakterisan je pojavom duže sekvence oscilacija velikih amplituda koje zatim bivaju prekinute naizmeničnom i haotičnom pojavom intervala oscilacija malih i velikih amplituda različitih dužina, te se uvodi i veličina dužina trajanja prve sekvence oscilovanja, T_1 . Takođe uvode se i veličine koje definišu ukupan broj intervala oscilacija velikih amplituda, N_B zatim broj oscilacija velikih amplituda, $N_{O,i}$ dobijenih u okviru svakog pojedinog i -tog intervala oscilacija velikih amplituda, kao i prosečan broj oscilacija dobijenih u svim intervalima oscilacija velikih amplituda, $\langle N_O \rangle$:

$$\langle N_O \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_B} N_{O,i}}{N_B}$$

Za kvalitativan opis i kvantitativnu analizu intermitentnih stanja dobijenih u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu u prisustvu fenola biće uvedene sledeće veličine:

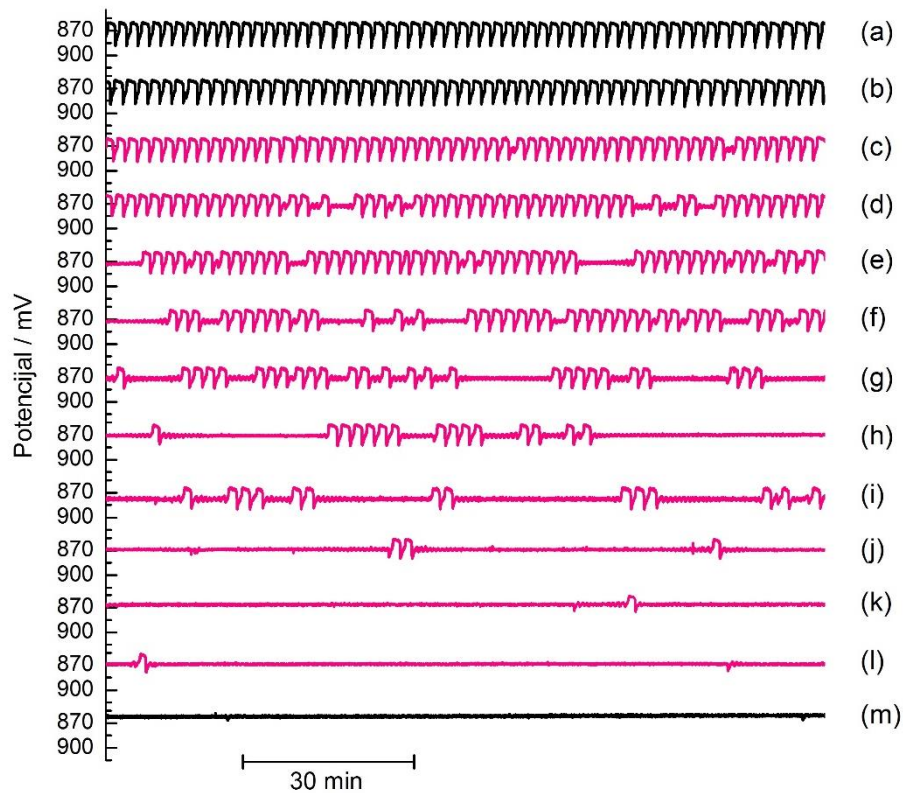
- Dužina trajanja prve sekvence oscilovanja, T_1
- Udeo intervala oscilacija malih amplituda, $\frac{T_G}{T - T_1}$
- Udeo intervala oscilacija velikih amplituda, $\frac{T_B}{T - T_1}$
- Broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena, $\frac{N_B}{T - T_1}$,

gde T označava ukupnu dužinu snimanja eksperimenta odnosno dužinu trajanja oscilograma.

6.3. Metode za analizu intermitentnog haosa dobijenog u *Bray-Liebhafsky* sistemu

Rezultati dobijeni u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu pokazuju da i najmanja promena temperature može imati važan uticaj na dinamičko stanje sistema. U skladu sa eksperimentalnom procedurom B i početnim koncentracijama $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M$, $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) M$ i $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) M$, specifičnoj brzini protoka $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ i brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ u opsegu temperatura od $T = (60.7 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ do $T = (63.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ zapažena su intermitentna haotična stanja. U saglasnosti sa već opisanom procedurom eksperimenti su vršeni u dva pravca najpre snižavanjem temperature a potom i povećanjem temperature kako bi se uočilo potencijalno postojanje histerezisa kao važne dinamičke karakteristike sistema.

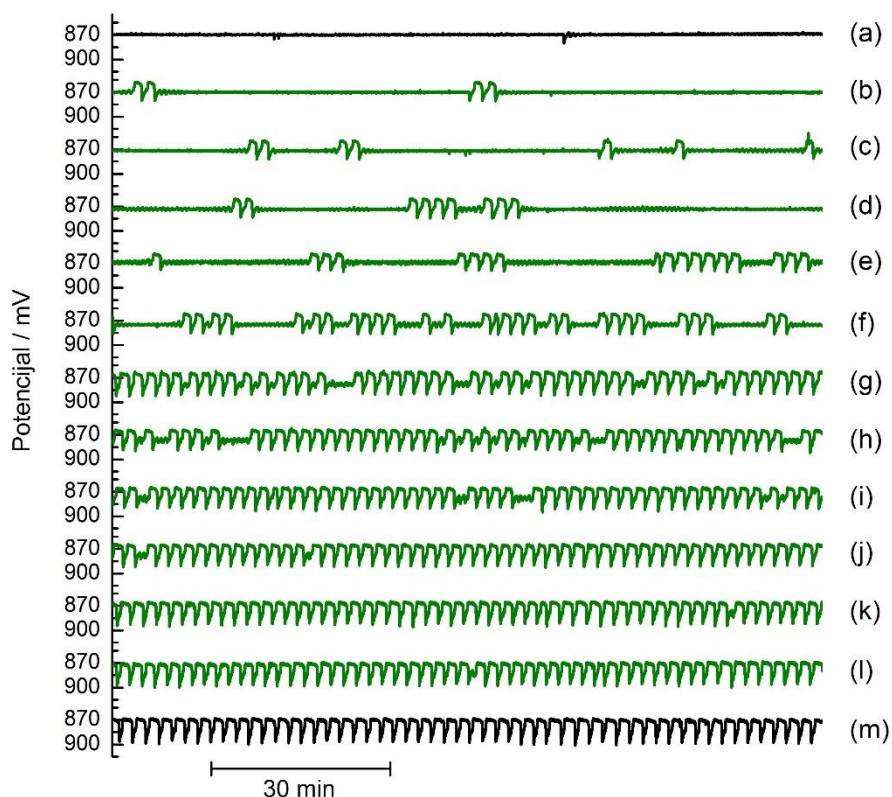
Na slikama 16. i 17. predstavljeni su segmenti oscilograma dobijenih najpre prilikom snižavanja a potom prilikom povećanja temperature sistema. Sa pomenutih slika se uočava da se pri gore navedenim eksperimentalnim uslovima intermitentna stanja zapažaju između oscilatornog stanja dobijenog na višim temperaturama ($T = (63.8 \pm 0.1)^\circ\text{C}$) i stacionarnog stanja okarakterisanog monotonom evolucijom sistema dobijenog na nižim temperaturama ($T = (60.4 \pm 0.1)^\circ\text{C}$).



Slika 16. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhaftsky* reakcionog sistema u otvorenom reaktoru od periodičnog dinamičkog stanja (63.8 °C i 63.3 °C) do ne-oscilatornog (60.4 °C) preko niza intermitentnih haotičnih stanja (ružičasti oscilogrami). Ova dinamička stanja dobijena su snižavanjem temperature sistema. Zbog jasnoće slike predstavljeni su pojedini delovi oscilograma (svaki u trajanju od 2 h i to svaki u intervalu od 0.1 h do 2.1 h).

Predstavljeni oscilogrami dobijeni su u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaftsky* sistemu za

sledeće uslove: $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M$, $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) M$,
 $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) M$, $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i
 $T = (63.8 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (a), $T = (63.3 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (b), $T = (62.9 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (c),
 $T = (62.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (d), $T = (62.3 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (e), $T = (62.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (f),
 $T = (61.8 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (g), $T = (61.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (h), $T = (61.4 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (i),
 $T = (61.2 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (j), $T = (61.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (k), $T = (60.7 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (l),
 $T = (60.4 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ (m).

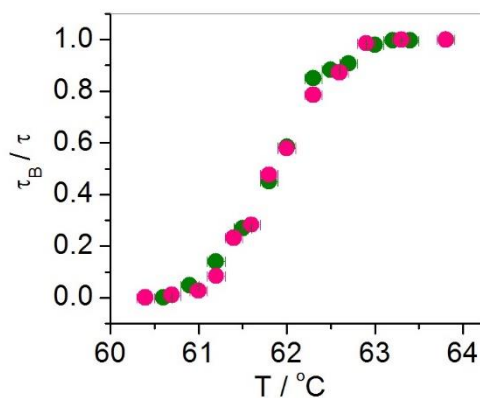


Slika 17. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema od ne-oscilatornog dinamičkog stanja (60.4°C) do periodičnog (63.8°C) preko niza različitih intermitentnih haotičnih stanja (zeleni oscilogrami). Ova dinamička stanja dobijena su povećanjem temperature sistema. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.1 h do 2.1 h. Predstavljeni oscilogrami dobijeni su u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu, za sledeće eksperimentalne uslove:

$$\begin{aligned}
 & [KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M, [H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) M, \\
 & [H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) M, j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}, \sigma = 900 \text{ rpm i} \\
 & T = (60.6 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (a)}, T = (60.9 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (b)}, T = (61.2 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (c)}, \\
 & T = (61.5 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (d)}, T = (61.8 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (e)}, T = (62.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (f)}, \\
 & T = (62.3 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (g)}, T = (62.5 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (h)}, T = (62.7 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (i)}, \\
 & T = (63.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (j)}, T = (63.2 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (k)}, T = (63.4 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (l)}, \\
 & T = (63.8 \pm 0.1)^{\circ}\text{C} \text{ (m)}.
 \end{aligned}$$

Sa slike 16. uočava se da postepenim snižavanjem temperature oscilatorno dinamičko stanje postepeno prelazi u intermitentan kaos, odnosno uočava se da se intervali oscilacija malih amplituda postepeno probijaju kroz regularne oscilacije. Ovi segmenti regularnih oscilacija se grupišu u intervale oscilacija velikih amplituda. Sniženjem temperature se postepeno menja regularnost intermitentnih stanja, naime udeo vremena koji zauzimaju intervali oscilacija velikih amplituda postepeno opada dok vremenski udeo koji zauzimaju intervali oscilacija malih amplituda postepeno raste. Nakon dostignutog stacionarnog stanja na $T = (60.4 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ povećanje temperature sistema dovodi do ponovne postepene pojave intermitentnih haotičnih stanja. Ovakva stanja postepeno se uočavaju povećanjem temperature preko sve učestalijih i dužih intermitentnih proboja odnosno intervala oscilacija velikih amplituda. I u pravcu povećanja temperature zapaža se slična promena regularnosti intermitentnih stanja u pogledu zastupljenosti intervala oscilacija malih i velikih amplituda.

Ukupan udeo vremena intermitentnog haotičnog stanja koji zauzimaju intervali oscilacija velikih amplituda predstavljen je u funkciji temperature na slici 18.



Slika 18. Temperaturska zavisnost vremenskog udela intervala oscilacija velikih amplituda.

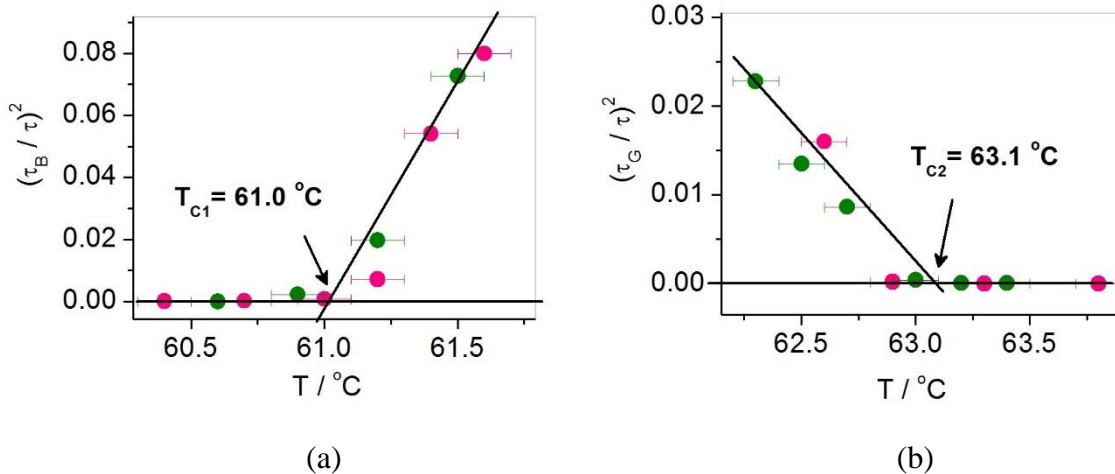
Ružičaste tačke odgovaraju pravcu snižavanja temperature, dok zelene tačke odgovaraju pravcu povećanja temperature. Pored intermitentnih haotičnih stanja, uračunati su i oni

rezultati pri kojima je sistem ostvario oscilatornu, $\tau_B / \tau = 1$ kao i monotonu evoluciju, $\tau_B / \tau = 0$.

Sa slike se sada i iz kvantitativnog aspekta uočava postepena promena regularnosti intermitentnog stanja. Takođe kako su dobijena intermitentna haotična stanja pri istim vrednostima temperature slična i nezavisna od pravca dejstva kontrolnog parametra, tako histerezis nije pronađen prilikom izvođenja eksperimenata sa sniženjem i povećanjem temperature.

Kako prilikom promene temperature sistema nisu uočeni nagli ili iznenadni prelazi odnosno promene dinamičkih stanja jer vremenski udeo intervala oscilacija velikih amplituda sa opadanjem temperature postepeno opada (slika 18.), te je ovaj fenomen formalno sličan pojavljivanju graničnog kruga iz stabilnog stacionarnog stanja preko superkritične *Andronov-Hopf*-ove bifurkacije. Na slici 18. je predstavljena temperaturska zavisnost vremenskog udela intervala oscilacija velikih amplituda, a neodređenosti na apscisi odgovaraju vrednosti od $\pm 0.1^{\circ}C$ i predstavljaju tačnost održavanja temperature.

Zbog uočene formalne sličnosti sa superkritičnom *Andronov-Hopf*-ovom bifurkacijom na slici 19. su predstavljene zavisnosti kvadrata vremenskog udela intervala oscilacija velikih amplituda $(\tau_B/\tau)^2$ i kvadrata vremenskog udela intervala oscilacija malih amplituda $(\tau_G/\tau)^2$ u funkciji kontrolnog parametra odnosno temperature. I na slici 19. neodređenosti nanete duž apscise odgovaraju vrednosti od $\pm 0.1^{\circ}C$ i predstavljaju tačnost održavanja temperature. Iz dobijenih funkcionalnih zavisnosti kvadrata vremenskih udela intervala oscilacija malih i velikih amplituda u okolini graničnih vrednosti temperature sa slike 19. procenjene su kritične vrednosti kontrolnog parametra pri kojima se mogu ostvariti intermitentna haotična stanja. Prva kritična vrednost kontrolnog parametra dobijena je iz zavisnosti kvadrata vremenskog udela intervala oscilacija velikih amplituda od temperature (slika 19. a) i procenjena je na slici na naznačenom preseku. Ova kritična vrednost temperature iznosi $T_{C1} = 61.0^{\circ}C$ i predstavlja kritičnu temperaturu za proboj intervala oscilacija velikih amplituda iz stacionarnog stanja.

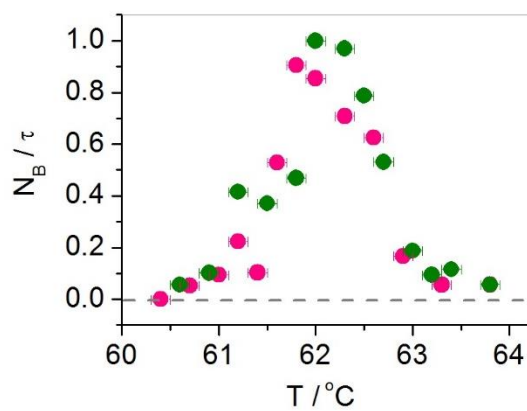


Slika 19. Zavisnost kvadrata vremenskog udela intervala oscilacija velikih amplituda (a) i kvadrata vremenskog udela intervala oscilacija malih amplituda od temperature. Ružičaste tačke odgovaraju rezultatima dobijenim pri sniženju temperature, dok zelene tačke predstavljaju rezultate dobijene pri povećanju temperature.

Druga kritična temperatura dobijena je naznačenim presekom na slici 19. b dobijenim iz zavisnosti kvadrata vremenskog udela intervala oscilacija malih amplituda od temperature. Vrednost druge kritične temperature je $T_{C2} = 63.1^\circ\text{C}$ i ona je kritična za pojavljivanje intervala oscilacija malih amplituda koji izviru iz regularnih oscilacija. Drugim rečima, intermitentna haotična stanja se, pod definisanim eksperimentalnim uslovima, javljaju u ovom uzanom temperaturskom intervalu od $T_{C1} = 61.0^\circ\text{C}$ do $T_{C2} = 63.1^\circ\text{C}$, što je u odličnom slaganju sa eksperimentalno dobijenim oscilogramima u okolini ovih kritičnih vrednosti.

Pored navedenih korelacija uočena je još jedna interesantna zavisnost. Sa porastom temperature, broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (N_B / τ) najpre raste (nakon kritične temperature T_{C1}) zatim dostiže maksimum (u intervalu između 62.0°C i 62.3°C) i na kraju opada (neposredno pre druge kritične temperature T_{C2}). Kako intermitentna haotična stanja postepeno nastaju u okolini bifurkacionih tačaka, odnosno intervali oscilacija velikih amplituda se probijaju iz stacionarnog stanja a intervali oscilacija

malih amplituda postepeno izviru iz regularnih oscilacija bilo je i očekivano da će najveći broj intervala oscilacija malih i velikih amplituda a samim tim i njihova najhaotičnija raspodela da bude upravo na sredini temperaturskog intervala u čijim se granicama uočavaju. Dakle, zapaža se da broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u temperaturskoj regiji u kojoj su intermitentna haotična stanja uočena ima formu funkcije normalne raspodele (slika 20.). Na slici 20. neodređenosti duž apscise odgovaraju vrednosti od $\pm 0.1^{\circ}C$ i predstavljaju tačnost održavanja temperature.



Slika 20. Zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena od temperature sistema.

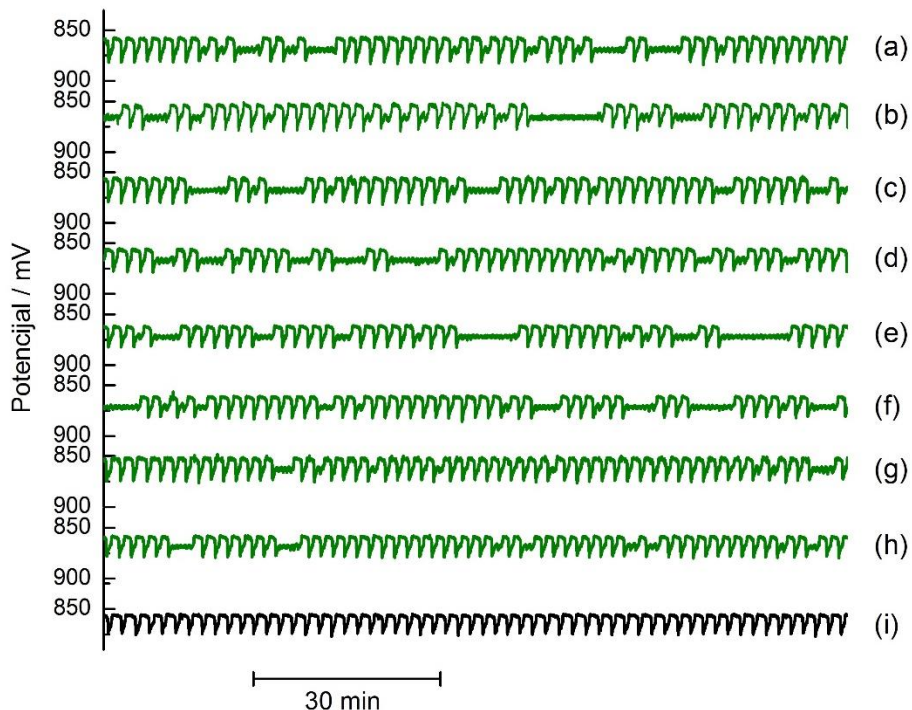
Nakon rezultata dobijenih, u razmatranoj eksperimentalnoj seriji u kojoj je varirana temperatura sistema, i u kojoj je zapažen opseg temperaturskih vrednosti u čijim granicama se javljaju intermitentna haotična stanja, radi potpunije analize faznog prostora u kom se intermitentana stanja mogu naći izvršene su eksperimentalne serije u kojima su varirani ostali važni parametri sistema poput specifične brzine protoka i početne koncentracije reaktanata. Međutim, pre toga je potrebno bilo definisati uslove za polazni eksperiment u svakoj seriji. Kako je eksperimentalno generisanje intermitentnih stanja teško zbog činjenice da se one javljaju u jako uzanom opsegu vrednosti kontrolnih parametara smisao odabira eksperimentalnih uslova početnog eksperimenta ležao je u činjenici da to budu oni uslovi pri kojima je intermitentno stanje već dobijeno pa zatim iz tog stanja vršiti promene određenog

kontrolnog parametra sistema kako bi se ispitalo za koje vrednosti i da li se pri još nekim vrednostima kontrolnog parametra može generisati ovako složena dinamika. Za polazni eksperiment u svim narednim serijama u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu uzeti su oni eksperimentalni uslovi koji odgovaraju maksimumu funkcije normalne raspodele koja opisuje temperatursku zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (slika 20.). Dakle u svim eksperimentalnim serijama temperatura reakcionog sistema je održavana konstantnom na $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ dok su ostali parametri sistema za svaki polazni eksperiment serije bili: $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M$, $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) M$, $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) M$, $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ i $\sigma = 900 \text{ rpm}$.

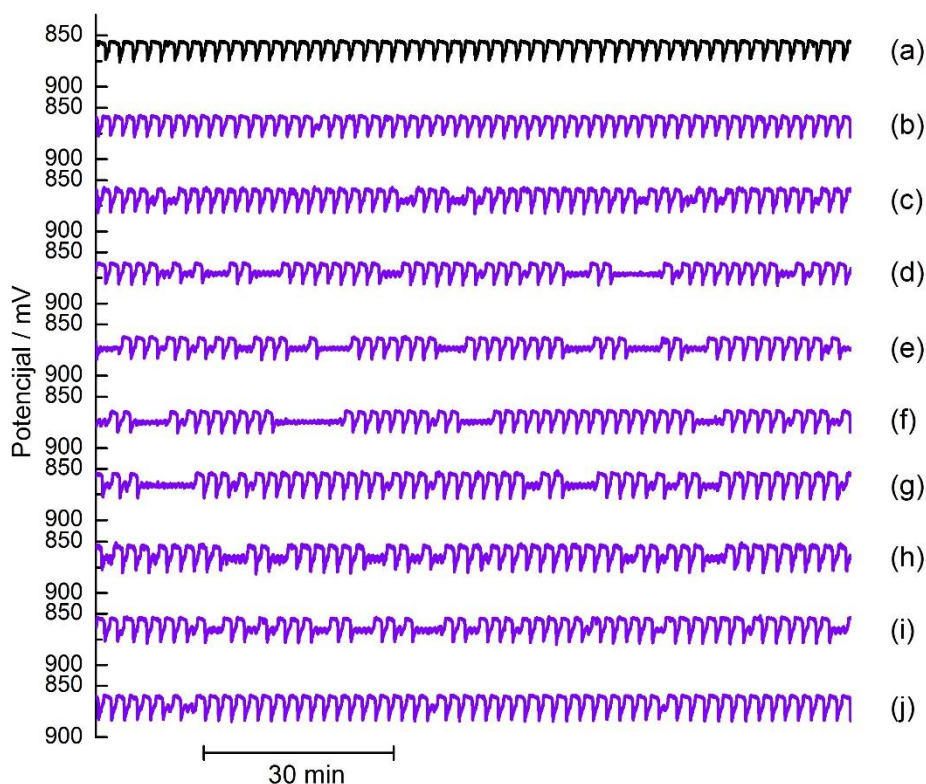
Nakon određenih uslova za polazni eksperiment serije izvršeni su eksperimenti u kojima je varirana specifična brzina protoka, u oba pravca kao i u slučaju promene temperature, dakle u pravcu povećanja i smanjenja protoka. Dinamička stanja koja su ovom prilikom uočena u pravcu povećanja specifične brzine protoka data su na slici 21, dok su rezultati dobijeni prilikom smanjenja specifične brzine protoka dati na slici 22.

Za razliku od eksperimentalne serije gde je varirana temperatura sistema u kojoj su intermitentna haotična stanja dobijena između oscilatornog i stacionarnog stanja, u razmatranom slučaju intermitentna stanja su dobijena u opsegu specifičnih brzina protoka od $j_0 = (0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = (0.101 \pm 0.004) \text{ min}^{-1}$, dinamičko stanje okarakterisano regularnim oscilacijama dobijeno je za vrednosti $j_0 = (0.113 \pm 0.004) \text{ min}^{-1}$ i $j_0 = (0.126 \pm 0.005) \text{ min}^{-1}$, dok stacionarno stanje nije zapaženo. Naime, za peristaltičke pumpe i za debljine creva peristaltičkih pumpi koja su korišćena minimalna vrednost specifične brzine protoka koja je mogla da se postigne iznosila je upravo $j_0 = (0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$.

U skladu sa načinom obrade rezultata dobijenih prilikom promene temperature sistema tako su i rezultati dobijeni varijacijom specifične brzine protoka obrađeni na isti način, pomoću uvedenih veličina udela intervala oscilacija velikih amplituda, τ_B/τ i ukupnog broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena, N_B/τ .



Slika 21. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema dobijena povećanjem specifične brzine protoka. Intermittentna haotična stanja (zeleni oscilogrami) dobijena su u intervalu od $j_0 = (0.032 \pm 0.01) \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = (0.088 \pm 0.003) \text{ min}^{-1}$, dok su regularne oscilacije dobijene za vrednost $j_0 = (0.113 \pm 0.004) \text{ min}^{-1}$. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.1 h do 2.1 h, dobijeni pri sledećim uslovima: $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i $j_0 = (0.032 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ (a), $j_0 = (0.034 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ (b), $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ (c), $j_0 = (0.044 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ (d), $j_0 = (0.050 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$ (e), $j_0 = (0.057 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$ (f), $j_0 = (0.075 \pm 0.003) \text{ min}^{-1}$ (g), $j_0 = (0.088 \pm 0.003) \text{ min}^{-1}$ (h) i $j_0 = (0.113 \pm 0.004) \text{ min}^{-1}$ (i).



Slika 22. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema dobijena smanjenjem specifične brzine protoka. Intermitentna haotična stanja (ljubičasti oscilogrami) dobijena su u intervalu od $j_0 = (0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = (0.101 \pm 0.004) \text{ min}^{-1}$, dok su regularne oscilacije dobijene za vrednost $j_0 = (0.126 \pm 0.005) \text{ min}^{-1}$. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.1 h do 2.1 h, dobijeni pri sledećim uslovima: $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,

$$[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M i}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}, \sigma = 900 \text{ rpm i}$$

$$j_0 = (0.126 \pm 0.005) \text{ min}^{-1} \text{ (a)}, j_0 = (0.101 \pm 0.004) \text{ min}^{-1} \text{ (b)},$$

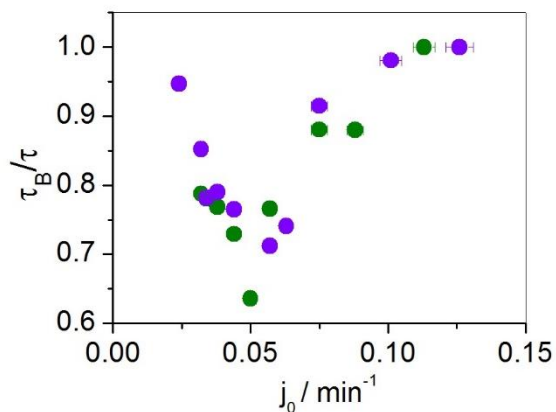
$$j_0 = (0.075 \pm 0.003) \text{ min}^{-1} \text{ (c)}, j_0 = (0.063 \pm 0.002) \text{ min}^{-1} \text{ (d)},$$

$$j_0 = (0.057 \pm 0.002) \text{ min}^{-1} \text{ (e)}, j_0 = (0.044 \pm 0.001) \text{ min}^{-1} \text{ (f)},$$

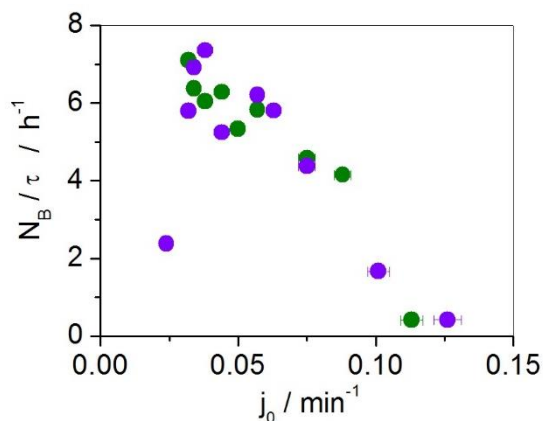
$$j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1} \text{ (g)}, j_0 = (0.034 \pm 0.001) \text{ min}^{-1} \text{ (h)},$$

$$j_0 = (0.032 \pm 0.001) \text{ min}^{-1} \text{ (i) i } j_0 = (0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1} \text{ (j)}.$$

Zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda od specifične brzine protoka data je na slici 23. dok je zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena od specifične brzine protoka data na slici 24.



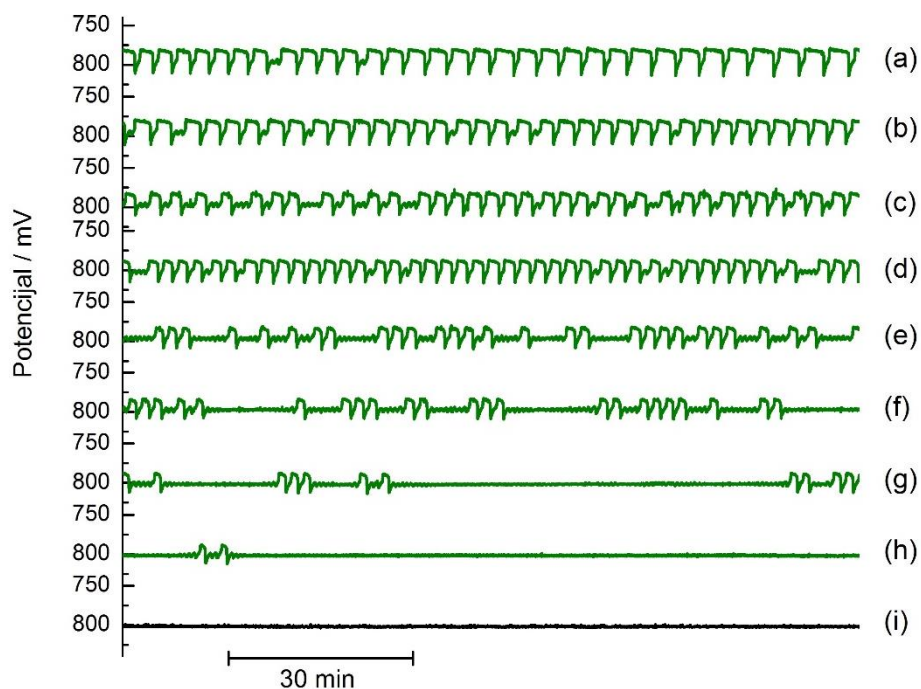
Slika 23. Promena udela intervala oscilacija velikih amplituda u intermitentnom stanju sa promenom specifične brzine protoka. Zelene tačke odgovaraju rezultatima dobijenim povećanjem a ljubičaste tačke odgovaraju rezultatima dobijenim pri smanjenju specifične brzine protoka.



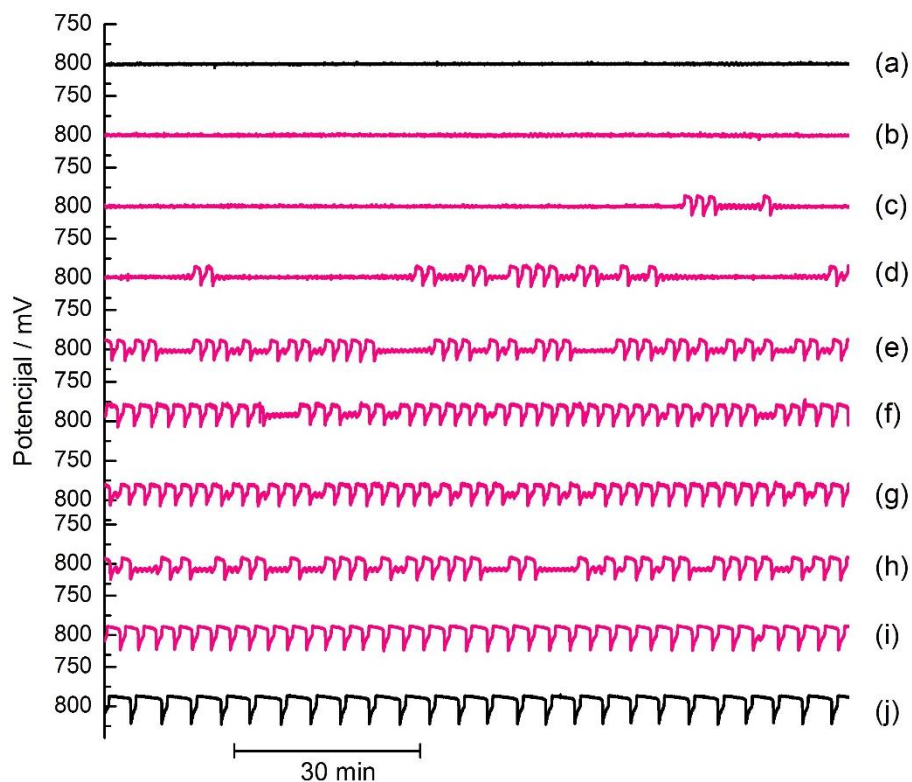
Slika 24. Zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji specifične brzine protoka. Zelene tačke odgovaraju rezultatima dobijenim povećanjem a ljubičaste tačke odgovaraju rezultatima dobijenim pri smanjenju specifične brzine protoka.

Na slici 23. uočava se da udeo intervala oscilacija velikih amplituda postepeno opada sa povećanjem specifične brzine protoka dostiže minimalnu vrednost za $j_0 = (0.050 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$ nakon čega ponovo raste dostižući maksimalnu vrednost odnosno dostižući dinamičko stanje okarakterisano regularnim oscilacijama. Na slici 24. uočava se slična zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena sa onom dobijenom prilikom promene temperature, sa razlikom da je zavisnost dobijena od specifične brzine protoka asimetrična funkcija raspodele, pri čemu asimetričnost može biti i posledica nedostatka rezultata sa strane nižih vrednosti j_0 koje iz već pomenutih tehničkih razloga nisu dobijene u sprovedenim eksperimentima.

Intermitentna haotična stanja uočena su i pri promeni početne koncentracije kalijum-jodata i to u oba pravca, naime pri povećanju i smanjenju koncentracije. Na slikama 25. i 26. predstavljena su eksperimentalno dobijena dinamička stanja *Bray-Liebhaufsky* sistema pri povećanju i smanjenju koncentracije kalijum-jodata kao kontrolnog parametra sistema. Kao i u slučaju kada je kontrolni parametar bila temperatura sistema i pri promeni početne koncentracije kalijum-jodata intermitentna haotična stanja dobijena su u uzanom intervalu vrednosti kontrolnog parametra između stacionarnog i oscilatornog dinamičkog stanja. Stacionarno stanje uočeno je pri početnim koncentracijama kalijum-jodata od $[\text{KIO}_3]_0 = (0.047 \pm 0.002) \text{ M}$ i $[\text{KIO}_3]_0 = (0.044 \pm 0.002) \text{ M}$, dok je pri $[\text{KIO}_3]_0 = (0.027 \pm 0.001) \text{ M}$ uočeno oscilatorno dinamičko stanje.



Slika 25. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema dobijena povećanjem početne koncentracije kalijum-jodata. Intermitentna haotična stanja predstavljeni su zelenim oscilogramima, dok je dobijeno stacionarno stanje predstavljeno crnim oscilogramom. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.2 h do 2.2 h, dobijeni pri sledećim uslovima: $\sigma = 900 \text{ rpm}$, $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.030 \pm 0.001) \text{ M}$ (a), $[\text{KIO}_3]_0 = (0.033 \pm 0.001) \text{ M}$ (b), $[\text{KIO}_3]_0 = (0.034 \pm 0.001) \text{ M}$ (c), $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$ (d), $[\text{KIO}_3]_0 = (0.036 \pm 0.001) \text{ M}$ (e), $[\text{KIO}_3]_0 = (0.037 \pm 0.001) \text{ M}$ (f), $[\text{KIO}_3]_0 = (0.040 \pm 0.002) \text{ M}$ (g), $[\text{KIO}_3]_0 = (0.044 \pm 0.002) \text{ M}$ (h) i $[\text{KIO}_3]_0 = (0.047 \pm 0.002) \text{ M}$ (i).



Slika 26. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema dobijena smanjenjem početne koncentracije kalijum-jodata. Intermitentna haotična stanja predstavljen su ružičastim oscilogramima, dok su periodično i stacionarno stanje predstavljeni crnim oscilogramom. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.2 h do 2.2 h, dobijeni pri sledećim uslovima: $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$,

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M} \text{ i } [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M},$$

$$[\text{KIO}_3]_0 = (0.044 \pm 0.002) \text{ M} \text{ (a)}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.042 \pm 0.002) \text{ M} \text{ (b)},$$

$$[\text{KIO}_3]_0 = (0.040 \pm 0.002) \text{ M} \text{ (c)}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.039 \pm 0.002) \text{ M} \text{ (d)},$$

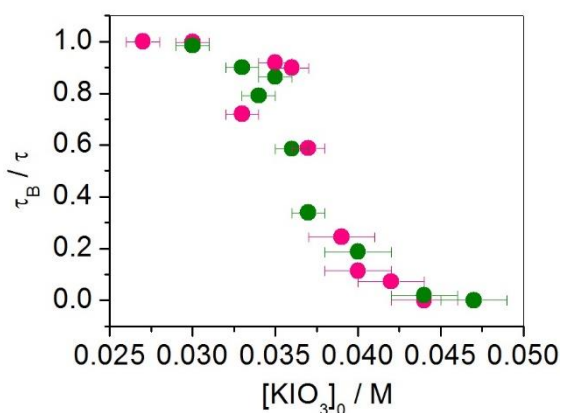
$$[\text{KIO}_3]_0 = (0.037 \pm 0.001) \text{ M} \text{ (e)}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.036 \pm 0.001) \text{ M} \text{ (f)},$$

$$[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M} \text{ (g)}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.033 \pm 0.001) \text{ M} \text{ (h)},$$

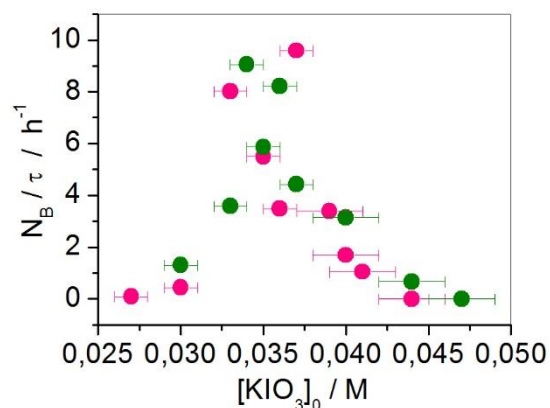
$$[\text{KIO}_3]_0 = (0.030 \pm 0.001) \text{ M} \text{ (i) i } [\text{KIO}_3]_0 = (0.027 \pm 0.001) \text{ M} \text{ (j)}.$$

Sa slika 25. i 26. se uočava da nezavisno od pravca promene kontrolnog parametra odnosno početne protočne koncentracije kalijum-jodata intermitentna haotična stanja se postepeno javljaju između dva granična dinamička stanja odnosno oscilatornog i stacionarnog. Naime smanjenje početne protočne koncentracije kalijum-jodata dovodi do postepene pojave intermitentnih proboja pri čemu sa daljim smanjenjem udeo intervala oscilacija velikih amplituda postepeno počinje da raste sve dok se dostigne oscilatorno stanje. Isto tako porast početne protočne koncentracije kalijum-jodata dovodi do postepenog izviranja intervala oscilacija malih amplituda iz regularnih oscilacija pri čemu sa povećanjem koncentracije udeo intervala oscilacija malih amplituda raste sve dok sistem ne dostigne stacionarno stanje.

Uočene kvalitativne regularnosti intermitentnih stanja mogu se predstaviti i kvantitativno preko već uvedenih veličina. Na slici 27. predstavljena je dobijena zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda u funkciji koncentracije kalijum-jodata a na slici 28. je data dobijena zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji koncentracije kalijum-jodata.



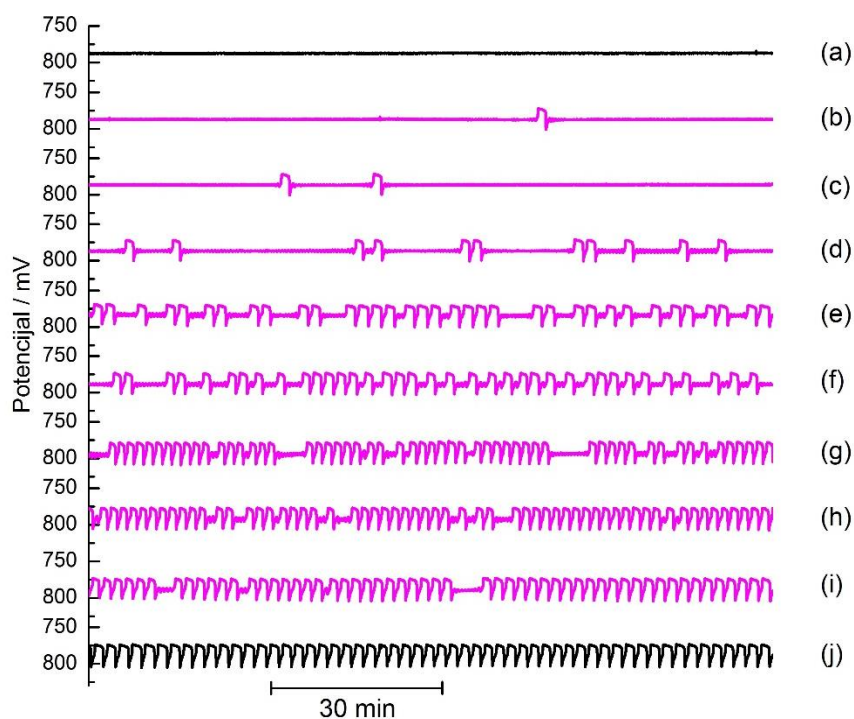
Slika 27. Zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda u funkciji početne koncentracije kalijum-jodata. Zelene tačke odgovaraju rezultatima dobijenim povećanjem a ružičaste tačke odgovaraju rezultatima dobijenim pri smanjenju koncentracije kalijum-jodata.



Slika 28. Zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u funkciji početne koncentracije kalijum-jodata kao kontrolnog parametra sistema. Zelene tačke predstavljaju rezultate dobijene povećanjem a ružičaste tačke rezultate dobijene pri smanjenju koncentracije kalijum-jodata.

Rezultati sa slika 27. i 28. u odgovaraju oblicima zakonitosti dobijenih u eksperimentalnoj seriji gde je varirana temperatura sistema (slike 18. i 20.).

Fenomen intermitentnog haosa takođe je uočen pri promeni početne koncentracije vodonik-peroksida u skladu sa opisanom eksperimentalnom procedurom B. Intermitentna haotična stanja uočena su u oba pravca promene kontrolnog parametra odnosno, i pri povećanju i smanjenju koncentracije vodonik-peroksida. Na slikama 29. i 30. predstavljena su dinamička stanja *Bray-Liebhafsky* sistema koja su dobijena pri povećanju i smanjenju koncentracije vodonik-peroksida. Sa pomenutih slika se uočava da se intermitentna haotična stanja zapažaju između oscilatornog i stacionarnog stanja pri čemu njihova regularnost zavisi od koncentracije vodonik-peroksida.



Slika 29. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema dobijena smanjenjem početne koncentracije vodonik-peroksida. Intermitentna haotična stanja predstavljen su ružičastim oscilogramima, dok su periodično i stacionarno stanje predstavljeni crnim oscilogramom. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.2 h do 2.2 h, dobijeni pri sledećim uslovima:

$$j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}, T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}, \sigma = 900 \text{ rpm},$$

$$[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}, [H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M},$$

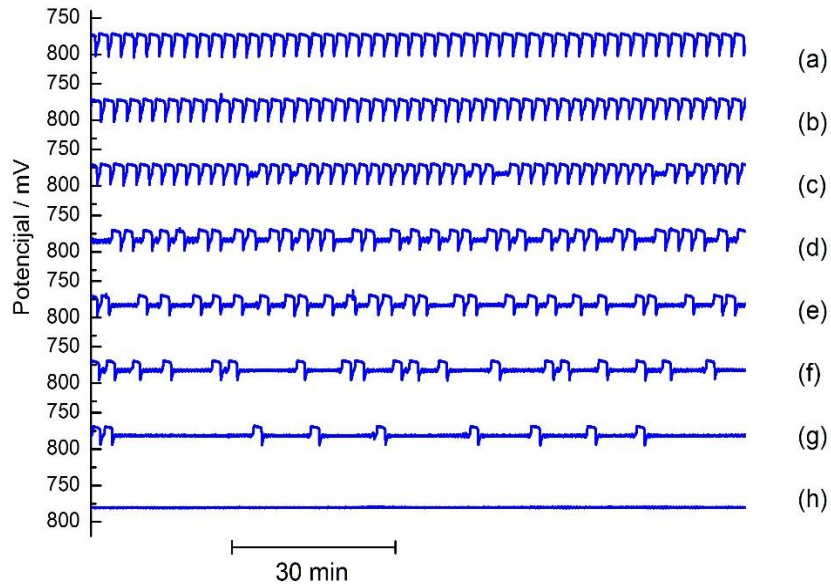
$$[H_2O_2]_0 = (0.35 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (a)}, [H_2O_2]_0 = (0.32 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (b)},$$

$$[H_2O_2]_0 = (0.31 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (c)}, [H_2O_2]_0 = (0.29 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (d)},$$

$$[H_2O_2]_0 = (0.28 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (e)}, [H_2O_2]_0 = (0.26 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (f)},$$

$$[H_2O_2]_0 = (0.25 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (g)}, [H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (h)},$$

$$[H_2O_2]_0 = (0.23 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (i)} \text{ i } [H_2O_2]_0 = (0.22 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (j)}$$



Slika 30. Promena regularnosti intermitentnih haotičnih stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema dobijena povećanjem početne koncentracije vodonik-peroksida. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.2 h do 2.2 h, dobijeni pri sledećim uslovima: $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$,

$$\sigma = 900 \text{ rpm}, [\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M},$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.23 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (a)},$$

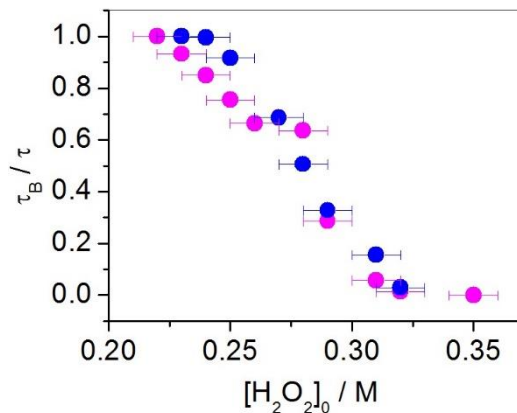
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (b)}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.25 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (c)},$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.27 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (d)}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.28 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (e)},$$

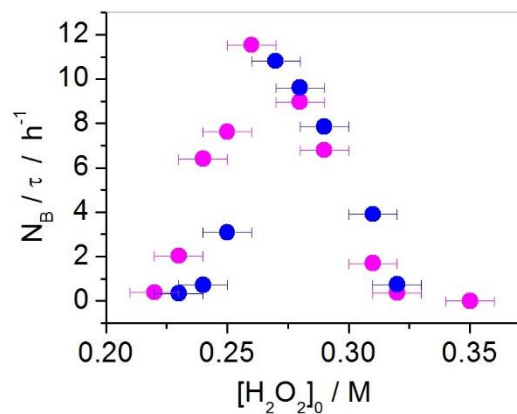
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.29 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (f)}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.31 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (g) i}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.32 \pm 0.01) \text{ M} \text{ (h)}.$$

Dobijeni rezultati su i u ovoj seriji eksperimenata obrađeni na isti način i predstavljeni su na slikama 31. i 32.



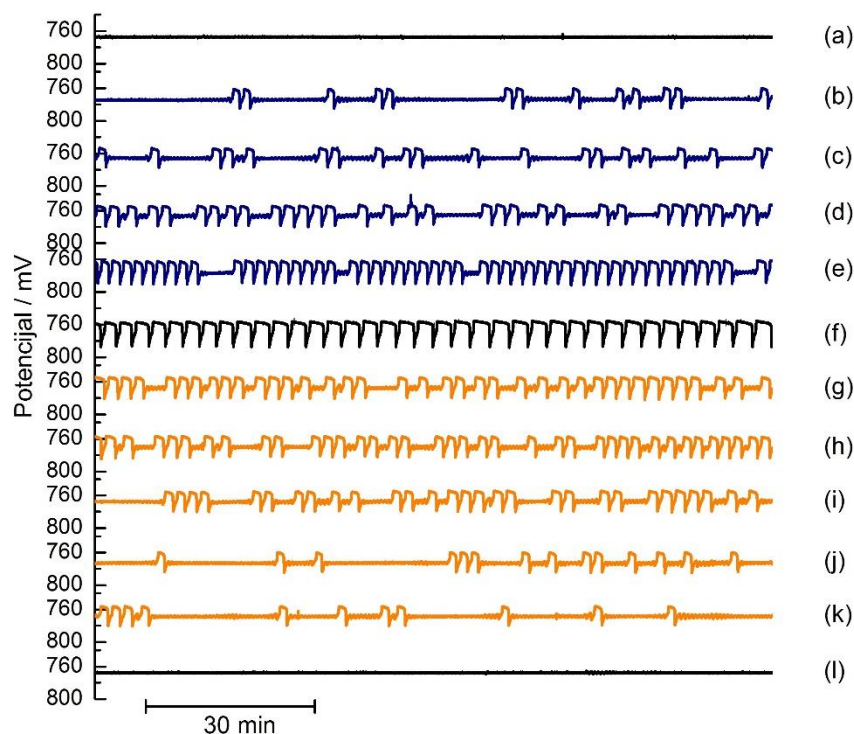
Slika 31. Zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda u intermitentnom stanju u funkciji početne koncentracije vodonik-peroksida. Plave tačke odgovaraju rezultatima dobijenim povećanjem a ružičaste tačke odgovaraju rezultatima dobijenim pri smanjenju koncentracije vodonik-peroksida.



Slika 32. Zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u funkciji početne koncentracije vodonik-peroksida kao kontrolnog parametra sistema. Plave tačke predstavljaju rezultate dobijene povećanjem a ružičaste tačke rezultate dobijene pri smanjenju koncentracije vodonik-peroksida.

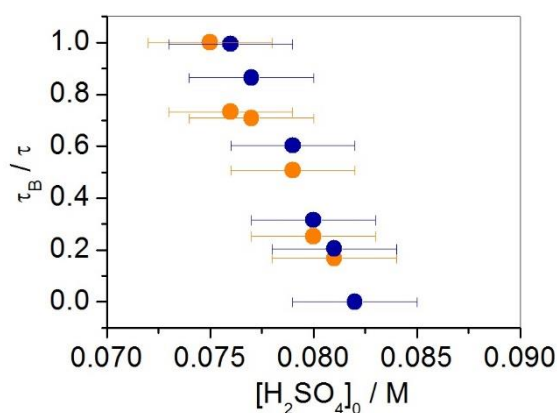
Kao i u svim prethodnim vremenskim serijama i u ovoj je potvrđena osobina regularnosti intermitentnih oscilacija odnosno potvrđen je sličan oblik funkcionalne zavisnosti broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji kontrolnog parametra sistema odnosno koncentracije vodonik-peroksida.

Na kraju su intermitentna haotična stanja u skladu sa eksperimentalnom procedurom B dobijena i pri povećanju i smanjenju početne koncentracije sumporne kiseline. Na slici 33. predstavljena su dinamička stanja *Bray-Liebhafsky* sistema dobijena smanjenjem i povećanjem početne koncentracije sumporne kiseline. I u ovom slučaju su intermitentna stanja uočena između stacionarnog i oscilatornog dinamičkog stanja i zapaženo je da regularnost dobijenog intermitentnog haosa zavisi od vrednosti početne koncentracije sumporne kiseline.

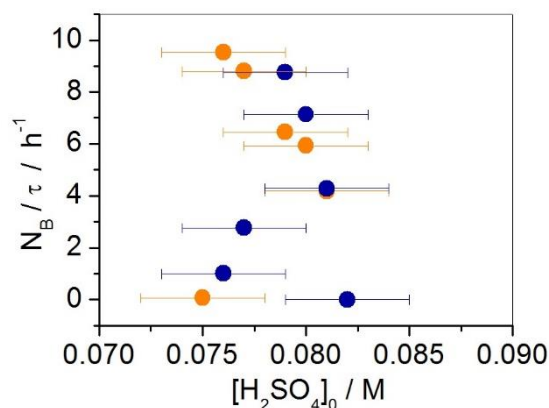


Slika 33. Promena dinamičkog stanja *Bray-Liebhafsky* reakcionog sistema dobijena povećanjem i smanjenjem početne koncentracije sumporne kiseline. Periodična i stacionarna stanja predstavljena su crnim oscilogramima dok su intermitentna stanja predstavljena teget (pravac povećanja koncentracije sumporne kiseline) i narandžastim (pravac smanjenja koncentracije sumporne kiseline) oscilogramima. Na slici su predstavljeni segmenti oscilograma u trajanju od 2 h, i to svaki u intervalu od 0.1 h do 2.1 h, dobijeni pri sledećim uslovima: $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$, $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[H_2SO_4]_0 = (0.082 \pm 0.003) \text{ M}$ (a), $[H_2SO_4]_0 = (0.081 \pm 0.003) \text{ M}$ (b), $[H_2SO_4]_0 = (0.080 \pm 0.003) \text{ M}$ (c), $[H_2SO_4]_0 = (0.079 \pm 0.003) \text{ M}$ (d), $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$ (e), $[H_2SO_4]_0 = (0.075 \pm 0.003) \text{ M}$ (f), $[H_2SO_4]_0 = (0.076 \pm 0.003) \text{ M}$ (g), $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$ (h), $[H_2SO_4]_0 = (0.079 \pm 0.003) \text{ M}$ (i), $[H_2SO_4]_0 = (0.080 \pm 0.003) \text{ M}$ (j), $[H_2SO_4]_0 = (0.081 \pm 0.003) \text{ M}$ (k) i $[H_2SO_4]_0 = (0.082 \pm 0.003) \text{ M}$ (l).

U skladu sa predloženom metodom i prilikom variranja početne protočne koncentracije sumporne kiseline kao kontrolnog parametra sistema rezultati su obrađeni preko udela intervala oscilacija velikih amplituda i broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena. Zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda od koncentracije sumporne kiseline dat je na slici 34. dok je zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda od koncentracije sumporne kiseline dat na slici 35.



Slika 34. Zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda od koncentracije sumporne kiseline kao kontrolnog parametra sistema, narandžaste tačke predstavljaju rezultate dobijene prilikom smanjenja koncentracije sumporne kiseline dok teget tačke odgovaraju rezultatima dobijenim pri povećanju koncentracije sumporne kiseline.



Slika 35. Zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena od koncentracije sumporne kiseline kao kontrolnog parametra sistema, narandžaste tačke predstavljaju rezultate dobijene prilikom smanjenja koncentracije sumporne kiseline dok teget tačke odgovaraju rezultatima dobijenim pri povećanju koncentracije sumporne kiseline.

Sa slika 34. i 35. uočava se da je opseg ispitivanja uzan u odnosu na apsolutnu grešku merenja. Iz ovog razloga zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji početne protočne koncentracije sumporne kiseline nije mogla sa sigurnošću biti opisana funkcijom raspodele.

Iz svih rezultata dobijenih u eksperimentalnim serijama sprovedenim u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu može se zaključiti da uvedena veličina broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (N_B/τ) u funkciji primenjenog kontrolnog parametra (izuzev početne protočne koncentracije sumporne kiseline) zadržava sličan oblik funkcionalne zavisnosti bez obzira na to koji je kontrolni parametar sistema variran. U poglavlju 6.5.2. ovog rada obrazložen je uočen dinamički karakter i značaj veličine N_B/τ uvedene radi analize intermitentnih stanja.

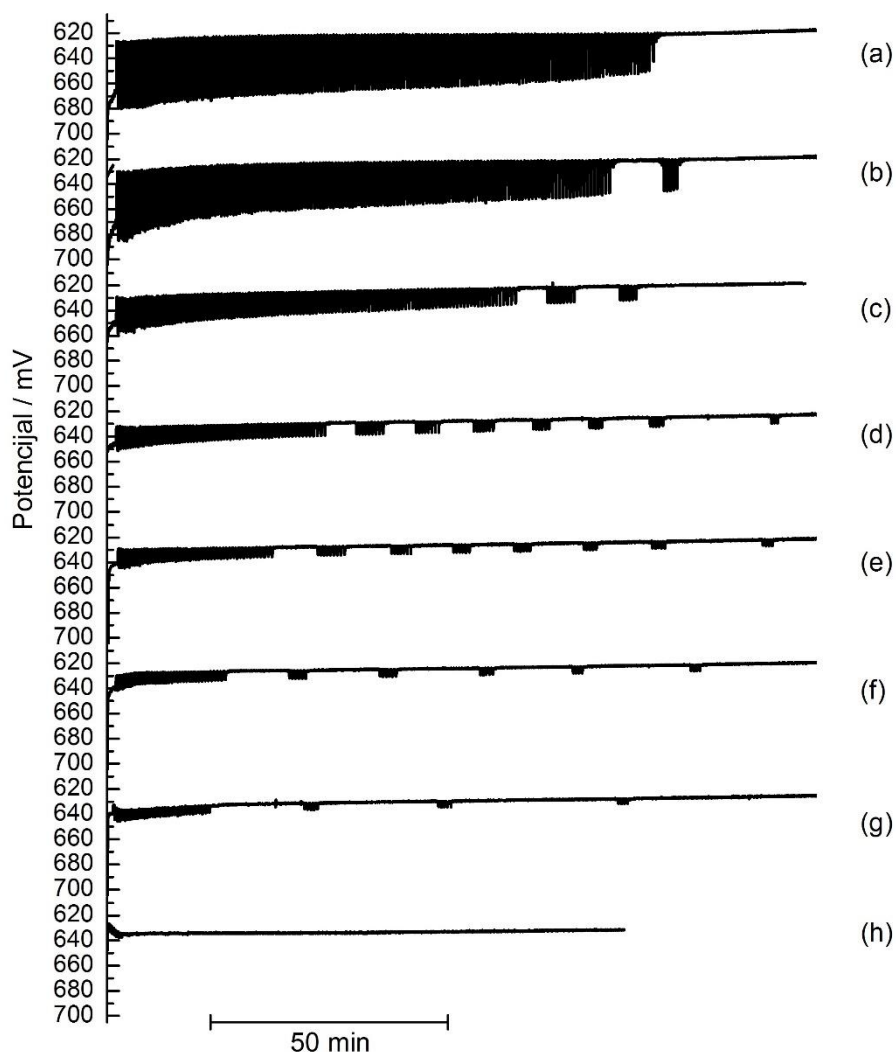
6.4. Metode za analizu intermitentnog haosa dobijenog u *Briggs-Rauscher* sistemu

Kao što je u poglavlju 6.2. pomenuto, karakteristike intermitentnog stanja, odnosno njihova struktura i regularnost, u *Briggs-Rauscher* sistemu značajno zavise od koncentracije fenola kao hemijskog perturbatora. Zahvaljujući ovoj činjenici razvijen je novi pristup odnosno metod pomoću koga se intermitentna stanja mogu analizirati. Suština metode analize zasnovana je na kvantizaciji kvalitativnih karakteristika intermitentnih stanja. O ovim kvalitativnim osobinama bilo je reči u poglavlju 6.2. a u ovom delu rada je predstavljena obrada dobijenih rezultata u *Briggs-Rauscher* sistemu kako u zatvorenom tako i u otvorenom reaktoru.

Najpre će biti predstavljena analiza i obrada rezultata dobijenih u zatvorenom reaktoru.

Na slici 36. dati su pojedini oscilogrami dobijeni u zatvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu u prisustvu različitih koncentracija fenola. Sa slike 36. se uočava da će koncentracija fenola značajno uticati na vrednosti karakterističnih osobina oscilograma poput: dužine trajanja intervala oscilacija velikih amplituda (T_B), dužine trajanja intervala oscilacija malih amplituda (T_G), broja intervala oscilacija velikih amplituda (N_B), prosečanog broja oscilacija velikih amplituda u intervalu ($\langle N_O \rangle$), dužine trajanja prve sekvence oscilovanja, (T_1) i dužine indukcionog perioda (T_{ind}). Vrednosti svih navedenih karakteristika intermitentnih stanja dobijenih za različite koncentracije fenola u *Briggs-Rauscher* sistemu u zatvorenom reaktoru date su u tabeli 2. Iz eksperimentalno dobijenih rezultata datih u tabeli 2. jasno se vidi da je prvo intermitentno haotično stanje uočeno pri koncentraciji fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (18.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ i da je ono okarakterisano pojavom samo jednog intervala oscilacija velikih amplituda u kome se javilo svega 5 oscilacija velikih amplituda. Dalji porast koncentracije fenola uticao je na promenu regularnosti intermitentnog stanja u kojima se generisao sve veći broj haotično raspoređenih intervala oscilacija velikih amplituda. Broj intervala oscilacija velikih amplituda dostiže maksimalnu vrednost pri

koncentracijama fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (25 \pm 1) \mu\text{M}$ i $[\text{PhOH}]_0 = (28 \pm 1) \mu\text{M}$ nakon čega dalji porast koncentracije fenola dovodi do smanjenja broja intervala oscilacija velikih amplituda. Porast koncentracije fenola u zatvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu ima značajan uticaj i na dužinu trajanja prve sekvence oscilovanja, T_1 ali i na veličinu amplitude oscilovanja kako oscilacija u prvoj sekvenci tako i u intervalima oscilacija velikih amplituda. Naime, porast koncentracije fenola smanjuje amplitude oscilovanja (slika 36) kako oscilacija u prvoj sekvenci, tako i u intervalima oscilacija velikih amplituda, što i nije iznenađujuća činjenica jer je u literaturi već poznato da fenol "guši" oscilacije, odnosno skraćuje period oscilovanja, ali i utiče na smanjenje amplitude oscilovanja. Iz tabele 2. uočava se da pri koncentracijama fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (14.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$, $[\text{PhOH}]_0 = (16.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ i $[\text{PhOH}]_0 = (17.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ intermitentna stanja nisu uočena već samo periodično stanje regularnih oscilacija velikih amplituda, dok je koncentracija fenola u sistemu od $[\text{PhOH}]_0 = (40 \pm 1) \mu\text{M}$ potpuno "ugušila" oscilatornu evoluciju sistema.



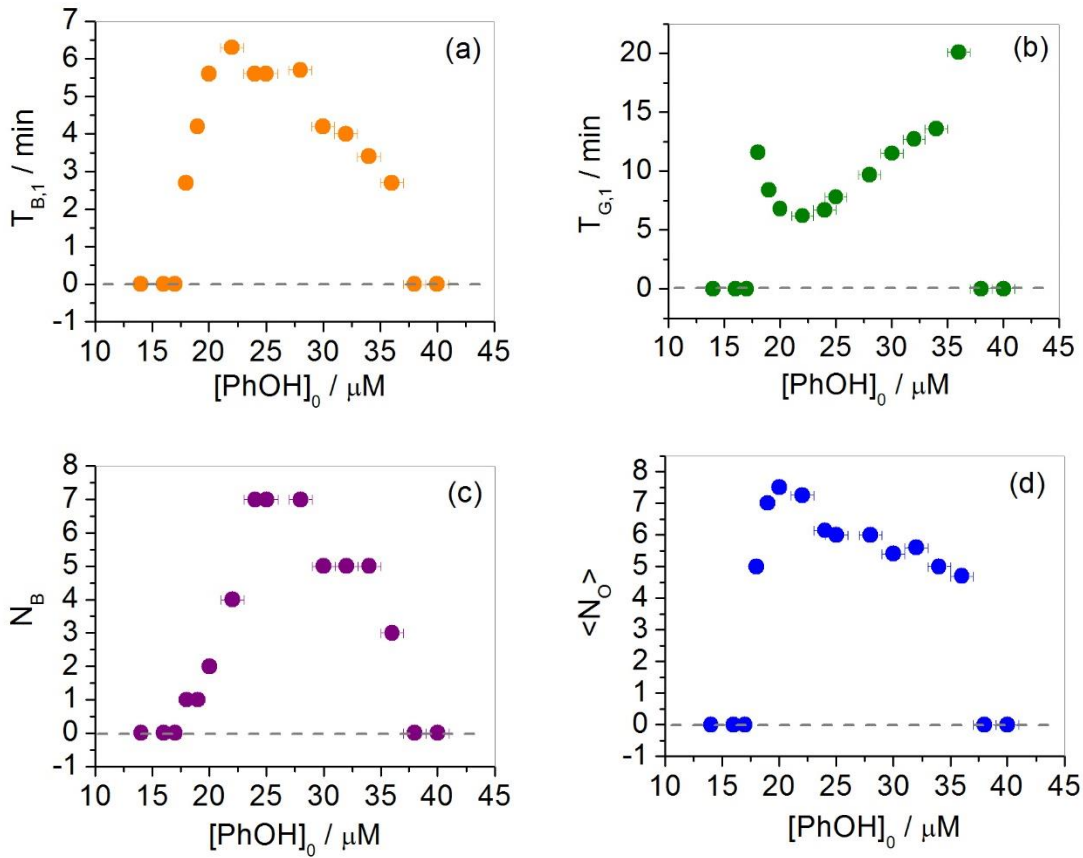
Slika 36. Oscilogrami dobijeni u *Briggs-Rauscher* reakcionom sistemu u zatvorenom reaktoru u prisustvu različitih koncentracija fenola pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.20 \pm 0.04) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0001) \text{ M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = (0.100 \pm 0.005) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.0160 \pm 0.0004) \text{ M}$, $[\text{PhOH}]_0 = (16.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ (a), $[\text{PhOH}]_0 = (18.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ (b), $[\text{PhOH}]_0 = (20.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ (c), $[\text{PhOH}]_0 = (24 \pm 1) \mu\text{M}$ (d), $[\text{PhOH}]_0 = (28 \pm 1) \mu\text{M}$ (e), $[\text{PhOH}]_0 = (34 \pm 1) \mu\text{M}$ (f), $[\text{PhOH}]_0 = (36 \pm 1) \mu\text{M}$ (g) i $[\text{PhOH}]_0 = (40 \pm 1) \mu\text{M}$ (h).

Tabela 2. Kvalitativne osobine uočenih intermitentnih haotičnih stanja u zatvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* reakcionom sistemu pri različitim početnim koncentracijama fenola $[PhOH]_0$, kao hemijskog perturbatora.

$[PhOH]_0$ μM	T_{ind} <i>min</i>	N_B	N_O	$\langle N_O \rangle$	T_B <i>min</i>	T_G <i>min</i>
14.0 ± 0.5	1.91	/	/	/	/	/
16.0 ± 0.5	1.94	/	/	/	/	/
17.0 ± 0.5	2.03	/	/	/	/	/
18.0 ± 0.5	2.09	1	5	5	2.7	11.6
19.0 ± 0.5	2.05	1	7	7	4.2	8.4
20.0 ± 0.5	2.00	2	9, 6	7.5	5.6, 3.3	6.8, 9.8
22 ± 1	2.39	4	10, 8, 6, 5	7.25	6.3, 4.9, 3.3, 2.7	6.2, 6.5, 9.0, 12.2
24 ± 1	2.08	7	9, 8, 7, 6, 5, 5, 3	6.14	5.6, 4.8, 4.1, 3.3, 2.6, 2.6, 1.3	6.7, 7.0, 7.5, 8.5, 8.6, 10.2, 23.0
25 ± 1	2.04	7	9, 7, 7, 6, 5, 5, 3	6	5.6, 4.1, 4.1, 3.3, 2.6, 2.6, 1.2	7.8, 7.3, 7.6, 8.8, 9.3, 10.6, 22.3
28 ± 1	1.88	7	9, 7, 6, 6, 5, 5, 4	6	5.7, 4.0, 3.3, 3.3, 2.5, 2.6, 1.9	9.7, 9.9, 9.1, 9.6, 11.4, 12.0, 20.8
30 ± 1	1.55	5	7, 6, 5, 5, 4	5.4	4.2, 3.3, 2.5, 2.5, 1.8	11.5, 12.9, 12.9, 14.2, 17.2
32 ± 1	0.45	5	7, 6, 6, 5, 4	5.6	4.0, 3.2, 3.2, 2.4, 1.8	12.7, 13.5, 13.3, 15.4, 17.0
34 ± 1	1.75	5	6, 6, 5, 4, 4	5	3.4, 3.4, 2.6, 1.8, 1.8	13.6, 15.8, 17.9, 17.0, 23.1
36 ± 1	1.21	3	5, 5, 4	4.7	2.7, 2.7, 1.9	20.1, 25.6, 35.5
38 ± 1	0.52	/	/	/	/	/
40 ± 1	0.36	/	/	/	/	/

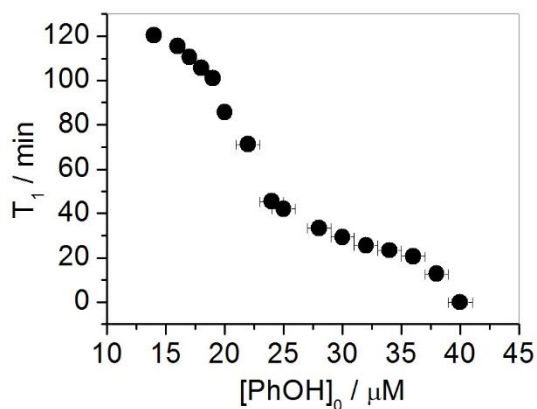
Metoda koja se u ovom radu predstavlja u cilju kvantitativne analize intermitentnih stanja zasniva se na uočenim promenama gore navedenih kvalitativnih veličina koje karakterišu intermitentno stanje dobijeno u oscilatornom hemijskom sistemu u zatvorenom reaktoru u prisustvu dodatnog hemijskog perturbatora sistema. Na slikama 37, 38. i 39. predstavljene su uočene zavisnosti karakterističnih veličina od koncentracije fenola.

Na slici 37. predstavljen je uticaj koncentracije hemijskog perturbatora fenola na dužinu trajanja prvog intervala oscilacija velikih amplituda, $T_{B,1}$ i prvog intervala oscilacija malih amplituda, $T_{G,1}$ kao i na ukupan broj intervala oscilacija velikih amplituda, N_B i prosečan broj oscilacija dobijenih u svim intervalima oscilacija velikih amplituda, $\langle N_O \rangle$. Sa slike 37. (a) zapaža se da porast koncentracije fenola utiče na porast dužine trajanja prvog intervala oscilacija velikih amplituda, koji maksimalnu vrednost dostiže pri vrednosti koncentracije fenola od oko $[\text{PhOH}]_0 = (22 \pm 1) \mu\text{M}$, nakon čega porast koncentracije fenola utiče na postepeno opadanje dužine trajanja prvog intervala oscilacija velikih amplituda. Porast koncentracije fenola utiče na smanjenje dužine trajanja prvog intervala oscilacija malih amplituda koji minimalnu vrednost ostvaruje pri koncentraciji fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (22 \pm 1) \mu\text{M}$, nakon čega dalji porast koncentracije fenola uslovljava porast dužine trajanja prvog intervala oscilacija malih amplituda (slika 37. (b)). Sa slike 37. (c) se vidi da broj intervala oscilacija velikih amplituda najpre raste sa porastom koncentracije fenola, dostiže maksimalnu vrednost između $[\text{PhOH}]_0 = (24 \pm 1) \mu\text{M}$ i $[\text{PhOH}]_0 = (28 \pm 1) \mu\text{M}$, nakon čega daljim porastom koncentracije fenola broj intervala oscilacija velikih amplituda postepeno opada, pri čemu se slična zavisnost zapaža i u slučaju prosečnog broja oscilacija velikih amplituda u intervalu predstavljenim na slici 37. (d).



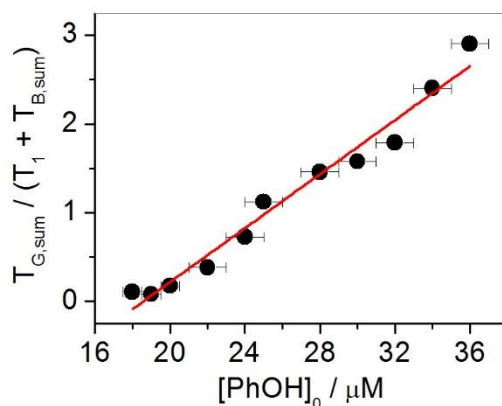
Slika 37. Uticaj koncentracije fenola na dužinu trajanja prvog intervala oscilacija velikih amplituda (a), dužinu trajanja prvog intervala oscilacija malih amplituda (b), ukupan broj intervala oscilacija velikih amplituda (c) i prosečan broj oscilacija velikih amplituda u intervalu (d)

Na slici 38. data je zavisnost vremena trajanja prve sekvence oscilovanja (T_1) od početne koncentracije fenola. Uočava se da porast koncentracije fenola skraćuje vreme trajanja prve sekvence oscilovanja.



Slika 38. Promena dužine trajanja prve sekvence oscilovanja, T_1 u funkciji početne koncentracije fenola.

Na slici 39. predstavljen je uticaj koncentracije fenola na odnos ukupnog vremena koji zauzimaju intervali oscilacija malih amplituda, $T_{G,sum}$ i vremena koje sistem provede u stanju okarakterisanom oscilacijama velikih amplituda, $T_1 + T_{B,sum}$. Ukupno vreme koje zauzimaju intervali oscilacija malih amplituda dobijeno je sumiranjem dužina trajanja svih pojedinih intervala oscilacija malih amplituda na oscilogramu dobijenom pri odgovarajućoj koncentraciji fenola. Ukupno vreme koje sistem provede u oscilacijama velikih amplituda dobijeno je sumiranjem dužine trajanja prve sekvence oscilovanja i dužine trajanja svih intervala oscilacija velikih amplituda. Sa slike se uočava da pomenuti odnos ispoljava linearnu zavisnost sa koncentracijom fenola.



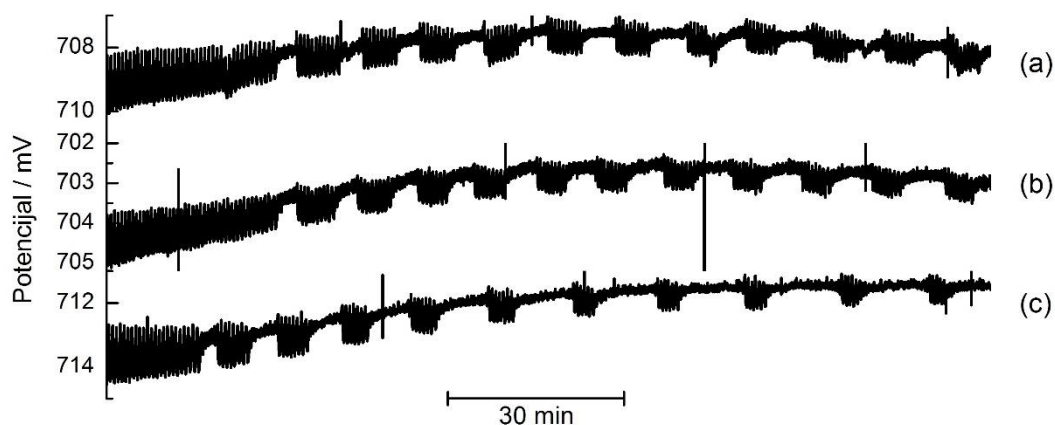
Slika 39. Linearna zavisnost odnosa ukupne dužine trajanja svih intervala oscilacija malih amplituda i vremena koje je sistem proveo u stanju okarakterisanom oscilacijama velikih amplituda (suma prve sekvence oscilovanja i suma vremena trajanja svih intervala oscilacija velikih amplituda) od koncentracije fenola.

U skladu sa uvedenim veličinama koje karakterišu intermitentna haotična stanja dobijena u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu poput onih navedenih u poglavlju 6.2. ovog rada, i to: dužina trajanja prve sekvence oscilovanja T_1 , udeo intervala oscilacija malih amplituda $\frac{T_G}{T-T_1}$, udeo intervala oscilacija velikih amplituda $\frac{T_B}{T-T_1}$ i broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena $\frac{N_B}{T-T_1}$, biće izvršena kvantitativna analiza.

Rezultati dobijeni u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu u prisustvu fenola predstavljeni su tabeli 3, a pojedini oscilogrami koji reprezentuju intermitentnan haos su dati na slici 40.

Tabela 3. Vrednosti veličina koje opisuju dinamička stanja dobijena u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu.

$[PhOH]_0$ μM	T h	T_1 h	N_B	$\langle N_O \rangle$	T_B h	T_G h
52 ± 3	5.278	5.278	/	/	/	/
56 ± 3	5.839	2.842	13	16.15	2.239	0.758
60 ± 4	5.667	1.984	20	8.35	1.806	1.877
63 ± 4	5.529	1.986	19	7.73	1.566	1.977
68 ± 4	5.354	1.763	15	6	1.009	2.582
71 ± 4	4	1.642	5	6.2	0.346	2.012
75 ± 4	5	1.556	1	3	0.035	3.409
83 ± 5	5	1.5	0	0	0	3.5

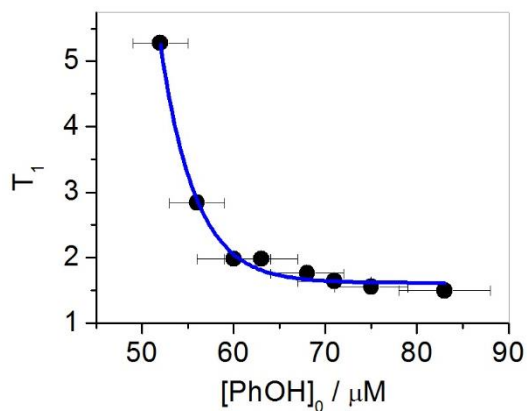


Slika 40. Delovi oscilograma u trajanju od 2.5 h i to od 1.5 do 4 h snimanja dobijenih u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu ($T = (25.0 \pm 0.1)^\circ C$, $[HClO_4]_0 = (0.10 \pm 0.01) M$, $[KIO_3]_0 = (0.020 \pm 0.002) M$, $[MnSO_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0002) M$, $[MA]_0 = (0.016 \pm 0.001) M$ i $[H_2O_2]_0 = (1.2 \pm 0.1) M$, $j_0 = (0.032 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$) u prisustvu različitih koncentracija fenola: $[PhOH]_0 = (60 \pm 4) \mu M$ (a), $[PhOH]_0 = (63 \pm 4) \mu M$ (b) i $[PhOH]_0 = (68 \pm 4) \mu M$ (c).

U otvorenom reaktoru su intermitentna haotična stanja uočena pri znatno većim vrednostima početnih koncentracija fenola nego što je to bio slučaj u zatvorenom reaktoru. Pri koncentraciji fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (52 \pm 3) \mu\text{M}$ zapaženo je oscilatorno stanje. Ovakvo oscilatorno stanje se znatno razlikuje od oscilatornog stanja čistog *Briggs-Rauscher* sistema koje bi se dobilo u otvorenom reaktoru bez prisustva fenola pri istim eksperimentalnim uslovima. Dodatak fenola guši oscilacije i utiče na smanjenje amplitude oscilovanja tako da je početak dodavanja u 20-tom minutu eksperimenta postepeno uticao na smanjenje amplitude oscilovanja koja je nakon 2 h dostigla vrednost od svega 2 mV, ali je sistem nastavio da osciluje u tom režimu ne menjajući svoju dinamiku. Prvo zapaženo intermitentno haotično stanje dobijeno je pri koncentraciji fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (56 \pm 3) \mu\text{M}$, dok je dalji porast koncentracije fenola sve do $[\text{PhOH}]_0 = (83 \pm 5) \mu\text{M}$ (nakon prve sekvence oscilovanja više nije bilo moguće uočiti intervale oscilacija velikih amplituda) uticao na regularnost intermitentnih stanja.

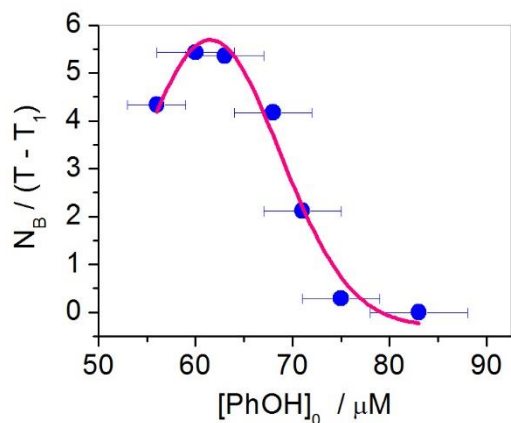
Uticaj promene koncentracije fenola na regularnost intermitentnog haosa kvantitativno se može predstaviti preko već uvedenih veličina koje kvalitativno opisuju intermitentno stanje.

Na slici 41. predstavljen je uticaj koncentracije fenola na dužinu trajanja prve sekvence oscilovanja, sa koje se uočava da sa porastom koncentracije fenola dužina trajanja prve sekvence oscilovanja opada gotovo eksponencijalno.



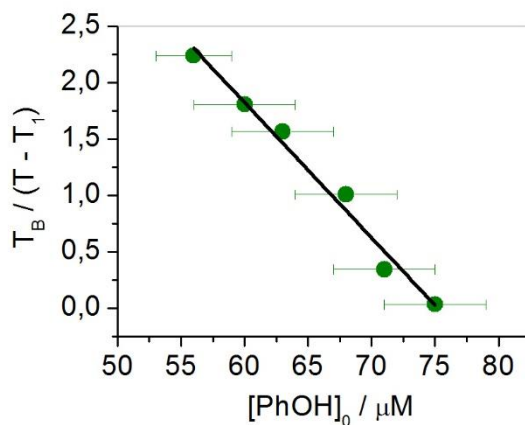
Slika 41. Uticaj koncentracije fenola na dužinu trajanja prve sekvence oscilovanja.

Na slici 42. predstavljena je zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji koncentracije fenola. Sa slike se vidi da broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena ima oblik asimetrične funkcije raspodele.



Slika 42. Zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji početne koncentracije fenola kao kontrolnog parametra.

Na slici 43. data je uočena linearna zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda od koncentracije hemijskog perturbatora, odnosno fenola.



Slika 43. Zavisnost udela intervala oscilacija velikih amplituda u funkciji početne koncentracije fenola kao kontrolnog parametra.

Iz dobijene linearne zavisnosti (slika 43.) u preseku prave sa apscisom, odnosno za vrednost ordinate nula, dobijena je kritična vrednost maksimalne koncentracije fenola pri kojoj je i dalje moguće uočiti intermitentno haotično stanje, a to je vrednost od $[\text{PhOH}]_0 = (75 \pm 4) \mu\text{M}$, što je u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim rezultatima.

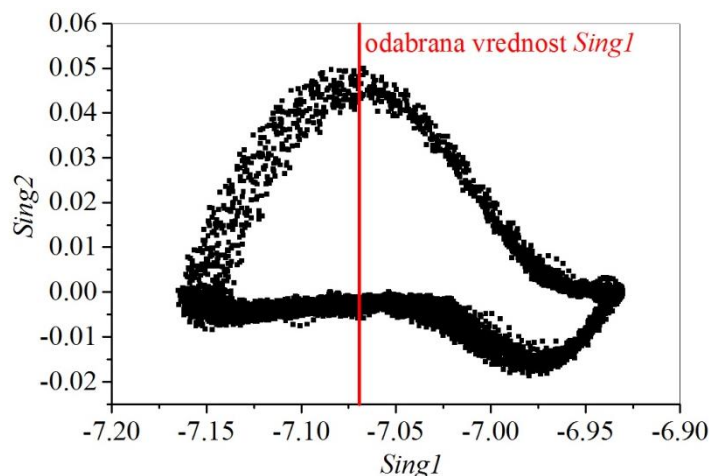
6.5. Analiza eksperimentalno dobijenih intermitentnih haotičnih stanja numeričkim metodama

U cilju kvantitativne analize haosa često se koriste različite numeričke metode poput već opisanih *Poincaré*-ovih mapa, *Lyapunov*-ljevih eksponenata i autokorelacione metode. Ove metode su primenjene za kvantitativnu analizu intermitentnih haotičnih stanja dobijenih u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaftsky* sistemu.

6.5.1. *Poincaré*-ove mape

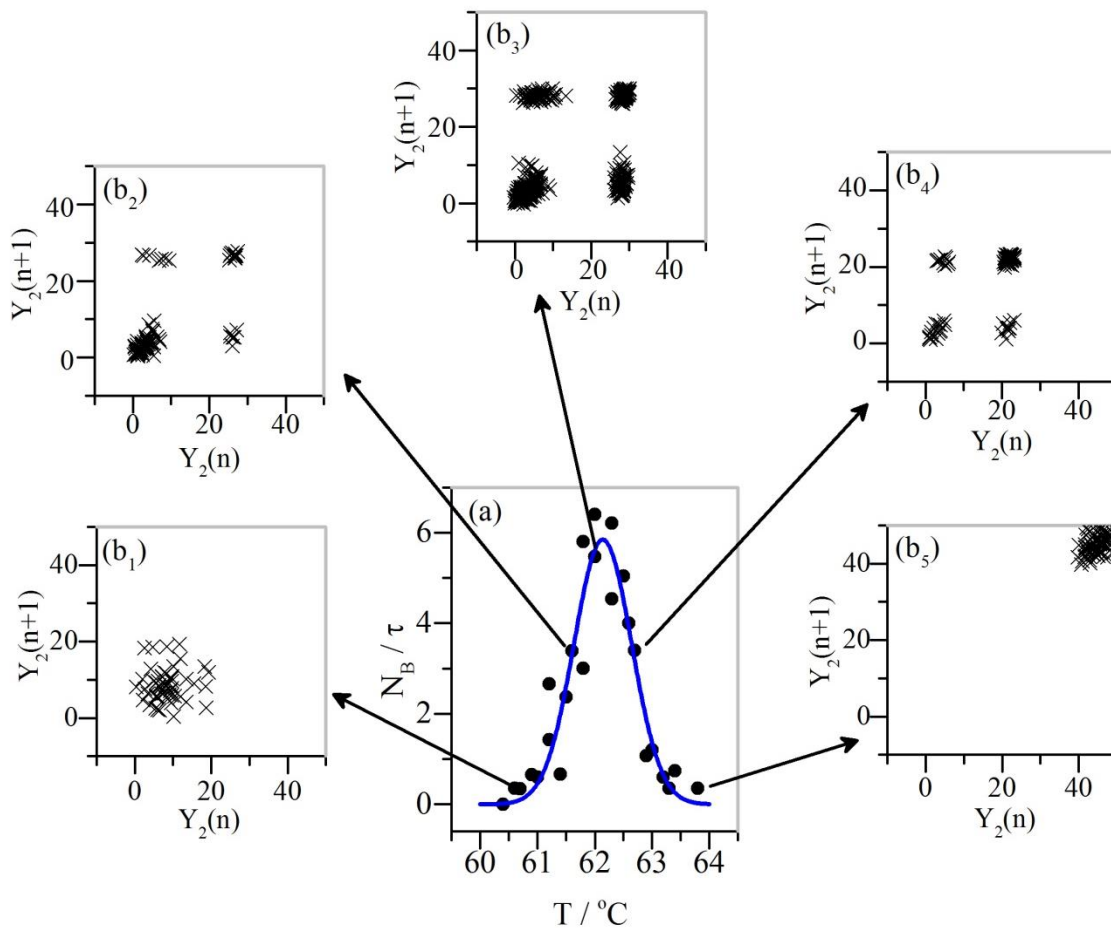
Mada eksperimentalni rezultati nisu pogodni za teorijske analize zbog prisustva eksperimentalnog šuma, nad rezultatima dobijenim u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaftsky* reakcionom sistemu u slučaju kada je kontrolni parametar sistema bila temperatura, primenjena je metoda za ispitivanje haotičnih stanja i to metoda *Poincaré*-ovih preseka. Pre nego što se metoda primeni u cilju analize eksperimentalno dobijenih intermitentnih haotičnih stanja najpre se mora pristupiti rekonstrukciji atraktora određenog dinamičkog stanja. Atraktori se rekonstruišu iz eksperimentalno dobijene vremenske serije jedne merene veličine (promena potencijala u vremenu, oscilogrami) kao što je opisano u poglavlju 5.1. ove teze.

Za rekonstrukciju atraktora, primenjena je metoda dekompozicije singularnih vrednosti ili SVD metoda koja je detaljno opisana u poglavlju 5.1. Primer atraktora koji je rekonstruisan iz eksperimentalno dobijene vremenske serije *Bray-Liebhaftsky* sistema u otvorenom reaktoru pri temperaturi od $T = (63.8 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ dat je na slici 44.



Slika 44. Rekonstruisani atraktor vremenske serije *Bray-Liebhafsky* sistema pri temperaturi od $T = (63.8 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, primenom SVD metode. Na slici je crvenom pravom obeležena fiksirana vrednost singularnog vektora *Sing1*.

Na slici 44. atraktor je predstavljen preko dve najznačajnije komponente koje opisuju dinamiku sistema a to su singularne vrednosti *Sing1* i *Sing2*. Da bi se dobile odgovarajuće iteracione mape, koje služe za grafičko predstavljanje *Poincaré*-ovih preseka, iz rekonstruisanog atraktora, potrebno je za datu odabranu vrednost *Sing1* očitati sve vrednosti singularnog vektora *Sing2*. (slika 44.) Sve očitane vrednosti *Sing2* za fiksiranu vrednost *Sing1* formiraće novi $Sing2(n)$. Dalje je potrebno formirati $Sing2(n + 1)$, koji se dobija kada se prva vrednost iz $Sing2(n)$ odbaci. Konačno, iteraciona mapa se predstavlja preko funkcionalne zavisnosti $Sing2(n + 1)$ od $Sing2(n)$. Ovakav postupak je primenjen kod svih vremenskih serija koje su obuhvaćene metodom *Poincaré*-ovih preseka. Radi jednostavnosti u daljem delu teksta su $Sing2(n + 1)$ i $Sing2(n)$ obeleženi kao $Y_2(n + 1)$ i $Y_2(n)$, respektivno. Iteracione mape dobijene za odgovarajuće vremenske serije odnosno oscilogramе predstavljene su na slici 45. od (b₁) do (b₅).



Slika 45. Broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena, $\frac{N_B}{\tau}$ u funkciji temperature sistema (a) i iteracione mape dobijene za nekoliko tipičnih vremenskih serija obeleženih strelicama, i to: $T = (60.6 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ (b_1), $T = (61.5 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ (b_2), $T = (62.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ (b_3), $T = (62.6 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ (b_4) i $T = (63.8 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ (b_5).

U slučaju stacionarnog stanja i oscilatornog stanja okarakterisanog regularnim oscilacijama velikih amplituda odnosno stanja sa stabilnim graničnim krugom, na iteracionoj mapi bi trebala da se nađe samo jedna vrednost, jedan presek, odnosno jedna tačka (slika 45. (b_1) i (b_5)). Međutim u ovde razmatranim slučajevima umesto jedne tačke uočena je jedna mrlja koja se sastoji iz difuzno distribuiranih tačaka. Ova mrlja nastala je kao posledica eksperimentalnog šuma. Takva mrlja uočena je u oba slučaja i u stacionarnom stanju (slika

45. (b₁)) kao i u stanju stabilnog graničnog kruga (slika 45. (b₅)). Međutim, uočava se razlika u difuznosti ove dve mrlje uočene pri stacionarnom stanju i pri oscilatornom stanju. Posledica ovih razlika leži u činjenici da eksperimentalni šum mnogo više remeti stacionarno stanje okarakterisano monotonom evolucijom nego što to radi stanju koje se nalazi u oscilatornoj evoluciji. Moglo bi se reći da je periodično oscilatorno stanje više robusno u odnosu na perturbacije nego stacionarno stanje kao što je i uočeno u biohemijskim sistemima. Srednja amplituda oscilovanja malih oscilacija koje se ne vide od eksperimentalnog šuma su mnogo niže u poređenju sa amplitudama oscilovanja u regularnom oscilatornom režimu ili periodičnom stanju pošto je stohastička evolucija šuma jedini oblik dinamike kada se sistem nalazi u stabilnom neravnotežnom stacionarnom stanju (stanje monotone evolucije sistema).

Pored difuznih mrlja koje su uočene kada se sistem nalazi u stabilnom neravnotežnom stacionarnom stanju i periodičnom oscilatornom dinamičkom stanju, sve ispitane vremenske serije intermitentnih haotičnih stanja dale su manje ili više složene iteracione mape sa nekoliko uočenih difuznih mrlja. Difuzna priroda mrlja u iteracionim mapama dobijenim pri intermitentnim haotičnim stanjima koje su predstavljene na slici 45. pod (b₂), (b₃) i (b₄), potiče od eksperimentalnog šuma u sprezi sa nelinearnom dinamikom reakcionog sistema. Preciznije rečeno, sa porastom temperature jedna difuzna mrlja se podelila na četiri mrlje, pri kojima su niska $Y_2(n)$ i niska $Y_2(n + 1)$ vrednost i dalje dominantne. Za tu vrednost temperaturske regije samo nekoliko kratkih intervala oscilacija velikih amplituda se probilo iz neoscilatorne evolucije odnosno iz intervala oscilacija malih amplituda, tako da su pri ovoj temperaturi intervali oscilacija malih amplituda i dalje dominantni. U srednjem delu intervali oscilacija velikih i malih amplituda su jednako distribuirani u vremenskoj seriji, dakle ima puno kako intervala oscilacija velikih amplituda tako i intervala oscilacija malih amplituda i ne može se uočiti koje je od ta dva stanja dominantno. Stoga su i mrlje u iteracionoj mapi podjednako difuzne. Sa daljim porastom temperature mrlje sa visokom vrednošću $Y_2(n)$ i visokom vrednošću $Y_2(n + 1)$ postaju dominantne što ukazuje da su intervali oscilacija velikih amplituda ovde učestaliji od intervala oscilacija malih amplituda odnosno da pri toj vrednosti intervali oscilacija velikih amplituda dominiraju. Konačno pri najvišoj temperaturi na kojoj su uočene regularne neprekidne oscilacije mrlja sa visokom vrednošću $Y_2(n)$ i

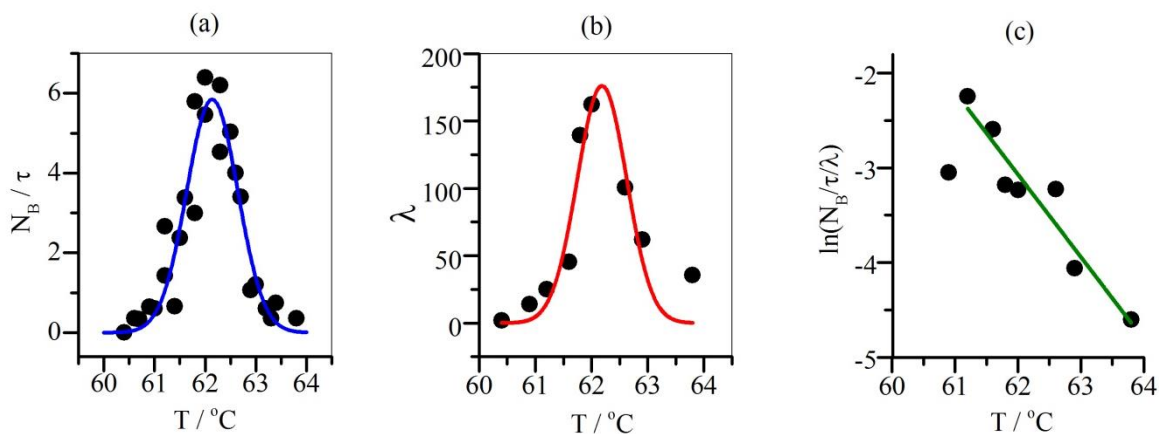
$Y_2(n + 1)$ je jedina koja preostaje i ona ukazuje na dostignuto periodično dinamičko stanje okarakterisano oscilacijama velikih amplituda bez prisustva intervala oscilacija malih amplituda. Ostale dve tačke koje se uočavaju pri intermitentnim haotičnim stanjima i to niska $Y_2(n)$ i visoka $Y_2(n + 1)$ odnosno visoka $Y_2(n)$ i niska $Y_2(n + 1)$ koje se uočavaju na iteracionim mapama sa slike 45. pod (b₂), (b₃) i (b₄), mogu se interpretirati kao prelazi od intervala oscilacija velikih amplituda do intervala oscilacija malih amplituda i obrnuto.

Dakle, u slučaju iteracione mape koja odgovara intermitentnom haotičnom stanju sa maksimuma normalne raspodele broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji temperature (slika 45. (a)), sve mrlje su aproksimativno jednake u pogledu difuznih tačaka koje ih sačinjavaju (slika 45. (b₃)). Međutim jedna od dve mrlje koje se nalaze na dijagonali iteracione mape počće da dominira odnosno da biva difuznija kada se sistem kreće od maksimuma ka nižim temperaturama (slika 45. (b₂)) ili od maksimuma ka višim temperaturama (slika 45. (b₄)). Konačno mrlje se ujedinjuju u jednu kada sistem dostigne stacionarno stanje (slika 45. (b₁)) ili kada sistem dostigne periodično dinamičko stanje (slika 45. (b₅)). Dakle nađeno je da su obe mrlje koje odgovaraju intervalima oscilacija malih amplituda i intervalima oscilacija velikih amplituda locirane na iteracionoj mapi u blizini glavne dijagonale grafika. Međutim individualne tačke koje sačinjavaju mrlju su široko rasprostranjene odnosno rasipaju se oko neke centralne vrednosti. Ovakvo ponašanje nastaje kao posledica šuma koji je prisutan u manjoj ili većoj meri u svim eksperimentima.

Iz svega navedenog može se zaključiti da i pored uočene regularnosti dinamičkog stanja primenom metode *Poincaré*-ovih preseka iteracione mape ne mogu biti od velike pomoći kao numerička metoda za karakterizaciju eksperimentalno dobijenih intermitencija upravo zbog prisustva eksperimentalnog šuma. Zato metoda nije primenjena na ostale vremenske serije iz ove teze.

6.5.2. Lyapunov-ljevi eksponenti

Eksperimentalni rezultati dobijeni u *Bray-Liebhaftsky* reakcionom sistemu u otvorenom reaktoru analizirani su primenom metode *Lyapunov*-ljevih eksponenata. *Lyapunov*-ljevi eksponenti pojedinih intermitentnih haotičnih stanja su izračunati i predstavljeni u funkciji kontrolnog parametra, odnosno temperature, na slici 46. b. Za ove potrebe primenjen je klasičan *Wolf*-ov algoritam kao utvrđen standard za karakterizaciju haotičnih dinamičkih stanja. Temperaturska zavisnost *Lyapunov*-ljevog eksponenta opisana je funkcijom normalne raspodele koja je slična onoj dobijenoj pri izražavanju temperaturske zavisnosti broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (slika 46. (a)). U oba slučaja maksimumi se nalaze aproksimativno na istim temperaturama.



Slika 46. Broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena, $\frac{N_B}{\tau}$ u funkciji temperature sistema (a) *Lyapunov*-ljev ekponent u funkciji temperature sistema (b) i zavisnost $\ln\left(\frac{N_B/\tau}{\lambda}\right)$ od temperature (c).

Drugim rečima značajno veća vrednost *Lyapunov*-ljevog ekponenta odgovara onoj vremenskoj seriji, odnosno eksperimentalno registrovanom oscilogramu koga odlikuje visok broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena ukazujući tako na viši nivo

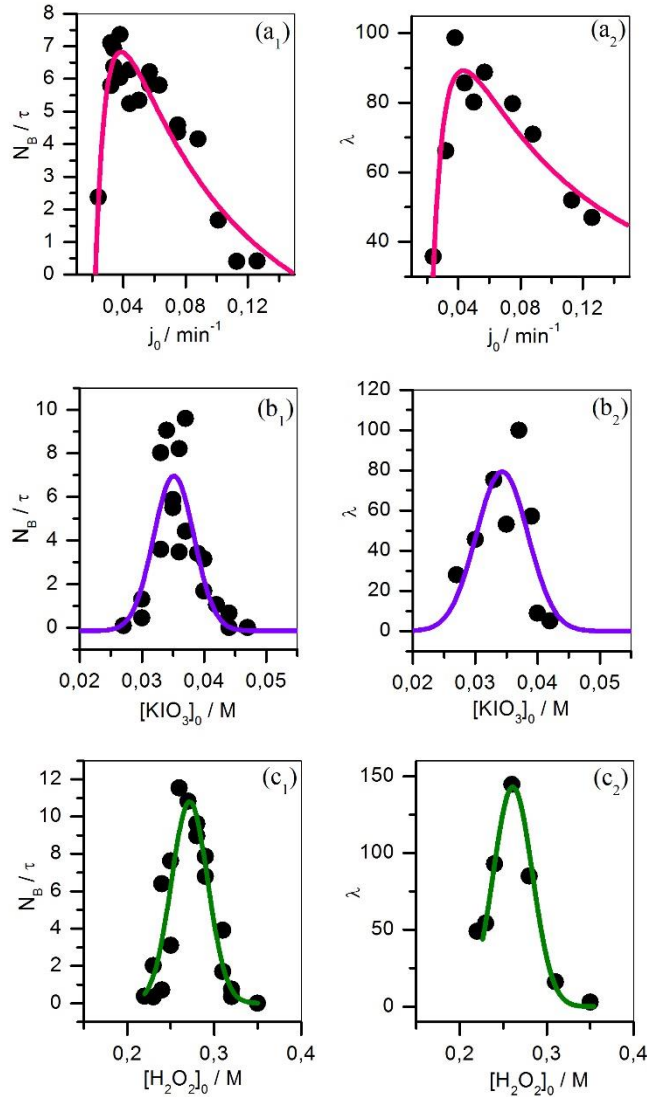
neregularnosti. Stoga najveći *Lyapunov*-ljev eksponent prati raspodelu broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena.

Pošto je *Lyapunov*-ljev eksponent najobimnije i najjasnije merilo haosa ne treba da čudi činjenica što konvergira ka veoma niskim vrednostima, bliskim nuli, u graničnim slučajevima, odnosno onda kada se sistem ne nalazi u haotičnom intermitentnom stanju već ili u periodičnom (pri visokim temperaturama) ili u stacionarnom stanju (pri niskim temperaturama). U ovim graničnim slučajevima očekivale bi se i negativne vrednosti *Lyapunov*-ljevog eksponenta, ali u ovom slučaju to nije dobijeno. Jedan od razloga je taj što su *Lyapunov*-ljevi eksponenti u razmatranom slučaju izračunati pomoću eksperimentalno dobijenih vremenskih serija koje imaju šum. Drugi razlog može biti i taj da primenjen *Wolf*-ov algoritam nije najpogodniji za procenu negativnih *Lyapunov*-ljevih eksponenata. Sa druge strane svaki eksperiment, odnosno oscilogram je sniman određenim vremenskim periodom među kojima se izdvajaju pojedine serije oscilograma koje su snimane i preko 12 h. Baš ti jako dugi eksperimenti, naročito oni sa velikim brojem intervala oscilacija velikih amplituda i intervala oscilacija malih amplituda među njima, odnosno jako duge vremenske serije ili oscilogrami su se pokazali kao najpogodniji za procenu *Lyapunov*-ljevih eksponenata. Međutim, ni ti jako dugi eksperimenti nisu idealni jer su i oni sami imali niz drugih eksperimentalnih problema (poput opadajućeg trenda signala koji je najverovatnije posledica curenja referentne elektrode) tako da je bilo potrebno naći kompromis.

Pored toga, utvrđena je korelacija koja odražava linearnu zavisnost između prirodnog logaritma odnosa broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena i izračunatog *Lyapunov*-ljevog eksponenta, $\ln\left(\frac{N_B/\tau}{\lambda}\right)$ i kontrolnog parametra, a koji je u razmatranom slučaju temperatura sistema (slika 46. (c)). Ovakva funkcionalna zavisnost ukazuje da se broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena može koristiti kao merilo haosa u dobijenim intermitentnim haotičnim stanjima. Svakako treba istaći da bi jednostavno brojanje intervala oscilacija velikih amplituda u dobijenoj vremenskoj seriji bilo daleko jednostavnije od određivanja *Lyapunov*-ljevog eksponenta iz eksperimentalno dobijenih

vremenskih serija. Veličina N_B/τ se zapravo može shvatiti kao učestalost intermitentnih skokova između dva čista dinamička stanja.

Podsetimo da je u izvršenim eksperimentalnim serijama u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaufsky* sistemu, u kojima su kontrolni parametri sistema bili temperatura, specifična brzina protoka i početne protočne koncentracije reaktanata (izuzev početne protočne koncentracije sumporne kiseline), potvrđen sličan oblik funkcionalne zavisnosti (funkcija raspodele) broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena od kontrolnog parametra. U svim eksperimentalnim serijama je zapažena ista zakonitost i to da je zavisnost *Lyapunov*-ljevog eksponenta u funkciji odgovarajućeg kontrolnog parametra opisana funkcijom raspodele koja je slična onoj dobijenoj pri izražavanju zavisnosti broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena od kontrolnog parametra. Na slici 47. predstavljene su zavisnosti broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji specifične brzine protoka i početnih protočnih koncentracija kalijum-jodata, vodonik-peroksida kao i zavisnosti izračunatih *Lyapunov*-ljevih eksponentata od navedenih kontrolnih parametara sistema. Dobijena zavisnost broja intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena u funkciji početne protočne koncentracije sumporne kiseline nije razmatrana primenom *Lyapunov*-ljevih eksponentata zbog jako uzanog opsega ispitivanja u odnosu na apsolutnu grešku merenja.



Slika 47. Broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena, $\frac{N_B}{\tau}$ u funkciji kontrolnog parametra sistema (specifična brzina protoka (a₁), početna protočna koncentracija kalijum-jodata (b₁) i početna protočna koncentracija vodonik-peroksida (c₁)) i Lyapunov-ljev ekponent, λ u funkciji kontrolnog parametra sistema (specifična brzina protoka (a₂), početna protočna koncentracija kalijum-jodata (b₂), početna protočna koncentracija vodonik-peroksida (c₂))

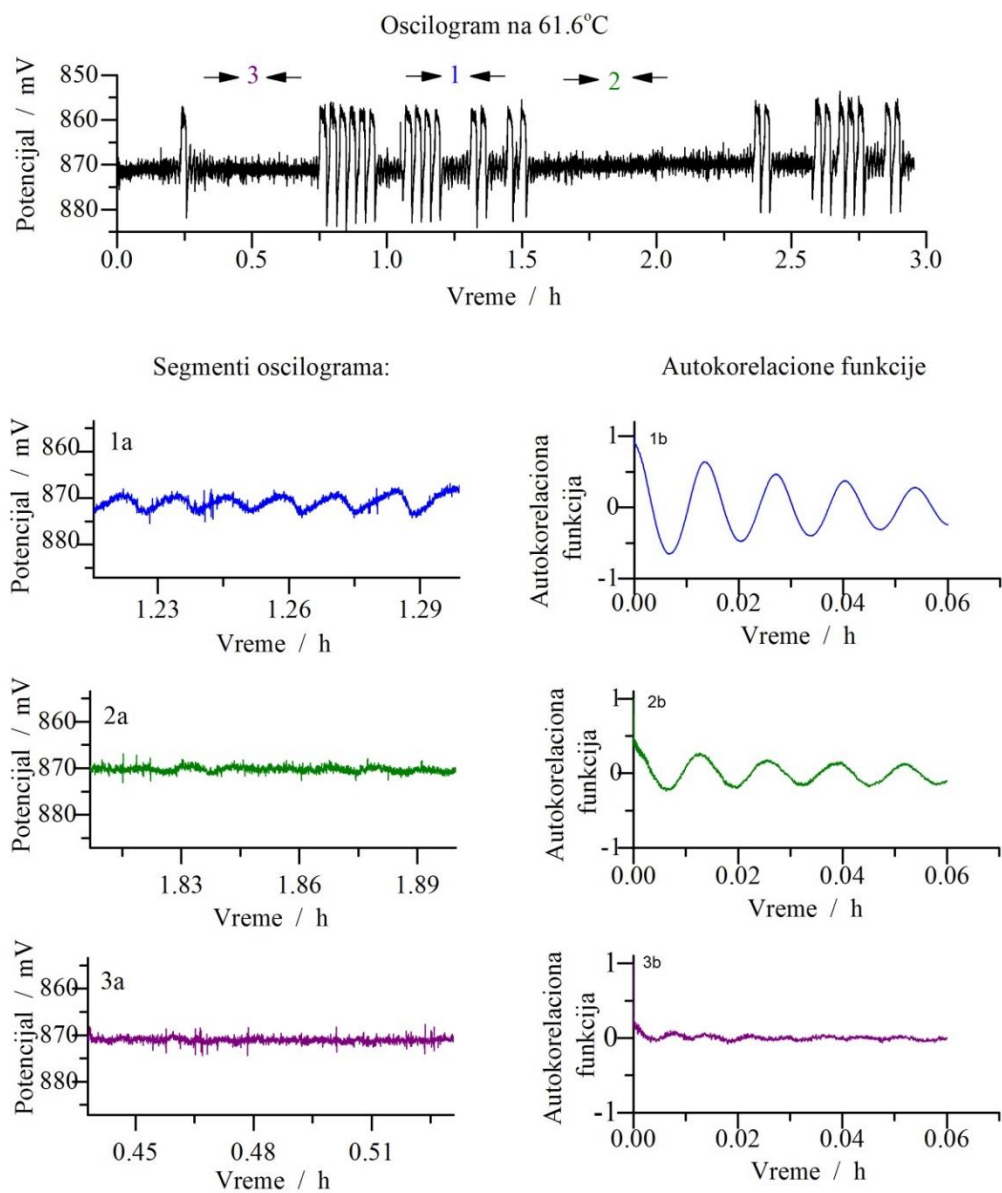
I pored poteškoća i ograničenja u primeni numeričkih metoda, pri analizi eksperimentalno dobijenih intermitentnih haotičnih stanja može se zaključiti da metoda *Lyapunov*-ljevih eksponenata dobro opisuje neregularnost odnosno stepen haotičnosti dobijenih intermitentnih stanja.

6.5.3. Autokorelaciona metoda

Ne postoji idealna eksperimentalna postavka, idealan termostat niti idelano mešanje. Takođe dovođenje reaktanata ali i odvođenje viška reakcionog rastvora pomoću peristaltičkih pumpi nije idealno. Tako će primera radi prilikom isisavanja viška reakcionog rastvora pomoću staklene U-cevi, u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhafsky* sistemu, sigurno biti isteran deo joda kao i gasovitog kiseonika u gasnoj fazi iznad reakcionog rastvora. Svi navedeni uticaji ali i mnogi drugi koji su prisutni pri radu u laboratoriji imaće za posledicu pojavu šuma koji je u određenoj meri prisutan u svim eksperimentalno dobijenim rezultatima.

U konkretnom slučaju, pri eksperimentalnom praćenju dinamičkih stanja složenih nelinearnih reakcionih sistema, primenom potenciometrijske metode, ponekad je jako teško napraviti razliku između eksperimentalnog šuma i oscilacija malih amplituda koje nastaju kao posledica kompleksne ali determinističke prirode posmatranog nelinearnog sistema.⁷⁵ To je realan problem na koji se može naići upravo pri analiziranju složenih intermitentnih oscilacija koje predstavljaju haotičnu naizmeničnu smenu intervala oscilacija velikih i intervala oscilacija malih amplituda. Uočavanje razlike između amplituda malih oscilacija i eksperimentalnog šuma na eksperimentalno dobijenim vremenskim serijama jedne promenljive primenom autokorelacione metode je veoma ilustrativno.

Na slici 48. predstavljen je eksperimentalno dobijen oscilogram u *Bray-Liebhafsky* otvorenom reaktoru pri temperaturi od $T = (61.6 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$. Na slici 48. se jasno mogu uočiti oscilacije velikih amplituda koje se javljaju u obliku haotično raspoređenih intermitentnih proboja, o čemu je bilo reči u prethodnim poglavljima ovog rada.



Slika 48. Eksperimentalno dobijen oscilogram *Bray-Liebhafsky* sistema dobijen u otvorenom reaktoru pri temperaturi od $T = (61.6 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ i polaznim koncentracijama reaktanata $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$. Uvećani segmenti oscilograma 1, 2 i 3 predstavljeni su na graficima 1a, 2a i 3a, a njihove odgovarajuće autokorelacione funkcije na 1b, 2b i 3b respektivno.

Između intervala oscilacija velikih amplituda uočavaju se šupljine odnosno intervali oscilacija malih amplituda koji deluju kao neoscilatorno dinamičko stanje koje je jako pomešano sa eksperimentalnim šumom. Međutim, kada se pojedini segmenti oscilograma sa slike 48. uvećaju poput naznačenog segmenta u centralnom delu (segment je na oscilogramu obeležen brojem 1) jasno se uočava da se između intervala oscilacija velikih amplituda nalazi procep koji ima manje-više regularne oscilacije malih amplituda (slika 48. 1a). Autokorelaciona funkcija ovog segmenta oscilograma data je na slici 48. 1b.

Pri drugim delovima oscilograma sa slike 48. odnosno za pojedine intervale oscilacija malih amplituda razlika između amplituda malih oscilacija i eksperimentalnog šuma nije baš najjasnija. Naime, ako se uvećaju segmenti 2 i 3 označeni na oscilogramu na slici 48 (slika 48. 2a i 3a), više nije tako jednostavno samo vizuelnim putem uočiti razliku između šuma i oscilacija malih amplituda. Pri ovakvim slučajevima, uočavanje razlike između oscilacija malih amplituda i šuma može se ostvariti primenom autokorelacione funkcije. Autokorelaciona funkcija segmenata 2 i 3 sa oscilograma na slici 48. data je na slici 48. 2b i 3b. U svim navedenim slučajevima (slika 48. 1b, 2b i 3b) autokorelaciona funkcija dostiže prvu nultu vrednost za veoma kratak period upravo zbog prisustva šuma koji se javlja u sva tri označena segmenta oscilograma. Najvažnija osobina autokorelacione funkcije je veličina prvog lokalnog maksimuma koji nastaje odmah nakon prve nulte vrednosti. Veličine prvog maksimuma, autokorelacionih funkcija dobijenih za segmente 1 i 2 sa slike 48, su značajno veće od nule. Međutim veličina prvog maksimuma autokorelacione funkcije dobijene za 3. fragment oscilograma sa slike 48. je bliska nuli.

Očekivano je da će prvi lokalni maksimum autokorelacione funkcije biti mnogo veći od jedinice u slučaju oscilatorne evolucije sistema, dok će vrednost prvog lokalnog maksimuma autokorelacione funkcije koja je bliska nuli ukazati na pojavu monotone evolucije sistema odnosno stacionarnog stanja. Tako da čak i na 2. segmentu oscilograma sa slike 48. autokorelaciona funkcija može da detektuje periodičnu komponentu iako je ona jako pomešana sa šumom. Dok za 3. segment oscilograma sa slike 48. periodična komponenta ne može biti potvrđena primenom autokorelacione funkcije.

7. Zaključak

Fenomen intermitentnog haosa analiziran je u *Bray-Liebhaftsky* i *Briggs-Rauscher* oksihalogenidnim reakcionim sistemima, u zatvorenom i otvorenom reaktoru.

U ovom radu intermitentan haos zapažen je u "čistom" *Bray-Liebhaftsky* oscilatornom sistemu u otvorenom reaktoru, koji je generisan promenom samo jednog kontrolnog parametra (temperatura sistema, specifična brzina protoka i početne protočne koncentracije reaktanata), dok ostali parametri sistema nisu menjani. U otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaftsky* sistemu intermitentna stanja uočena su u odgovarajućem opsegu vrednosti kontrolnih parametara koji su varirani u cilju njihovog generisanja. Uslovi pri kojima su intermitentna stanja uočena u *Bray-Liebhaftsky* sistemu u otvorenom reaktoru su sledeći:

- kada je kontrolni parametar sistema bila temperatura intermitentna stanja uočena su u opsegu od $T = (60.7 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ do $T = (63.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, pri početnim protočnim koncentracijama reaktanata $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$, specifičnoj brzini protoka $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ i brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$,
- kada je kontrolni parametar sistema bila specifična brzina protoka uočena su u opsegu od $j_0 = (0.024 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$ do $j_0 = (0.101 \pm 0.004) \text{ min}^{-1}$, pri temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, početnim protočnim koncentracijama reaktanata $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$, i brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$,
- u slučaju kada je kontrolni parametar bila početna protočna koncentracija kalijum-jodata intermitentan haos uočen je u intervalu od $[\text{KIO}_3]_0 = (0.030 \pm 0.001) \text{ M}$ do $[\text{KIO}_3]_0 = (0.044 \pm 0.002) \text{ M}$, pri specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i početnim koncentracijama reaktanata $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) \text{ M}$,

- intermitentan kaos je uočen u opsegu od $[H_2O_2]_0 = (0.23 \pm 0.1) M$ do $[H_2O_2]_0 = (0.32 \pm 0.01) M$, kada je kontrolni parametar sistema bila početna koncentracija vodonik-peroksida, pri specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ C$, brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i početnim koncentracijama reaktanata $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M$ i $[H_2SO_4]_0 = (0.077 \pm 0.003) M$ i
- kada je početna koncentracija sumporne kiseline bila kontrolni parametar sistema, pri specifičnoj brzini protoka od $j_0 = (0.038 \pm 0.001) \text{ min}^{-1}$, temperaturi sistema od $T = (62.3 \pm 0.1) ^\circ C$, brzini mešanja od $\sigma = 900 \text{ rpm}$ i početnim koncentracijama reaktanata $[KIO_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) M$ i $[H_2O_2]_0 = (0.24 \pm 0.01) M$ intermitentna haotična stanja registrovana su u opsegu od $[H_2SO_4]_0 = (0.076 \pm 0.003) M$ do $[H_2SO_4]_0 = (0.081 \pm 0.003) M$.

Pri svakom od navedenih eksperimentalnih uslova pri kojima su intermitentna stanja registrovana u otvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaftsky* sistemu zapaženo je da vrednost kontrolnog parametra utiče na regularnost intermitentnog haosa. Da bi se ova regularnost kvantitativno opisala u ovom radu su uvedene veličine: udeo intervala oscilacija velikih amplituda (τ_B/τ) i broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (N_B/τ). U *Bray-Liebhaftsky* reakcionom sistemu u otvorenom reaktoru pri promeni svih kontrolnih parametara uočeno je da se broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (N_B/τ) u funkciji kontrolnog parametra može opisati funkcijom raspodele. Kada je kao kontrolni parametar korišćena početna protočna koncentracija sumporne kiseline veličina apsolutne greške rezultata je ukazala da je opseg ispitivanja bio uzan te se rezultati nisu mogli sa sigurnošću opisati istom funkcijom raspodele.

Eksperimentalno dobijene vremenske serije u *Bray-Liebhaftsky* sistemu u otvorenom reaktoru analizirane su i primenom numeričkih metoda i to: *Lyapunov*-ljevi eksponenti, *Poincare*-ove mape i autokorelaciona metoda. Izračunati *Lyapunov*-ljevi eksponenti (λ) iz rekonstruisanih atraktora eksperimentalno dobijenih vremenskih serija pokazali su sličan oblik funkcije raspodele za sve parametre kao i broj intervala oscilacija velikih amplituda u jedinici vremena (N_B/τ). Stoga se uvedena veličina N_B/τ može koristiti kao jednostavnije

merilo stepena haosa u intermitentnim dinamičkim stanjima. Analiza intermitentnih stanja izvršena je i pomoću metode *Poincare*-ovih preseka. Za razliku od *Lyapunov*-ljevih eksponenata metoda *Poincare*-ovih preseka se nije pokazala najadekvatnijom u analizi eksperimentalno dobijenih intermitentnih oscilacija zbog prisustva šuma u eksperimentalnim rezultatima. Pri numeričkoj analizi rezultata najveći problem stvara prisustvo šuma u intervalima oscilacija malih amplituda. Zato je za identifikaciju periodičnosti signala oscilacija malih amplituda korišćena autokorelaciona metoda.

U zatvorenom reaktoru u *Bray-Liebhaftsky* sistemu uočen je samo jedan primer intermitentnog haosa pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[\text{KIO}_3]_0 = (0.035 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0.240 \pm 0.005) \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.077 \pm 0.002) \text{ M}$, $T = (58.2 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ i $\sigma = 900 \text{ rpm}$. Ovaj rezultat predstavlja ujedno i jedini u literaturi poznat uslov pri kojem se mogu dobiti intermitentna stanja u zatvorenom reaktoru u čistom neperturbovanom oscilatornom sistemu i stoga je važan jer ukazuje da su intermitencije posledica hemizma odnosno karakteristika sistema a ne dodatnih perturbacija.

Intermitentna haotična stanja u *Briggs-Rauscher* sistemu su dobijena u prisustvu fenola kao perturbatora sistema pri sledećim eksperimentalnim uslovima:

- U zatvorenom reaktoru intermitentna stanja su uočena u opsegu početnih koncentracija fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (18.0 \pm 0.5) \mu\text{M}$ do $[\text{PhOH}]_0 = (36 \pm 1) \mu\text{M}$, pri uslovima: $T = (25.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HClO}_4]_0 = (0.100 \pm 0.005) \text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0001) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.0160 \pm 0.0004) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.2 \pm 0.02) \text{ M}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$.
- U otvorenom reaktoru intermitentna stanja su uočena u opsegu početnih protočnih koncentracija fenola od $[\text{PhOH}]_0 = (56 \pm 3) \mu\text{M}$ do $[\text{PhOH}]_0 = (75 \pm 4) \mu\text{M}$, pri eksperimentalnim uslovima: $T = (25.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HClO}_4]_0 = (0.10 \pm 0.01) \text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.002) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0002) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.016 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.2 \pm 0.1) \text{ M}$, $j_0 = (0.032 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 900 \text{ rpm}$.

I u zatvorenom i u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu je uočeno da vrednost koncentracije fenola utiče na regularnost intermitentnog stanja preko uvedenih kvalitativnih

veličina. Moglo bi se zaključiti da dobijeni rezultati govore u prilog mogućnosti da je uzrok intermitentnih oscilacija zajednički u oba oksihalogenidna sistema, odnosno da intermitencije u *Briggs-Rauscher* sistemu potiču od *Bray-Liebhafsky* sistema kao njegovog podsistema. Naime, moguće je da fenol perturbuje *Briggs-Rauscher* sistem na način koji dopušta da do izražaja dođe onaj deo *Bray-Liebhafsky* podsistema koji je odgovoran za intermitence.

U okviru doktorske disertacije ostvareni su rezultati u skladu sa definisanim ciljem. Uočeni su eksperimentalni uslovi pri kojima je moguće generisati najsloženiji oblik determinističkog haosa i to intermitentan haos. Fenomen intermitentnog haosa uočen je u oba razmatrana oksihalogenidna oscilatorna sistema u zatvorenom i otvorenom reaktoru. Definisane su veličine koje opisuju intermitentno stanje pomoću kojih se može izvršiti kvantitativna analiza eksperimentalno dobijenih intermitentnih stanja odnosno razvijene su nove metode u cilju analize intermitentnog haosa. Takođe, ispitane su numeričke metode u cilju kako kvalitativne tako i kvantitativne analize eksperimentalno dobijenih intermitentnih stanja.

8. Literatura

- ¹ Kolar-Anić Lj., Čupić Ž., Vukojević V., Anić A., Dinamika nelinearnih procesa, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- ² Bray W. C., A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis, *Journal of American Chemical Society*, **43** (1921) 1262-1267
- ³ Bray W. C., Liebhafsky H. A., Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion I: Introduction, *Journal of the American Chemical Society*, **53** (1931) 38-44
- ⁴ Belousov B. P., A periodic reaction and its mechanism. In: Collections of abstracts on radiation medicine, Moscow, Medgiz, 1958, pp. 145-147
- ⁵ Zhabotinskii A. M., *Koncentrationnyye avtokolebanya*, Nauka, Moscow, 1974.
- ⁶ Briggs T. S. and Rauscher W. C., An oscillating iodine clock, *Journal of Chemical Education*, **50** (1973) 496
- ⁷ De Kepper P. and Epstein I. R., A Mechanistic Study of Oscillations and Bistability in the Briggs-Rauscher Reaction, *Journal of American Chemical Society*, **104** (1982) 49-55
- ⁸ Schmitz G., Cinétique de la réaction de Bray, *J. Chim. Phys.* **84** (1987) 957-965
- ⁹ Furrow S. D., Chemical Oscillators Based on Iodate Ion and Hydrogen Peroxide. In: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems, Field R.J. and Burger M. (Eds), Wiley, New York, 1985
- ¹⁰ Sharma K. R. and Noyes R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4345-4360
- ¹¹ Liebhafsky H. A., McGavock W. C., Reyes R. J., Roe G. M. and Wu L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 87-91.
- ¹² Schmitz G. and Furrow S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 5711-5717.
- ¹³ Stanisavljev D. R., Milenković M. C., Popović-Bijelić A. D. and Mojović M. D., Radicals in the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction, *J. Phys. Chem. A*, **117** (2013) 3292-3295.
- ¹⁴ Milenković M., Ispitivanje kinetike i modeliranje reakcije kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2013

-
- ¹⁵ Noyes R. M., Kalachev L. V. and Field R. J., Mathematical Model of the Bray-Liebafsky Oscillations, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 3514–3520
- ¹⁶ Kissimova K., Valent I., Adamčikova L. and Ševčík P., Numerical Simulations of the Oxygen Production in the Oscillating Bray-Liebafsky Reaction, *Chem. Phys. Lett.*, **341** (2001) 345-350
- ¹⁷ Kolar-Anić Lj. and Schmitz G., Mechanism of the Bray-Liebafsky Reaction: Effect of the Oxidation of Iodous Acid by Hydrogen Peroxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (1992) 2343-2349
- ¹⁸ J. Chopin-Dumas, Diagramme d'eta de la reaction Bray, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **287C** (1978) 553–556.
- ¹⁹ Odutola J. A., Bohlander C. A. and Noyes R. M., Chemical Oscillations and Instabilities. Iodide Ion Measurements on the Oscillatory Iodate-Peroxide System, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 818–824.
- ²⁰ Anić S., Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonikperoksida, Doktorska teza, Prirodno-matematički fakultet, Beograd, 1987
- ²¹ Anić S. and Kolar-Anić Lj., Kinetic Aspects of the Bray-Liebafsky Oscillatory Reaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84** (1988) 3413-3421
- ²² Vukojević V., Bifurkaciona i perturbaciona analiza Bray-Liebafsky reakcije, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Beograd, 2000
- ²³ Pejić N., Razvoj kvantitativnih analitičkih metoda u otvorenom reaktoruna bazi interakcijeanalita i Bray-Liebafsky oscilatora, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2005
- ²⁴ Cooke D. O., Iodine concentration behaviour of the hydrogen peroxide-iodic acid manganese(II)-malonic acid oscillating system, *Inorg. Chim. Acta*, **37** (1979) 259-265.
- ²⁵ Cooke D. O., On the effect of copper (II) and chloride ions on the iodate-hydrogen peroxide reaction in the presence and absence of manganese (II), *International Journal of Chemical Kinetics*, **12** (1980) 671–681
- ²⁶ Cooke D. O., The hydrogen peroxide–iodic acid–manganese (ii)–acetone oscillating system: Further observations, *International Journal of Chemical Kinetics*, **12** (1980), 683–698

-
- ²⁷ Furrow S. D. and Noyes R. M., The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. Examination of Subsystems, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 38-42
- ²⁸ Furrow S. D. and Noyes R. M., The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. Effects of Substitutions and Additions, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 42-45
- ²⁹ Furrow S. D. and Noyes R. M., The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. A Skeleton Mechanism for Oscillations, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 45-48
- ³⁰ Shakhshiri B. Z., Chemical Demonstrations, A Hand Book for Teachers of Chemistry, The University of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, Vol 2, 1985
- ³¹ Cervellati R., Honer K., Furrow S. D., Neddens C. and Stefano Costa S., The Briggs-Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants, *Helvetica Chimica Acta*, **84** (2001) 3533-3547
- ³² Cervellati R., Renzulli C., Guerra M. C. and Speroni E., Evaluation of Antioxidant Activity of Some Natural Polyphenolic Compounds Using the Briggs–Rauscher Reaction Method, *J. Agric. Food Chem.*, **50** (2002) 7504–7509
- ³³ Čupić Ž. D., Kolar-Anić Lj. Z., Anić S. R., Maćešić S. R., Maksimović J. P., Pavlović M. S., Milenković M. C., Bubanja I. N. M., Greco E., Furrow S. D. and Cervellati R., Regularity of Intermittent Bursts in Briggs-Rauscher Oscillating Systems with Phenol, *Helvetica Chimica Acta*, **97** (2014) 321-333
- ³⁴ Epstein I. R. and Pojma J. A., An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos, Oxford University Press, Oxford, 1998
- ³⁵ Hilborn R. C., Chaos and Nonlinear Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 2nd edition, 2000
- ³⁶ Schuster H. G. and Just W., Deterministic Chaos, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005
- ³⁷ Andronov A. A., Vitt A. A. and Khaikin S. E., Theory of Oscillations, Pergamon, New York, 1966
- ³⁸ Gray P. and Scott S. K., Chemical Oscillations and Instabilities, Clarendon Press, Oxford, 1990
- ³⁹ Lorenz E. N., Deterministic Nonperiodic Flow, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **20** (1963) 130-141

-
- ⁴⁰ Manneville P. and Pomaueu Y., Intermittency and the Lorenz model, *Phys. Lett. A*, **75** (1979) 1-2
- ⁴¹ Pomaueu Y. and Manneville P., Intermittent transition to turbulence in dissipative dynamical systems, *Commun. Math. Phys.*, **74** (1980) 189-197
- ⁴² Kuzmanović D., Vasović N., Kostić S., Simić S., Franović I., Grozdanović I., Todorović-Vasović K., Ranković Plazninić B., Uvod u teoriju haosa, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2013
- ⁴³ Jeffries C. and Perez J., Observation of a Pomeau-Manneville Interittent Route to Chaos in a Nonlinear Oscillator, *Phys. Rev. A*, **26** (1982) 2117-2222
- ⁴⁴ Yeh W. J. and Kao Y. H., Universal Scaling and Chaotic Behavior of a Josephson-Junction Analog, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 1888-1891
- ⁴⁵ Rollins R. W. and Hunt E. R., Intermittent Transient Chaos at Interior Crises in the Diode Resonator, *Phys. Rev. A*, **29** (1984) 3327-3334
- ⁴⁶ Huang J. Y. and Kim J. J., Type-II Intermittency in a Coupled Nonlinear Oscillator: Experimental Observation, *Phys. Rev. A*, **36** (1987) 1495-1497
- ⁴⁷ Sacher J., Elsasser W. and Gobel E., Intermittency in the Coherence Collapse of a Semiconductor Laser with External Feedback, *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989) 2224-2227
- ⁴⁸ Dubois M., Rubio M. and Berge P., Experimental evidence of intermittenicies associated with a subharmonic bifurcation, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1446–1449
- ⁴⁹ Tang D. Y., Pujol J. and Weiss C. O., Type-III intermittency of a laser, *Phys. Rev. A*, **44** (1991) 35-38
- ⁵⁰ Platt N., Spiegel E. A. and Tresser C., On-Off Intermittency: A Mechanism for Bursting, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 279-282
- ⁵¹ Hammer P. W., Platt N., Hammel S. M., Heagy J. F. and Lee B. D., Experimental Observation of On-Off Intermittency, *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 1095-1098
- ⁵² Rodelsperger F., Cenys A. and Benner H., On-Off Intermittency in Spin-Wave Instabilities, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 2594-2597
- ⁵³ Del Rio E., Velarde M. G. and Rodriguez-Lozano A., Long time data series and difficulties with the charactericharacterization of chaotic attractors: a case with intermittency III, *Chaos Solutions Fractals* **4** (1994) 2169-2179

-
- ⁵⁴ Stavrinides S. G., Miliou A. N., Laopoulos Th., Anagnostopoulos A. N., The intermittency route to chaos of an electronic digital oscillator, *Int. J. Bifurcation Chaos* **18** (2008) 1561–1566
- ⁵⁵ Chiriac S., Dimitriu D. G., Sanduloviciu M., Type I intermittency related to the spatiotemporal dynamics of double layers and ion-acoustic instabilities in plasma. *Phys. Plasmas* **14** (2007)
- ⁵⁶ Cristina S., Cristescu C. P., Dimitriu D. G., Analysis of the intermittent behavior in a low-temperature discharge plasma by recurrence plot quantification, *Phys. Plasmas* **17** (2010)
- ⁵⁷ Izhikevich E. M., Subcritical elliptic bursting of Bautin type, *SIAM Journal on Applied Mathematics* **60** (2000) 503-535
- ⁵⁸ Izhikevich E. M., Neural excitability, spiking and bursting, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, **10** (2000) 1171-1266
- ⁵⁹ Strizhak P. and Menzinger M., Nonlinear Dynamics of the BZ Reaction: A Simple Experiment That Illustrates Limit Cycles, Chaos, Bifurcations, and Noise, *Journal of Chemical Education* **73** (1996) 868-873
- ⁶⁰ Pomeau Y., Roux J. C., Rossi A., Bachelart S. and Vidal C., Intermittent behaviour in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *J. Physique – Letters* **42** (1981) L271-L273
- ⁶¹ Roux J. C., Rossi A., Bachelart S. and Vidal C., Experimental observations of complex dynamical behaviour during a chemical reaction, *Physica* **2D** (1981) 395-403
- ⁶² Baier G., Wegmann K. and Hudson J. L., An intermittent type of chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Physics Letters A* **141** (1989) 340-345
- ⁶³ Cadena A., Barragan D. and Agreda J., Bursting in the Belousov-Zhabotinski Reaction Added with Phenol in a Batch Reactor, *J. Braz. Chem. Soc.* **24** (2013) 2028-2032
- ⁶⁴ Kreisberg N., McCormick W. D., Swinney H. L., Experimental demonstration of subtleties in subharmonic intermittency, *Physica D* **50** (1991) 463-477
- ⁶⁵ Cervellati R., Furrow S. D., Effects of Additives on the Oscillations of the Briggs-Rauscher Reaction, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **87** (2013) 2121-2126
- ⁶⁶ Vukojević V., Anić S. and Kolar-Anić Lj., Investigation of Dynamic Behavior of the Bray-Liebhafsky Reaction in CSTR, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 10731-10739

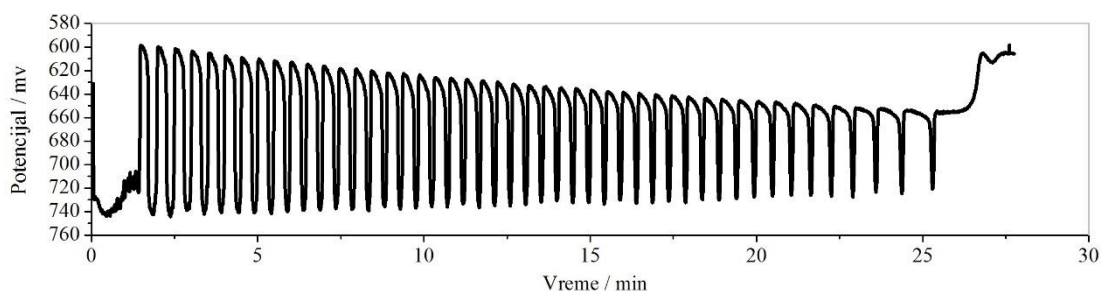
-
- ⁶⁷ Milošević M., Pejić N., Čupić Ž., Anić S. and Kolar-Anić Lj., Examinations of Cross-Linked Polyvinylpyridine in Open Reactor, *Materials Science Forum* **494** (2005) 369-374
- ⁶⁸ Bubanja I. N., Maćešić S., Ivanović-Šašić A., Čupić Ž., Anić S. and Kolar-Anić Lj., Intermittent chaos in the Bray-Liebhafskyoscillator. Temperature dependence, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18** (2016) 9770 -9778
- ⁶⁹ Mentus S., *Elektrohemija*, II izdanje, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001
- ⁷⁰ Ivanović A., Razvoj metoda za kvantifikaciju haosa u nelinearnim reakcionim sistemima, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2010
- ⁷¹ Takens F., In: Rand D. A., Young L. S.(Eds.), *Dynamical Systems of Turbulence*, Lecture notes in mathematics, Springer, Berlin, Vol. 898, 1981, p. 361
- ⁷² Ivanović A. Z., Pregled savremenih metoda koje se koriste u analizi vremenskih serija, *Hemijska industrija* **63** (2009) 467–475
- ⁷³ Broomhead D. S., King G. P., Extracting qualitative dynamics from experimental data, *Physica D*, **20** (1986) 217-236
- ⁷⁴ Wolf A., Swift J. B., Swinnwy H. L., Vastano J. A., Determining Lyapunov exponents from a time series, *Physica D*, **16** (1985) 285-317
- ⁷⁵ Nayfeh A. H. and Balachandran B., *Applied Nonlinear Dynamics-Analytical, Computational and Experimental Methods*, John Wiley, Weinheim, 2004

9. Prilog

9.1. *Briggs-Rauscher* sistem u zatvorenom i otvorenom reaktoru bez prisustva fenola

U ovom radu su intermitentna haotična stanja u *Briggs-Rauscher* sistemu izučavana uvek u prisustvu fenola. Za eksperimentalne uslove, korišćene u ovoj tezi, u "čistom" *Briggs-Rauscher* sistemu, dakle bez fenola, intermitentna stanja nisu uočena, već samo tranzijentno periodično stanje u zatvorenom reaktoru i periodično stanje u otvorenom reaktoru.

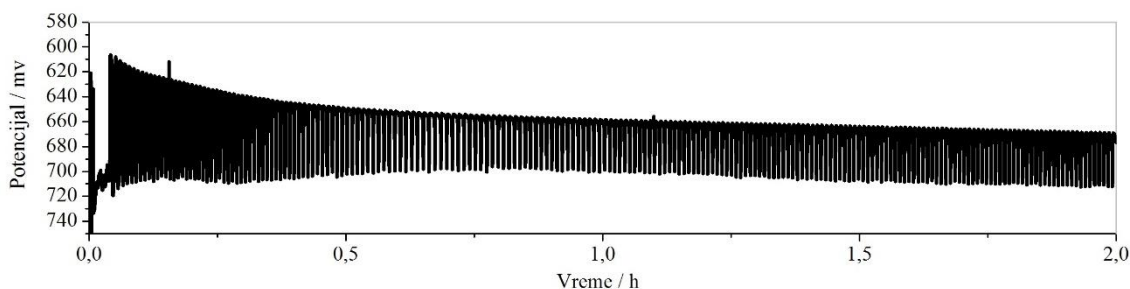
Na slici P1 predstavljen je oscilogram dobijen u zatvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu bez fenola. Oscilogram sa slike P1 dobijen je u skladu sa eksperimentalnom procedurom C, sa tom razlikom da je umesto 50 μl fenola dodato 50 μl dejonizovane vode.



Slika P1. Referentni oscilogram *Briggs-Rauscher* sistema dobijen u skladu sa eksperimentalnom procedurom C u zatvorenom reaktoru pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $T = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $[\text{HClO}_4]_0 = (0.100 \pm 0.005) \text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.0160 \pm 0.0004) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.20 \pm 0.04) \text{ M}$ i $\sigma = 900 \text{ rpm}$.

Sa slike P1 se uočava da je posmatrani sistem u tranzijentnom periodičnom stanju. Naime, za date eksperimentalne uslove, sistem nakon kratkog indukcionog perioda ulazi u oscilatornu evoluciju u kojoj se održava sve dok se u reakcionom sudu ne dođe do izdvajanja čvrstog joda (što se uočava naglim padom potencijala na oscilogramu) kada se reakcija završava. Potrebno je naglasiti da u prisustvu fenola (onih koncentracija koje su u ovom radu obuhvaćene) ne dolazi do taloženja joda na kraju reakcije.

Na slici P2 predstavljen je oscilogram dobijen u otvorenom reaktoru u *Briggs-Rauscher* sistemu bez fenola. Oscilogram sa slike P2 dobijen je u skladu sa eksperimentalnom procedurom D, sa tom razlikom da nakon 20 minuta ne dolazi do zamene dejonizovane vode sa rastvorom fenola željene koncentracije već crevo predviđeno za dovod fenola kontinualno dovodi isključivo dejonizovanu vodu. U ovom slučaju, pri razmatranim eksperimentalnim uslovima u otvorenom reaktoru, sistem zadržava svoju oscilatornu evoluciju sve dok je omogućen dotok reaktanata u reakcionu sud. Dakle u odsustvu fenola, pri datim eksperimentalnim uslovima, se ne uočava drastično smanjenje amplitude oscilovanja.



Slika P2. Referentni oscilogram *Briggs-Rauscher* sistema dobijen u skladu sa eksperimentalnom procedurom D u otvorenom reaktoru pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $T = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $j_0 = (0.032 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$, $[\text{HClO}_4]_0 = (0.10 \pm 0.01) \text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = (0.020 \pm 0.002) \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = (0.0020 \pm 0.0002) \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = (0.016 \pm 0.001) \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (1.2 \pm 0.1) \text{ M}$ i $\sigma = 900 \text{ rpm}$.

10. Biografija autora

Itana Nuša Bujanja je rođena 13.01.1988. godine u Beogradu.

Nakon završene Zemunske gimnazije (prirodno-matematički smer), 2007. godine upisuje osnovne akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, koje završava 2011. godine sa srednjom ocenom tokom studija 9.22 i ocenom 10 na diplomskom ispitu. Školske 2011/2012. upisuje master akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, koje završava 2012. godine sa srednjom ocenom 10.00 i ocenom 10 na master ispitu. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju upisuje školske 2012/2013. godine.

Dobitnica je specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za 2012. godinu za izuzetan uspeh u toku studija na Fakultetu za fizičku hemiju, a od 2013. godine je član društva fizikohemičara Srbije kao i Srpskog hemijskog društva.

Zaposlena je na matičnom fakultetu od 01. 07. 2013. godine najpre kao istraživač-pripravnik, a potom i kao istraživač-saradnik od 17. 10. 2013. preko projekta br. 172015 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Stručno se usavršavala u Velikoj Britaniji u periodu od 16. 03. 2015. do 11. 04. 2015. na Univerzitetu u Šefildu, u istraživačkoj grupi profesorke *Annette Taylor*, pod pokroviteljstvom međunarodnog COST projekta (CM 1304).

Autor je nekoliko stručnih i naučnih radova, a naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije su predstavljeni u tekstu koji sledi.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

I. N. Bujanja, S. Maćešić, A Ivanović-Šašić, Ž Čupić, S. Anić and Lj. Kolar-Anić,
Intermittent chaos in the Bray-Liebhafsky oscillator. Temperature dependence, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 9770-9778

Radovi u međunarodnom časopisu (M23)

Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, S. Maćešić, J. Maksimović, M. Pavlović, M. Milenković, **I. N. Bujanja**, E. Greco, S. D. Furrow and R. Cervellati, Regularity of Intermittent Bursts in Briggs-Rauscher Oscillating System with Phenol, *Helvetica Chimica Acta*, 97 (2014) 321-333

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

I. N. Bujanja, A. Ivanović-Šašić, Ž. Čupić, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Bray-Liebhafsky reaction in CSTR: Intermittent oscillations and specific flow rate, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 26-30, 2016, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, pages 335-338.

I. N. Bujanja, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Intermittent oscillations in Bray-Liebhafsky reaction system, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Volume I, pages 336-339

I. N. Bujanja, S. Maćešić, J. Maksimović, M. Milenković, E. Greco, R. Cervellati, S. D. Furrow, Ž. Čupić, S. Anić and Lj. Kolar-Anić, Intermittences or bursting oscillations in Briggs-Rauscher Oscillating System, 4th International Congress of Serbian Society of Mechanics, 2013, Vrnjačka Banja, Proceedings Book, pages 899-9

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а **Итана Нуша Бубања**

број индекса **2012/0302**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Интермитентна хаотична стања у оксихалогенидним осцилаторним реакцијама

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: **Итана Нуша Бубања**

Број индекса: **2012/0302**

Студијски програм: **Докторске академске студије физичке хемије**

Наслов рада: **Интермитентна хаотична стања у оксихалогенидним осцилаторним реакцијама**

Ментор: **Др Драгомир Станисављев, редовни професор и Др Жељко Чупић, научни саветник**

Потписани/а **Итана Нуша Бубања**

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Интермитентна хаотична стања у оксихалогенидним осцилаторним реакцијама

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

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