

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Stevan R. Maćešić

***Razvoj metoda za ispitivanje stabilnosti
neravnotežnih stacionarnih stanja
složenih reakcionih sistema***

doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Stevan R. Maćešić

***Development of methods for stability
examination of non-equilibrium steady
states of complex reaction systems***

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Mentori

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

dr Željko Čupić, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

Komisija

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

dr Željko Čupić, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

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

dr Miloš Mojović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Aleksandar Lipkovski, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Matematički fakultet

Datum odbrane

Zahvaljujem se svojim mentorima prof. dr Ljiljani Kolar-Anić i dr Željku Čupiću na saradnji, svesrdnoj pomoći, savetima i usmeravanjima tokom mojih doktorskih studija. Svojim višegodišnjim iskustvom i vrhunskim znanjem iz oblasti nelinearne dinamike usmeravali su moj naučno istraživački rad u pravom smeru, što je dovelo do izrade ove doktorske disertacije.

Pored mojih mentora želeo bih da se zahvalim i članovima komisije prof. dr Dragomiru Stanisavljevu, prof. dr Milošu Mojoviću i prof. dr Aleksandru Lipkovskom na pažljivom čitanju ove disertacije i primedbama koje su je još više obogatile.

Hvala mojim dragim kolegama sa projekta na saradnji.

Ovaj rad posvećujem mojim najmilijima.

Naslov doktorske disertacije

Razvoj metoda za ispitivanje stabilnosti neravnotežnih stacionarnih stanja složenih reakcionih sistema

Rezime

U okviru ovog rada urađena je detaljna analiza, prilagođavanje i dopuna različitih metoda za ispitivanje stabilnosti stacionarnih stanja sa ciljem njihove efikasnije primene u istraživanju dinamičkih stanja složenih reakcionih sistema. Klasična analiza stabilnosti, analiza stehiometrijskih mreža, metode numeričke kontinuiteta i analiza dinamičkih stanja primenjene su na različite probleme koji se sreću prilikom izvođenja analize stabilnosti, sa ciljem da se pokaže kako se dobijeni rezultati što bolje mogu iskoristiti radi dobijanja korisnih informacije o dinamičkim stanjima i načinu funkcionisanja pomenutih sistema. U zavisnosti od problema koji je obrađivan korišćeni su model autokatalatora, modeli oscilatornih reakcija Belousov-Zhabotinsky i Bray-Liebhafsky, kao i model HPA sistema.

Primenom klasične analize stabilnosti, pristupa koji se zasniva na određivanju analitičkih izraza za svojstvene vrednosti nalaženjem nula karakterističnog polinoma, na modelu autokatalatora pokazano je da je primena ovog pristupa ograničena na one reakcione sisteme koji imaju najviše dve intermedijerne vrste.

U slučaju analize stehiometrijskih mreža (SNA), obrađen je niz problema koji se javljaju pri primeni ove metode u ispitivanju stabilnosti neravnotežnih stacionarnih stanja modela složenih reakcionih sistema i predložena su rešenja za njihovo prevezilaženje. Za potrebe analize napisani su programi u MATLAB programskom paketu, koji omogućavaju brzo izračunavanje matrice ekstremnih struja \mathbf{E} primenom opisanih algoritama, kao i efikasno određivanje negativnih dijagonalnih minora matrice brzine struja $\mathbf{V}(j)$. Pored navedenog, objašnjeno je kako izabrati intermedijerne vrste bitne za izvođenje analize stabilnosti, odrediti i pojednostaviti dobijene uslove nestabilnosti. Pokazano je i kako odrediti funkcionalne delove modela odgovorne za nastanak bifurkacija sedlasti-čvor i Andronov-Hopf, što je urađeno na modelima HPA sistema i BL reakcije. Takođe je ispitana i važnost brzina reakcija v_{ss} i brzina struja j za

izvođenje analize stabilnosti. Pokazano je da se za izvođenje efikasne analize stabilnosti moraju koristiti oba tipa parametra, usled činjenice da brzine struja j obezbeđuju tačno i precizno određivanje negativnih dijagonalnih minora ali se dobijeni uslovi ne mogu uporediti sa eksperimentom, dok sa druge strane, brzine reakcija v_{ss} omogućavaju upoređivanje sa eksperimentom, ali postojanje lažno negativnih minora ometa utvrđivanje reakcija i vrsta bitnih za nastanak nestabilnosti. Predstavljen je i metod izračunavanja vrednosti konstanti brzina, čijom se primenom mogu odrediti vrednosti konstanti brzina neophodne da ispitivani model osciluje u željenom koncentracionom opsegu intermedijernih vrsta.

U slučaju metoda numeričke kontinuirane detaljno su obrađene tehnike numeričke kontinuirane, problemi vezani za rešavanje sistema nelinearnih jednačina, određivanja početnih uslova kao i detekcije bifurkacija i konstrukcija periodičnih rešenja, kao i praktični problemi vezani za pisanje programa. Za potrebe ovog rada napisani su programi koji izvode numeričku kontinuiranu na principu kontinuirane pseudo-dužine luka, a koji mogu da detektuju lokalne bifurkacije stacionarnih stanja: Andronov-Hopf, sedlasti čvor i tačku grananja. Takođe je napisan i program za računanje periodičnih rešenja. Pored navedenog pokazano je kako se bifurkaciona analiza složenih reakcionih sistema može izvesti kombinacijom metoda numeričke kontinuirane i analize dinamičkih stanja, i zatim dobijeni rezultati povezati sa rezultatima dobijenim primenom SNA, čime se stiče sveobuhvatana slika o načinu funkcionisanja ispitivanog modela.

Ključne reči: modeliranje složenih reakcionih sistema, stabilnost neravnotežnih stacionarnih stanja, analiza stehiometrijskih mreža (SNA), numerička kontinuirana, bifurkaciona analiza, bifurkacije, oscilatorne reakcije

Naučna oblast: fizička hemija

Uža naučna oblast: Biofizička hemija i dinamika neravnotežnih procesa

UDK: 541.1

Title

Development of methods for stability examination of non-equilibrium steady states of complex reaction systems

Abstract

In this doctoral thesis detailed analysis of the various methods for stability examinations of stationary states was carried out with the main goal to improve their efficiency in examination of the dynamical states of complex reaction systems. Different approaches such as: classical stability analysis, a stoichiometric networks analysis, methods of numerical continuation and analysis of dynamical states were applied to the different problems encountered when performing stability analysis with aim to show how obtained results can be utilized in the most useful way in order to acquire informations about dynamical states and the way analyzed systems functioning. Depending on the problem which was processed different models such as: autocatalator, models of the Belousov-Zhabotinsky and Bray-Liebhafsky oscillating reactions and the model of the hypothalamic-pituitary-adrenal (HPA) axis were analyzed.

Classical stability analysis, an approach that is based on the determination of the analytical expression for the eigenvalues through finding the zeros of the characteristic polynomial, was applied to the model of autocatalator and it was demonstrated that the application of this approach is limited to those reaction systems that have at most two intermediate species.

In the case of stoichiometric network analysis (SNA) a number of problems that arise when this method is applied in examination of the stability of non-equilibrium steady state of the models of complex reaction systems were analyzed and their solutions were proposed. For the purpose of the analysis, programs which perform fast calculation of the matrix of extreme current \mathbf{E} by applying the algorithms described in this thesis and also allow efficient determination of the negative diagonal minors of the matrix $\mathbf{V}(j)$ were written in MATLAB program package. In addition, it was explained how to choose the intermediate species essential for performing stability analysis, determine and simplify obtained instability conditions. It was also shown on the models of HPA system and BL reactions how to determine the functional parts of the analyzed

model which are responsible for the occurrence of saddle-node and Andronov-Hopf bifurcations. Importance of the reaction rates ν_{ss} and the current rates \mathbf{j} was examined. It was shown that for efficient stability analysis both types of parameters must be used, since current rates \mathbf{j} provide accurate and precise detection of the negative diagonal minors of matrix $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ but the resulting instability conditions cannot be compared with experiment, while on the other hand, reaction rates ν_{ss} allow comparison with experiment but the existence of the falsely negative minors interferes with the determination of reactions and species important for the occurrence of instability. In addition to the above it was presented the method for calculating those values of the rate constants that allows system to oscillate in the given concentration range of intermediate species

In the case of the methods of numerical continuation different problems related to the techniques of numerical continuation, solving systems of nonlinear equations, determination of initial conditions, construction of periodic solutions and practical aspects related to the writing programs that perform such methods were discussed. For the purposes of this thesis programs that perform numerical continuation based on the pseudo arc-length algorithm and which are able to detect Andronov-Hopf, saddle-node and branching point bifurcations were written in the MATLAB programming package. The program that calculates periodic solutions was also written. In addition to the above, it was demonstrated how to perform bifurcation analysis of complex reaction systems by combining methods of numerical continuation and method of the analysis of dynamical states and how obtained results can be related to the results obtained by SNA, which provide comprehensive understanding of the way in which analyzed systems operate.

Key words: modeling of complex reaction systems, stability of non-equilibrium steady-states, stoichiometric network analysis, numerical continuation, bifurcation analysis, bifurcations, oscillating reactions

Scientific field: physical chemistry

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

UDC: 541.1

Sadržaj

1.	Uvod u problematiku doktorske teze	1
2.	Cilj rada	5
3.	Analiza stabilnosti jednostavnih reakcionih sistema	6
3.1.	Stacionarnost hemijskih reakcija	7
3.2.	Stabilnost stacionarnih stanja	10
3.3.	Lokalne bifurkacije stacionarnih stanja	15
3.3.1.	Statičke bifurkacije	15
3.3.2.	Andronov-Hopf bifurkacija	18
3.4.	Klasična analiza stabilnosti dvokomponentnog sistema	20
4.	Analiza stehiometrijskih mreža (SNA)	24
4.1.	Matrični zapis kinetičkih jednačina	24
4.2.	Jednačine održanja	28
4.3.	Izbor intermedijernih vrsta	31
4.4.	Matrica ekstremnih struja	35
4.4.1.	Algoritam 1	36
4.4.2.	Algoritam 2	38
4.4.3.	Reakcioni putevi	39
4.5.	Analiza stabilnosti	42
4.6.	Kriterijumi stabilnosti	45
4.7.	Analiza dijagonalnih minora	48
4.8.	Parametri u analizi stabilnosti	49
4.9.	Pojednostavljivanje izraza za uslov nestabilnosti	53
4.10.	Metod za proveru valjanosti uslova nestabilnosti i izračunavanje kinetičkih parametara	56
4.11.	Primena SNA na model sa direktnim autokatalitičkim korakom	59
4.11.1.	Detekcija reakcija odgovornih za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije	61

4.11.2.	Detekcija reakcija odgovornih za nastanak bifurkacije sedlasti čvor	63
4.12.	Primena SNA na model koji ne sadrži direktni autokatalitički korak	65
4.12.1.	Određivanje reakcija neophodnih za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije	68
5.	Bifurkaciona analiza složenih reakcionih sistema primenom metoda numeričke kontinuiranja i ispitivanja dinamičkih stanja	72
5.1.	Numerička kontinuiranja stacionarnih stanja	72
5.2.	Predviđanje rešenja	74
5.3.	Korekcionni korak	76
5.4.	Prirodna (sekvencijalna) kontinuiranja	77
5.5.	Davidenko-Njutn-Rafson kontinuiranja	78
5.6.	Kontinuiranja pseudo-dužine luka	79
5.7.	Implementacija kontinuiranja pseudo-dužine luka u programu	81
5.8.	Određivanje vrednosti rešenja i tangente pravca u prvoj tački numeričke kontinuiranja	84
5.8.1.	Određivanje rešenja u prvoj tački kontinuiranja	84
5.8.2.	Tangenta u prvoj tački kontinuiranja	87
5.9.	Detekcija bifurkacija	88
5.10.	Izračunavanje vrednosti stacionarnih koncentracija i kontinuiranog parametra u bifurkacionoj tački	92
5.10.1.	Izračunavanje položaja sedlastog čvora	92
5.10.2.	Izračunavanje Andronov-Hopf bifurkacije	93
5.10.3.	Upotreba metoda sečica za izračunavanje bifurkacionih tačaka	94
5.11.	Konstrukcija periodičnih rešenja	95
5.12.	Bifurkaciona analiza ispitivanjem dinamičkih stanja	99
5.13.	Primena metoda numeričke kontinuiranja i ispitivanja dinamičkih stanja na model HPA sistema	102

5.13.1.	Analiza polaznog modela HPA sistema (RB.1)-(RB.9)	102
5.13.2.	Analiza minimalnog modela koji može da simulira sedlasti čvor dobijenog redukcijom polaznog modela HPA sistema (RB.1)-(RB.9)	108
6.	Zaključak	111
7.	Literatura	113
8.	Dodatak A: Belousov-Zhabotinsky reakcija	118
9.	Dodatak B: Hipotalamo-hipofizo-adrenalni (HPA) sistem	123
10.	Dodatak C: Bray-Liebhafsky reakcija	126
11.	Biografija	
12.	Izjava o autorstvu	
13.	Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije	
14.	Izjava o korišćenju	

1. Uvod u problematiku doktorske teze

Reakcioni sistemi opisuju procese različitih nivoa kompleksnosti pri čemu se svi mogu podeliti na linearne i nelinearne. U linearne sisteme spadaju oni sistemi čija se dinamika može opisati linearnim diferencijalnim jednačinama. Tu spadaju reakcije prvog reda. Za ove sisteme moguće je naći analitička rešenja, a njihova neravnotežna stacionarna stanja su uvek stabilna. Posledica stabilnosti jeste da ovakvi sistemi ne mogu ispoljiti kompleksne oblike dinamike kao što su prosto oscilatorno dinamičko stanje, oscilacije mešanih modova[1] i kaos.[2–4] Sa druge strane, većina reakcionih sistema su nelinearni, jer tu spadaju sve ostale reakcije. Dinamika nelinearnih reakcionih sistema se opisuje nelinearnim diferencijalnim jednačinama. Zbog prisustva nelinearnosti u diferencijalnim jednačinama kod većine nelinearnih reakcionih sistema nije moguće naći analitička rešenja zbog čega se za njihovu analizu moraju koristiti različite metode analize koje su tema ove doktorske teze. Veoma je važno da ovakvi sistemi mogu imati neravnotežna stacionarna stanja koja mogu biti i nestabilna, zbog čega oni mogu ispoljiti različite kompleksne oblike dinamike.

Posebnu klasu ovih sistema predstavljaju oni sistemi koji sadrže povratnu spregu. Povratna sprega je opšti naziv za fenomen u kome produkt nekog procesa utiče na brzinu svoga nastajanja u pozitivnom ili negativnom smislu. Povratna sprega je prisutna skoro svuda; tako i u nekim hemijskim sistemima, uglavnom svim biohemijskim sistemima, i u svim društvenim sistemima. U ovim sistemima daleko od ravnoteže dolazi do samoorganizacije, i pojave različitih dinamičkih struktura, kao što su multistabilnost, prosto oscilatorno dinamičko stanje, oscilacije mešanih modova i kaos. [5,6]

Oscilatorne hemijske reakcije su primer pomenutih nelinearnih sistema, u kojima se koncentracije reaktanata i produkata, pri oscilatornoj promeni koncentracije intermedijera, kaskadno menjaju odražavajući periodične promene brzina njihovih nastajanja, odnosno nastajanja.[5,7] Najpoznatije oscilatorne reakcije su Bray-Liebafsky (BL)[8–11], Belousov-Zhabotinskii (BZ) [12,13] i Briggs-Rausher (BR) [14] reakcija, koje pripadaju grupi oksihalogenidnih oscilatora, bakarni oscilatori (Cu(II) katalizovani oscilatori) [15]. Modeliranje i poznavanje mehanizama kao i načina

funkcionisanja ovih reakcija predstavlja dobru osnovu za objašnjavanje znatno složenijih procesa u biološkim sistemima, kao što su glikoliza [16,17] i hipotalamo-hipofizno-adrenalni sistem (HPA)[18].

Modeliranje složenih reakcionih sistema je veoma komplikovan posao koji se sastoji od nekoliko faza od kojih su neke karakteristične za sve sisteme dok su neke svojstvene samo sistemima sa samoorganizacijom u stanjima daleko od termodinamičke ravnoteže.[5,6,19–21] Budući da je glavna osobina sistema koji se mogu samoorganizovati obrazujući različita dinamička stanja i prostorne strukture, mogućnost da u neravnotežnim stacionarnim stanjima postanu nestabilni, izvođenje analize stabilnosti kao i bifurkacione analize[22–25] (određivanje tipova bifurkacija tj. tačaka u kojima se menja dinamika) predstavlja najefikasnije i najvažnije korake u njihovom modeliranju. U zavisnosti od složenosti sistema i postavljenog modela mogu se primeniti različiti pristupi u analizi stabilnosti. U okviru ove doktorske teze primenjeno je nekoliko metoda analize stabilnosti neravnotežnih stacionarnih stanja, sa ciljem njihovog poboljšanja i prikaza najefikasnije upotrebe ovih metoda. Primenjene su stehiometrijska mrežna analize (SNA)[26], metode numeričke kontinuirane[27–31] i ispitivanje dinamičkih stanja[32,33]. Obrađivani problemi su objašnjeni na različitim modelima oscilatornih reakcija, kao što su oni dati za reakcije BL[34,35], BZ [36] i HPA [37–39].

Klasična analiza stabilnosti reakcionih sistema zasniva se na ispitivanju kinetičkih jednačina koje se za svaki proces izvode na osnovu zakona o dejstvu masa i u opštem slučaju imaju oblik[5]

$$\frac{dx}{dt} = f(x, k) \tag{1}$$

gde x predstavlja vektor nezavisnih intermedijernih vrsta, f je funkcija koncentracija nezavisnih intermedijernih vrsta i konstanti brzina. Stabilnost dinamičkih stanja se utvrđuje analizom infinitezimalno male promene vrednosti c u okolini posmatranog stacionarnog stanja i ispitivanjem kako se ova perturbacija menja tokom vremena. Ako perturbacija sistema raste tokom vremena, sistem će napustiti posmatrano stacionarno stanje i preći u drugo, odnosno sistem je nestabilan. U suprotnom, sistem će se vratiti u početno stacionarno stanje i sistem je stabilan. Da bi se utvrdilo da li je

sistem stabilan ili ne, radi se linearizacija jednačine (1) u okolini stacionarnog stanja, a zatim se ispituju svojstvene vrednosti jakobijana sistema.[5,23,33,40] Kada su kinetički parametri poznati, a reakcioni sistem ima najviše tri nezavisne promenljive, ovo je vrlo jednostavno obaviti korišćenjem numeričkih metoda izračunavanja svojstvenih vrednosti. Međutim, kinetički parametri najčešće nisu poznati tako da je potrebno dobiti kvalitativnu sliku stabilnosti ispitivanog modela, odnosno da li i pod kojim uslovima stacionarno stanje može da postane nestabilno i time utvrditi valjanost modela i optimizovati konstante brzina. Da bi se ovo izvelo neophodno je odrediti analitičke izraze za svojstvene vrednosti, koje se dobijaju kao nule karakterističnog polinoma, pri čemu je stepen polinoma određen brojem nezavisnih intermedijernih vrsta. Kao što se zna iz matematike, polinomijalne jednačine je moguće analitički rešiti samo za slučajeve jednačina prvog, drugog, trećeg i četvrtog stepena, dok je polinomijalne jednačine višeg stepena u opštem slučaju nemoguće analitički rešiti. Problem ovakvog pristupa leži baš u nemogućnosti analitičkog rešavanja svojstvenog problema za slučaj kada u sistemu ima više od 3 nezavisne promenljive, zbog čega se ne može odrediti stabilnost sistema u opštem slučaju, već samo za konkretne vrednosti parametara sistema.

Pomenuti problem se uspešno prevazilazi upotrebom metode analize stehiometrijskih mreža. Ova metoda takođe polazi od linearizovanih kinetičkih jednačina, ali uvođenjem novih parametara zaobilazi se direktno rešavanje svojstvenog problema. Uvođenje novih parametara zasniva se na analizi reakcionih puteva, koja omogućava izvođenje analitičkih izraza za uslov nestabilnosti. Izvedeni uslovi nestabilnosti predstavljaju jednostavan i efikasan alat u bifurkacionoj analizi, kojim se mogu detektovati uslovi za pojavljivanje pojedinih bifurkacionih tačaka u ispitivanom modelu. To se izvodi računanjem Hurvicovih determinanti, koeficijenta karakterističnog polinoma ili dijagonalnih minora matrice brzine struja. Ovom metodom uspešno se mogu detektovati dve bifurkacije: Andronov-Hopf (odgovorna za nastanak i nestanak oscilatorne dinamike) i sedlasti čvor.[5,19,26,41–43]

Eksperimentalna analiza složenih reakcionih sistema često podrazumeva izvođenje bifurkacione analize. U nizu eksperimenata variraju se različiti početni paramteri sistema kao što su početne koncentracije reaktanata, temperatura i druge i

beleži kako ove promene utiču na ponašanje sistema. Ispituje se kako se menjaju stacionarne koncentracije reaktanata i intermedijera, dinamika sistema, zatim promene perioda i amplituda ako je dinamika sistema oscilatorna i pri kojim vrednostima variranog parametra dolazi do pojave bifurkacija. Na ovaj način se stiče slika o karakteristikama sistema i neophodno je da predloženi model što realnije simulira eksperimentalno određene pojave u vidu odgovarajuće dinamike sistema, stacionarnih koncentracija i vrednosti parametara pri kojima dolazi do pojave detektovanih bifurkacija. Za ovu analizu matematičkih modela ispitivanih sistema koriste se *metode numeričke kontinuitacije*. Metode numeričke kontinuitacije se zasnivaju na postepenom variranju jednog ili više parametara i traženju približnih rešenja sistema parametarski zadatih nelinearnih jednačina.[27,44] Uvođenjem odgovarajućih test funkcija ove metode postaju efikasan alat u bifurkacionoj analizi. Test funkcije se definišu za svaki tip bifurkacije, ali im je zajednička osobina da imaju vrednost nula u posmatranoj bifurkacionoj tački.[22,28] Na osnovu promene znaka ovih funkcija detektuju se bifurkacione tačke i određuju vrednosti parametara sistema pri kojima dolazi do datih promena, što je veoma važno za upoređivanje modela sa eksperimentom.

Pored metoda numeričke kontinuitacije za određivanje tipova bifurkacije može se koristiti i metoda *ispitivanja dinamičkih stanja*. Ova metoda se zasniva na izvođenju numeričkih simulacija za razne vrednosti parametara sistema u okolini posmatrane bifurkacije i na osnovu dobijenih vremenskih serija intermedijernih vrsta određuje se zavisnost između variranog parametra sistema i pojedinih karakteristika vremenskih serija kao što su period ili amplituda. Na osnovu dobijenih zavisnosti određuje se tip bifurkacije[32,33]. Ovaj pristup u određivanju tipa bifurkacije se najčešće koristi u eksperimentalnim analizama[45–47], ali je poželjno koristiti ga i u numeričkoj analizi budući da je komplementaran metodama numeričke kontinuitacije i povećava tačnost analize.

2. Cilj rada

Cilj ovog rada jeste da se detaljnom analizom metoda koje se koriste za ispitivanje stabilnosti stacionarnih stanja složenih reakcionih sistema, pokaže na koji način se ove metode mogu najefikasnije upotrebiti za dobijanje korisnih informacija o dinamičkim stanjima pomenutih sistema. Cilj je da se kroz primenu klasične analize stabilnosti, analize stehiometrijskih mreža, metoda numeričke kontinuitacije i analize dinamičkih stanja obrade problemi specifični za svaku od navedenih metoda i pokaže kako se rezultati dobijeni primenom svake od navedenih metoda mogu iskoristiti. U zavisnosti od tipa problema korišćeni su modeli autokatalatora, oscilatornih reakcija kao što su BL, BZ i model HPA sistema.

Prikaz klasične analize stabilnosti prevashodno za cilj ima da pokaže kako se izvodi analiza stabilnosti korišćenjem ove metode, koja su njena ograničenja i zašto je neophodno koristiti naprednije metode.

Što se tiče SNA cilj je dati odgovore na pitanja koji se tiču njene efikasne primene. Tu se pre svega podrazumeva definisanje postupka izbora intermedijernih vrsta bitnih za analizu stabilnosti, izračunavanje matrice ekstremnih struja \mathbf{E} , izvođenje i pojednostavljivanje uslova nestabilnosti kao i da se pokaže kako efikasno odrediti funkcionalne delove modela koji su odgovorni za nastanak bifurkacija sedlasti-čvor i Andronov-Hopf . Pored navedenog cilj je i dati odgovor na pitanje koji je od dva tipa parametara, brzina reakcija v_{ss} i brzina struja \mathbf{j} , bitniji za analizu stabilnosti i da li se efikasna analiza stabilnosti može izvesti upotrebom samo jednog tipa parametara.

Kod metoda numeričke kontinuitacije i analize dinamičkih stanje postoje dva osnovna cilja. Prvi cilj jeste da se objasne različiti problemi karakteristični za tehnike numeričke kontinuitacije i njihovu implementaciju u program. Drugi cilj jeste pokazati kako se metode numeričke kontinuitacije mogu primeniti u kombinaciji sa analizom dinamičkih stanja i kako povezati dobijene rezultate sa rezultatima dobijenim primenom SNA.

3. Analiza stabilnosti jednostavnih reakcionih sistema

Sistemi koji se mogu samoorganizovati obrazujući različita dinamička stanja i prostorne strukture, mogu posedovati neravnotežna stacionarna stanja koja pri promeni kontrolnih parametara mogu menjati svoju stabilnost, odnosno prelaziti iz stabilnih u nestabilna i obrnuto. Neki sistemi imaju samo jedno nestabilno stacionarno stanje. Kako ne mogu biti u nestabilnim stanjima, oni moraju kružiti oko njih, obrazujući različite dinamičke strukture u faznom prostoru i vremenu, što predstavlja jednu od njihovih najvažnijih osobina. Samim tim analiza stabilnosti predstavlja jedan od najvažnijih koraka u njihovom ispitivanju i modeliranju.

Kako se ovi sistemi često opisuju sistemima običnih diferencijalnih jednačina, analiza stabilnosti se zasniva na ispitivanju stabilnosti ovih jednačina. U analizi stabilnosti se uvodi pojam *stacionarnih stanja* pri čemu se pod analizom stacionarnih stanja podrazumeva ispitivanje asimptotskog ponašanja dinamičkih sistema posle dovoljno dugog vremenskog intervala, kada se dinamika sistema ustalila pri čemu ona može biti monotona, oscilatorna ili haotična. Iako stacionarna stanja predstavljaju matematičku idealizaciju, primeri se mogu sresti i u prirodi. Kao primeri, mogu se navesti relativno ustaljena telesna temperatura kod ljudi i životinja, koncentracija glukoze u krvi, konstantna pH vrednost u ćelijama i druge. [48]

Klasična analiza podrazumeva nalaženje nula karakterističnog polinoma gore pomenutih diferencijalnih jednačina i određivanje svojstvenih vrednosti na osnovu kojih se ispituju tipovi stacionarnih stanja i bifurkacija koji se mogu javiti u ispitivanom sistemu.

U okviru ovog poglavlja definisani su pojmovi stacionarnih stanja, lokalne stabilnosti, kao i primeri lokalnih bifurkacija koji se mogu odrediti analizom stacionarnih stanja. Takođe je prikazan i postupak koji se može primeniti u analizi jednostavnih reakcionih sistema.

3.1. Stacionarnost hemijskih reakcija

Pojam stacionarnog stanja je od izuzetnog značaja u analizi stabilnosti dinamičkih sistema. Pod stacionarnim stanjem se podrazumeva stanje u kom su brzine promene makroskopskih veličina (X_i) koje opisuju dati sistem (u slučaju hemijskih reakcija to su koncentracije intermedijernih vrsta) jednake nuli odnosno matematičkim jezikom rečeno:[5]

$$\frac{\partial X_i}{dt} = 0 \quad (3.1)$$

Poseban slučaj stacionarnih stanja predstavljaju ravnotežna stacionarna stanja odnosno stanje termodinamičke ravnoteže. U ravnotežnom stacionarnom stanju sve reakcije, direktne i povratne, su u ravnoteži

Međutim, dinamika reakcionih sistema koji su tema ovog rada se odvija u stanjima daleko od termodinamičke ravnoteže, tako da su nama bitna neravnotežna stacionarna stanja. Ovde je posebno potrebno naglasiti razliku između neravnotežnih stacionarnih stanja u otvorenim i zatvorenim reaktorima.

U neravnotežnim sistemima odigrava se sumarna reakcija u kojoj se reaktanti stalno troše a produkti nastaju i zato brzina promene koncentracija ovih eksternih komponenti u zatvorenom reaktoru nikad nije jednaka nuli. Za razliku od njih, interne vrste i nastaju i nestaju. Aproksimacija neravnotežnog stacionarnog stanja ili ustaljenog stanja, odgovara slučaju kada je brzina nastajanja intermedijera tokom odigravanja sumarne reakcije uravnotežena sa njegovom potrošnjom. Pritom, brzine pojedinačnih reakcija ne moraju biti u ravnoteži sa odgovarajućim povratnim reakcijama. Izrazi za brzinu promene koncentracije intermedijernih vrsta mogu se u opštem slučaju napisati u sledećem obliku:[5,49]

$$\frac{dx}{dt} = \sum r_+ - \sum r_- \quad (3.2)$$

gde oznake r_+ i r_- predstavljaju brzine svih reakcija u kojima se vrsta 'i' stvara i troši redom. U tom slučaju relaciju stacionarnosti intermedijernih vrsta je moguće napisati u formi

$$\sum r_+ = \sum r_- \quad (3.3)$$

U slučaju zatvorenog reaktora, kada se u izrazima za brzine reakcija u kojima intermedijeri nastaju ili nestaju, pojavljuju koncentracije reaktanata, koncentracije intermedijera implicitno zavise od vremena, i u tom slučaju pojam stacionarnog stanja treba zameniti pojmom kvazi-stacionarnosti ili pseudo-stacionarnosti. Preciznija definicija kvazi-stacionarnog stanja, za razliku od stacionarnog stanja, uzima u obzir činjenicu da se koncentracija intermedijera menja sa vremenom, ali je brzina promene mnogo manja od brzina reakcija u kojima intermedijer nastaje kao i od brzina reakcija u kojima se troši. U ovom slučaju, brzina promene koncentracije intermedijera se samo aproksimativno izjednačava sa nulom.[5]

$$\frac{dx}{dt} = \sum r_+ - \sum r_- \cong 0 \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{dx}{dt} \ll \sum r_+ \right) \wedge \left(\frac{dx}{dt} \ll \sum r_- \right) \quad (3.5)$$

Pojam pseudo-stacionarnosti u zatvorenom reaktoru se najlakše može shvatiti na primeru hemijske reakcije koja se odvija preko jedne intermedijerne vrste:



Neravnotežno stacionarno stanje se uspostavlja kada je brzina promene koncentracije intermedijera X

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 x \quad (3.6)$$

jednaka nuli. Koncentracija intermedijera X u tom stanju je data izrazom:

$$x_{ss} = \frac{k_1}{k_2} a \quad (3.7)$$

Iz izraza (3.7) vidi se da stacionarna koncentracija zavisi od konstanti brzina ali i od trenutne koncentracije reaktanta. Kako se u zatvorenom reaktoru koncentracije reaktanata stalno menjaju odnosno smanjuju dok sistem ne uđe u stanje termodinamičke ravnoteže, sistem prolazi kroz čitav niz kvazi- ili pseudo-stacionarnih stanja.

Sa druge strane, u otvorenom reaktoru postoji stalni protok mase kroz reaktor, pri čemu se brzine protoka mogu kontrolisano menjati. Procesi unutar reaktora sada zavise, kako od hemijskih reakcija koje se u njemu dešavaju (hemizma), tako i od brzine protoka mase, odnosno vremena koje supstance provode u reaktoru, pri čemu se, i u ovom slučaju, podrazumeva da je reaktor dobromešajući i termostatiran.

Brzina kojom supstance protiču kroz reaktor se izražava veličinom koja se zove *specifična brzina protoka*, obeležava sa k_f ili j_0 i izražava u jedinicama $(\text{vreme})^{-1}$ [5]

$$k_f = \frac{q}{V} \quad (3.8)$$

gde je q zapreminska brzina protoka izražena u mL s^{-1} , dok je V zapremina suda u mL.

Zahvaljujući stalnom unosu reaktanta u otvorenom reaktoru se uspostavlja prava neravnotežna stacionarna stanja, pri čemu se sada uslov stacionarnosti može primeniti i na reaktante i na produkte. Ovo je najlakše prikazati na reakciji (R3.1), pri čemu je sada neophodno dodati i reakcije koje opisuju unos reaktanta i izlaz svih vrsta koje se nalaze u datom modelu.



Kinetičke jednačine za dati model su:

$$\frac{da}{dt} = j_0 a_0 - k_1 a - j_0 a \quad (3.9)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 x - j_0 x \quad (3.10)$$

$$\frac{dp}{dt} = k_2 x - j_0 p \quad (3.11)$$

gde a_0 predstavlja koncentraciju reaktanta A u rezervoaru iz koga se ovaj reaktant uvodi u reakcioni sud i koja je sve vreme konstantna. Na osnovu uslova stacionarnosti (3.1) dobijaju se izrazi za stacionarne koncentracije:

$$a_{ss} = \frac{j_0}{k_1 + j_0} a_0 \quad (3.12)$$

$$x_{ss} = \frac{k_1 j_0}{(k_1 + j_0)(k_2 + j_0)} a_0 \quad (3.13)$$

$$p_{ss} = \frac{k_1 k_2}{(k_1 + j_0)(k_2 + j_0)} a_0 \quad (3.14)$$

Iz dobijenih izraza se vidi da stacionarne koncentracije zavise od konstanti brzina, *specifične brzine protoka* j_0 i ulazne koncentracije reaktanta a_0 , zbog čega se uspostavljaju prava neravnotežna stacionarna stanja. Iako se u otvorenom reaktoru uslov stacionarnosti može primeniti i na reaktante i na produkte, u analizi stabilnosti nije potrebno koristiti ove vrste budući da su za dinamiku odgovorne intermedijerne vrste.

3.2. Stabilnost stacionarnih stanja

Ispitivanje stabilnosti hemijskih reakcionih sistema se zasniva na analizi stacionarnih stanja. Da bi se utvrdila stabilnost stacionarnog stanja potrebno je ispitati kako sistem reaguje na beskonačno male perturbacije posmatranog stacionarnog stanja.[5,6,33,40,48] Kao što je već rečeno dinamika sistema se opisuje kinetičkim jednačinama koje se u opštem slučaju mogu napisati kao:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, k) \quad (3.15)$$

gde x predstavlja vektor nezavisnih intermedijernih vrsta, f je funkcija koncentracija nezavisnih intermedijernih vrsta i konstanti brzina. Pri čemu je stacionarnost sistema definisana uslovom [5,40]

$$f(x_{ss}, k_0) = 0 \quad (3.16)$$

gde k_0 predstavlja set konstanti brzina reakcija za koje x_{ss} predstavlja stacionarne koncentracije intermedijernih vrsta, i za koje je zadovoljena relacija (3.16). Pretpostavimo da se u tački (x_{ss}, k_0) sistem nalazi u stacionarnom stanju odnosno zadovoljena je relacija (3.16). Da bismo odredili stabilnost zanima nas kako će se sistem ponašati tokom vremena nakon male perturbacije koncentracije x , Δx koju možemo definisati jednačinom:[5]

$$x = x_{ss} + \Delta x \quad (3.17)$$

Zamenom izraza (3.17) u izrazu (3.15) i razvojem f u Tejlorov red u okolini stacionarnog stanja dobija se:

$$\frac{d(x_{ss} + \Delta x)}{dt} = \frac{d\Delta x}{dt} = f(x_{ss}, k_0) + J\Delta x + \dots \quad (3.18)$$

gde je J matrica parcijalnih izvoda funkcije f po svim promenljivima sistema odnosno *jakobijan sistema*.

$$J = \frac{\partial f(x_{ss}, k_0)}{\partial x} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1(x_{ss}, k_0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(x_{ss}, k_0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1(x_{ss}, k_0)}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2(x_{ss}, k_0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(x_{ss}, k_0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2(x_{ss}, k_0)}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(x_{ss}, k_0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(x_{ss}, k_0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n(x_{ss}, k_0)}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

Zadržavajući samo prva dva člana, jer se članovi višeg reda mogu zanemariti budući da su perturbacije male, i uzimajući u obzir relaciju (3.16), dobija se sistem linearnih diferencijalnih jednačina po Δx

$$\frac{d\Delta x}{dt} = J\Delta x \quad (3.20)$$

čije rešenje je oblika

$$\Delta x = Ce^{\lambda t} \quad (3.21)$$

gde C predstavlja integracione konstante dok λ predstavlja svojstvene vrednosti jakobijana sistema koje se dobijaju kao nule karakterističnog polinoma jakobijana:

$$\det(\mathbf{J} - \lambda \mathbf{I}) = \lambda^n + \alpha_1 \lambda^{n-1} + \alpha_2 \lambda^{n-2} + \dots + \alpha_{n-1} \lambda + \alpha_n = 0 \quad (3.22)$$

Stabilnost stacionarnog stanja potpuno je određena karakterom i znakom svojstvenih vrednosti jakobijana. Stacionarno stanje je stabilno samo ako su realni delovi svih svojstvenih vrednosti negativni, jer će tada perturbacija $\Delta \mathbf{x}$ tokom vremena opadati i sistem će se vratiti u početno stanje. Ukoliko je realni deo barem jedne svojstvene vrednosti pozitivan stacionarno stanje će biti nestabilno.[5,33,40,50] Stacionarna stanja u kojima su vrednosti realnih delova svih svojstvenih vrednosti različita od nule, bez obzira na vrednost imaginarnog dela, nazivaju se *hiperbolička*, u suprotnom ako je vrednost realnog dela barem jedne svojstvene vrednosti jednako nuli, stacionarna stanja su *nehiperbolička*. [40]

U zavisnosti od karaktera svojstvenih vrednosti može se razlikovati nekoliko slučajeva hiperboličkih stacionarnih stanja. Ako su sve svojstvene vrednosti realni brojevi takvo stacionarno stanje se naziva *čvor*. Ako su sve svojstvene vrednosti negativne čvor je stabilan, u suprotnom ako postoji barem jedna pozitivna svojstvena vrednost čvor je nestabilan. U slučaju da su svojstvene vrednosti kompleksni brojevi, stacionarno stanje se naziva *fokus*. Kao i u prethodnom slučaju fokus može biti stabilan i nestabilan u zavisnosti od znaka realnog dela. [40]

Analizom svojstvenih vrednosti za modele koji sadrže mali broj promenljivih lako se može utvrditi stabilnost stacionarnog stanja kao i to da li je dato stacionarno stanje čvor, sedlo ili fokus.

U slučaju da u sistemu postoji samo jedna intermedijerna vrsta ($n = 1$), rešavanje karakterističnog polinoma (3.22) se svodi na rešavanje linearne jednačine i jedini mogući slučaj jeste postojanje čvora. Stacionarno stanje će biti stabilno ako važi:

$$\frac{\partial f(x_{ss}, \mathbf{k}_0)}{\partial x} < 0 \quad (3.23)$$

U slučaju reakcionih sistema sa dve intermedijerne vrste ($n = 2$) jakobijan je matrica reda 2×2

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

i rešavanje karakterističnog polinoma se svodi na rešavanje kvadratne jednačine

$$\lambda^2 - \text{tr}(\mathbf{J})\lambda + \det(\mathbf{J}) = 0 \quad (3.25)$$

gde su

$$\text{tr}(\mathbf{J}) = \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \quad \det(\mathbf{J}) = \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \frac{\partial f_2}{\partial x_2} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \quad (3.26)$$

pri čemu $\text{tr}(\mathbf{J})$ predstavlja trag a $\det(\mathbf{J})$ determinantu jakobijana sistema. Rešenje jednačine (3.25) je:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\text{tr}(\mathbf{J}) \pm \sqrt{\text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4\det(\mathbf{J})} \right) \quad (3.27)$$

U zavisnosti od znaka $\text{tr}(\mathbf{J})$, $\det(\mathbf{J})$ i diskriminante mogu se dobiti različiti slučajevi hiperboličkih stacionarnih stanja.[5]

$$\text{a) } \text{tr}(\mathbf{J}) < 0, \det(\mathbf{J}) > 0, \text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4\det(\mathbf{J}) > 0$$

λ_1 i λ_2 su realni i negativni koreni jednačine (3.27), odnosno realne i negativne svojstvene vrednosti jakobijana, zbog čega će intezitet perturbacija stacionarnog stanja tokom vremena monotono opadati. Ovo stanje odgovara stabilnom čvoru.

$$\text{b) } \text{tr}(\mathbf{J}) < 0, \det(\mathbf{J}) > 0, \text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4\det(\mathbf{J}) < 0$$

λ_1 i λ_2 su kompleksne svojstvene vrednosti jakobijana sa negativnim realnim delovima.

$$\lambda_{1,2} = \text{Re}(\lambda) \pm i \text{Im}(\lambda)$$

$$\text{Re}(\lambda) = \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{J}) \quad \text{Im}(\lambda) = \frac{1}{2} \sqrt{4\det(\mathbf{J}) - \text{tr}(\mathbf{J})^2} \quad (3.28)$$

Rešenje jednačine (3.21) u slučaju ovakvog konjugovano-kompleksnog para je ekvivalentno proizvodu jedne eksponencijalno opadajuće i jedne periodične funkcije. Opadajući član obezbeđuje povratak sistema u polazno stacionarno stanje, ali se zbog periodičnog člana radi o oscilatornom približavanju sa opadajućom amplitudom. Ovakvo stanje odgovara stabilnom fokusu.

$$c) \operatorname{tr}(\mathbf{J}) > 0, \operatorname{det}(\mathbf{J}) > 0, \operatorname{tr}(\mathbf{J})^2 - 4\operatorname{det}(\mathbf{J}) < 0$$

λ_1 i λ_2 su kompleksne svojstvene vrednosti jakobijana sa pozitivnim realnim delovima. Zbog pozitivnog realnog dela perturbacija stacionarnog stanja će se tokom vremena povećavati i sistem će se udaljiti od neravnotežnog stacionarnog stanja, pritom oscilujući. Ovaj slučaj odgovara nestabilnom fokusu.

$$d) \operatorname{tr}(\mathbf{J}) > 0, \operatorname{det}(\mathbf{J}) > 0, \operatorname{tr}(\mathbf{J})^2 - 4\operatorname{det}(\mathbf{J}) > 0$$

λ_1 i λ_2 su realne i pozitivne svojstvene vrednosti jakobijana. Budući da su svojstvene vrednosti pozitivni brojevi intezitet perturbacije će tokom vremena eksponencijalno rasti i sistem će napustiti neravnotežno stacionarno stanje. Ovaj slučaj se naziva nestabilni čvor.

$$e) \operatorname{det}(\mathbf{J}) < 0, \operatorname{tr}(\mathbf{J})^2 - 4\operatorname{det}(\mathbf{J}) > \operatorname{tr}(\mathbf{J})$$

λ_1 i λ_2 su realne svojstvene vrednosti jakobijana ali suprotnih znakova. Posledica ovakvih svojstvenih vrednosti jeste da jedan od eksponencijalni član u jednačini (3.21) koji odgovara negativnoj svojstvenoj vrednosti eksponencijalno opada, dok član koji odgovara pozitivnoj svojstvenoj vrednosti eksponencijalno raste. Ovakvo stacionarno stanje se naziva sedlasta tačka.

Pored navedenih slučajeva postoje još dva karakteristična slučaja. Prvi kada je $\operatorname{tr}(\mathbf{J})=0$ i $\operatorname{det}(\mathbf{J})>0$ kada dolazi do nastanka Andronov-Hopf bifurkacije i drugi slučaj kada je $\operatorname{det}(\mathbf{J})=0$ kada se javlja bifurkacija sedlasti čvor. Navedene pojave objašnjene su u nastavku ovog rada.

3.3. Lokalne bifurkacije stacionarnih stanja

Složeni reakcioni sistemi mogu da zavise od velikog broja parametara, i u zavisnosti od vrednosti ovih parametara oni mogu pokazivati različite oblike dinamike i bifurkacija. Bifurkacija je francuska reč koju je u nelinearnu dinamiku uveo Poenkare, i koja označava kvalitativne promene u karakteristikama dinamičkih sistema, kao što su broj i karakter stacionarnih stanja, usled variranja jednog ili više parametara sistema. Osnovna podela bifurkacija je na lokalne i globalne. Lokalne bifurkacije označavaju promene koje se dešavaju u okolini stacionarnog stanja, dok svaka druga promena označava globalne bifurkacije.[40]

U bifurkacionoj analizi korisno je uvesti parametarski prostor, prostor koji se sastoji od parametara sistema. U ovom prostoru tačka u kojoj dolazi do pojave bifurkacije se naziva *bifurkaciona tačka*. Bifurkacija za čiji nastanak je neophodno varirati m parametara predstavlja bifurkaciju kodimenzije m . [40]

U slučaju lokalnih bifurkacija stacionarnih stanja, ako se počne od seta parametara koji odgovaraju stabilnom neravnotežnom stacionarnom stanju, variranjem jednog parametra, stacionarno stanje može postati nestabilno kroz jednu od bifurkacija sledećih tipova: *sedlasti čvor*, *tačka grananja* i *Andronov-Hopf* bifurkacija.[22,28,40] U slučaju sedlastog čvora i tačke grananja sreću se samo grane stacionarnih stanja odnosno statička rešenja, zbog čega se ove bifurkacije nazivaju *statičke*. U slučaju Andronov-Hopf bifurkacije u bifurkacionoj tački se sreću stacionarna i periodična stanja, zbog čega ova bifurkacija spada u *dinamičke*.

3.3.1. Statičke bifurkacije

U stacionarnom stanju definisanom u tački $(\mathbf{x}_0, \mathbf{k}_0)$ dolazi do pojave statičke bifurkacije ako su zadovoljeni sledeći uslovi:[40]

$$1) \mathbf{f}(\mathbf{x}_0, \mathbf{k}_0) = 0$$

- 2) Matrica \mathbf{J} ima jednu svojstvenu vrednost koja je jednaka nuli, dok su sve ostale svojstvene vrednosti različite od nule, što je ekvivalentno uslovu da je determinanta matrice \mathbf{J} jednaka nuli

Prvi uslov podrazumeva da je zadovoljen uslov stacionarnosti, dok drugi uslov podrazumeva da je stacionarno stanje nehiperboličko. Ova dva uslova su neophodna ali ne i dovoljna da bi došlo do pojave statičke bifurkacije. Da bi se utvrdilo da li je došlo do pojave neke od statičkih tipova bifurkacija mora se analizirati proširena matrica $[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_k]$ reda $n \times n + 1$ gde je \mathbf{F}_k definisano kao:

$$\mathbf{f}_k = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial k} \quad (3.29)$$

i predstavlja vektor veličine $n \times 1$. Analizom ranga proširene matrice, mogu se razlikovati tipovi statičkih bifurkacija. U slučaju sedlastog čvora rang proširene matrice je n , dok je u slučaju tačke grananja rang $n-1$. Ovo se najlakše može proveriti na jednostavnim primerima u kojima se javljaju ove bifurkacije kao što su *normalne forme*.

Primer sedlastog čvora može se ilustrovati na jednodimenzionalnom sistemu ($n = 1$):

$$\frac{dx}{dt} = \mu - x^2 \quad (3.30)$$

Ovaj sistem ima dva stacionarna rešenja:

$$x = \pm \sqrt{\mu} \quad (3.31)$$

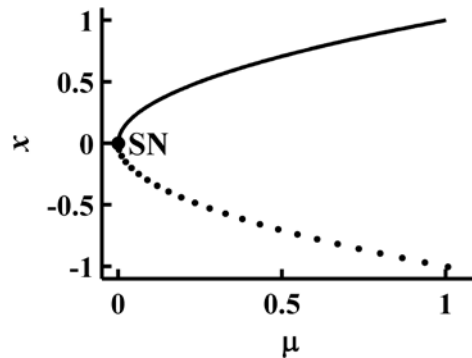
Jakobijan je matrica reda 1×1 i ima samo jednu svojstvenu vrednost

$$\lambda = -2x \quad (3.32)$$

dok je izvod funkcije \mathbf{f} po parametru

$$\mathbf{f}_k = 1 \quad (3.33)$$

Na osnovu izraza (3.31) vidi se da sistem ima dve grane rešenja, pri čemu je stabilna grana koja odgovara rešenju $x = \sqrt{\mu}$, dok nestabilna grana odgovara rešenju $x = -\sqrt{\mu}$, što se može zaključiti na osnovu izraza (3.32).



Slika 1. Bifurkacioni dijagram za slučaj sedlastog čvora. U sedlastom čvoru se spajaju dve grane stabilna (puna linija) i nestabilna (isprekidana), pri čemu obe imaju zajedničku tangentu. Na slici oznaka SN označava sedlasti čvor.

Sedlasti čvor postoji kada su zadovoljeni uslovi 1) i 2), što je zadovoljeno u tački $(x, \mu) = (0, 0)$. U ovoj tački, proširena matrica je

$$[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_k] = [\mathbf{0} \mid 1] \quad (3.34)$$

i njen rang je jednak jedinici.

Slučaj tačke grananja takođe se može ilustrovati na jednodimenzionalnom sistemu:

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - x^2 \quad (3.35)$$

U ovom slučaju postoje dva rešenja od kojih je jedno trivijalno

$$x = 0 \quad (3.36)$$

$$x = \mu \quad (3.37)$$

Jakobijan sistema je:

$$\mathbf{J} = \mu - 2x \quad (3.38)$$

Svojtvena vrednost za sistem (3.35) je:

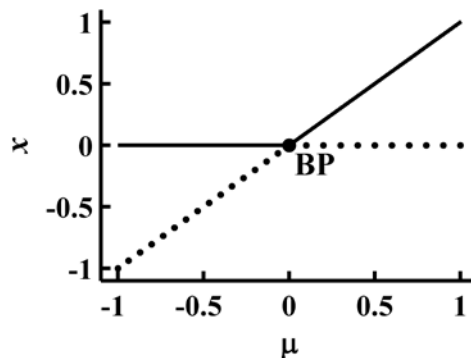
$$\lambda = \mu \quad \text{u stanju } x = 0 \quad (3.39)$$

$$\lambda = -\mu \quad \text{u stanju } x = \mu \quad (3.40)$$

U slučaju trivijalnog rešenja, sistem je stabilan kada je $\mu < 0$. U slučaju kada je rešenje netrivialno, sistem je stabilan kada je $\mu > 0$. Uslovi 1) i 2) su zadovoljeni za oba rešenja u tački $(x, \mu) = (0, 0)$. U ovoj tački proširena matrica je:

$$[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_k] = [0 \mid 0] \quad (3.41)$$

i njen rang je nula, dakle $n-2$.



Slika 2. Bifurkacioni dijagram za slučaj tačke grananja. U tački grananja se spajaju dve grane koje odgovaraju trivijalnom i netrivialnom rešenju, pri čemu nemaju zajedničku tangentu. Stabilna stanja su označena punom linijom, dok su nestabilna označena isprekidanom linijom. Oznaka BP označava tačku grananja.

3.3.2. Andronov-Hopf bifurkacija

Variranjem kontrolnog parametra u dinamičkom sistemu do pojave Andronov-Hopf bifurkacije dolazi ako su zadovoljenu uslovi:[40]

- 1) $f(\mathbf{x}_0, \mathbf{k}_0) = 0$
- 2) Matrica \mathbf{J} ima par čisto imaginarnih svojstvenih vrednosti $\pm i\omega_h$, dok su realni delovi preostalih svojstvenih vrednosti različiti od nule.

Ovi uslovi obezbeđuju da je zadovoljen uslov stacionarnosti i da je stacionarno stanje nehiperboličko. Kada su zadovoljeni ovi uslovi dolazi do nastanka periodičnih rešenja sa periodom oscilovanja $2\pi/\omega_h$.

Kao primer sistema u kom dolazi do pojave ove bifurkacije može se iskoristiti jednostavan dvodimenzionalni sistem

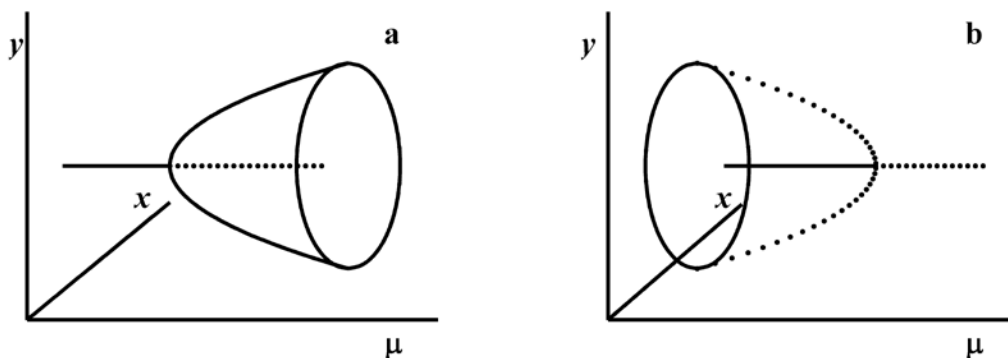
$$\frac{dx}{dt} = \mu x - \omega y + (\alpha x - \beta y)(x^2 + y^2) \quad (3.42)$$

$$\frac{dy}{dt} = \omega x + \mu y + (\beta x - \alpha y)(x^2 + y^2) \quad (3.43)$$

U ovom slučaju kao parametar koji se varira uzećemo parametar μ . Tačka u kojoj su zadovoljeni uslovi stacionarnosti jeste $(x, y)=(0, 0)$ i svojstvene vrednosti Jakobijana su u tom slučaju

$$\lambda = \mu - i\omega_h \quad \lambda = \mu + i\omega_h \quad (3.44)$$

Na osnovu izraza za svojstvene vrednosti, vidi se da se Andronov-Hopf bifurkacija javlja u tački $(x, y, \mu)=(0, 0, 0)$.



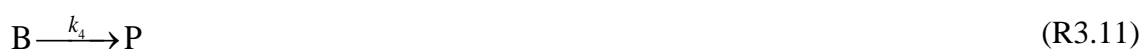
Slika 3. Bifurkacioni dijagram za slučaj Andronov-Hopf bifurkacije. a) Bifurkacioni dijagram za slučaj superkritične Andronov-Hopf bifurkacije b) Bifurkacioni dijagram za slučaj subkritične Andronov-Hopf bifurkacije. Stabilna stacionarna stanja i periodična rešenja su predstavljena punim linijama, dok su nestabilna stanja predstavljena isprekidanim linijama.

U zavisnosti od vrednosti parametra α u jednačinama (3.42-3.43) mogu se razlikovati dva tipa Andronov-Hopf bifurkacije. Kada je $\alpha = -1$ dolazi do pojave *superkritične*, dok u slučaju kada je $\alpha = 1$ dolazi do pojave *subkritične* Andronov-Hopf bifurkacije. Bifurkacioni dijagrami za oba slučaja su dati na slici 3. U slučaju *superkritične* Andronov-Hopf bifurkacije sa jedne strane postoji grana stabilnih stacionarnih stanja, dok sa druge strane postoji grana nestabilnih stacionarnih stanja i stabilnih periodičnih rešenja. U slučaju *subkritične* Andronov-Hopf bifurkacije sa jedne

strane postoji grana nestabilnih stacionarnih stanja, dok sa druge strane postoji grana stabilnih stacionarnih stanja i nestabilnih periodičnih rešenja.[40]

Na osnovu uslova da se Andronov-Hopf bifurkacija javlja u tački u kojoj postoji par čisto imaginarnih svojstvenih vrednosti $\pm i\omega_n$ zaključuje se da se ova bifurkacija može javiti samo u onim reakcionim sistemima koji imaju 2 ili više intermedijernih vrsta ($n \geq 2$). Pored broja intermedijernih vrsta, posmatrani reakcioni sistem mora da ispunjava i dodatne uslove. Detaljnom analizom reakcionih mehanizama i zakona hemijske kinetike dokazano je da su u reakcionim sistemima koji sadrže samo reakcije prvog reda svojstvene vrednosti jakobijana sistema \mathbf{J} uvek realne i negativne, zbog čega u ovim sistemima ne može doći da pojave oscilacija odnosno Andronov-Hopf bifurkacije.[48,51] Dokazano je i da u sistemima čija se kinetika izvodi na osnovu zakona o dejstvu masa, do pojave oscilacija može doći samo ako mehanizmi sadrže barem trimolekularnu reakciju, kao što je kubna autokataliza, ili sadrže više od dve intermedijerne vrste.[48,52]

Kao primer hemijskog sistema sa dve promenljive može se iskoristiti model autokatalatora[6,53] koji ima direktni autokatalitički korak, dakle trimolekularnu reakciju i dve intermedijerne vrste:



3.4. Klasična analiza stabilnosti dvokomponentog sistema

Klasična analiza stabilnosti se bazira na određivanju svojstvenih vrednosti jakobijana sistema, uslova pri kojima sistem postaje nestabilan kao i tipova bifurkacija koje se javljaju. U ovom poglavlju da bi se pokazao način izvođenja ovakve analize, iskoristiće se model autokatalatora definisan jednačinama (R3.8-R3.11).

Ovaj model sadrži dve intermedijerne vrste A i B koje su bitne za analizu stabilnosti. Ovaj model opisuje hemijsku reakciju u uslovima zatvorenog reaktora zbog čega se mogu uspostaviti samo pseudo-stacionarna stanja. Kako se analiza stabilnosti može izvesti samo na otvorenim sistemima budući da samo u njima dolazi do uspostavljanja pravih stacionarnih stanja, neophodno je dati model transformisati tako da što više oponaša uslove otvorenog reaktora. Ovo se postiže određivanjem vrsta koje se ponašaju kao rezervoari odnosno veoma sporo se troše tokom hemijske reakcije, tako da su njihove koncentracije bliske početnim. U slučaju autokatalatora rezervoar predstavlja vrsta R, koja je jedini reaktant tako da se njena koncentracija smatra približno konstantnom, odnosno da održava početnu vrednost r_0 . Kinetičke jednačine za dve intermedijerne vrste su:

$$\frac{da}{dt} = k_1 r_0 - k_2 a - k_3 a b^2 \quad (3.45)$$

$$\frac{db}{dt} = k_2 a + k_3 a b^2 - k_4 b \quad (3.46)$$

Uslov stacionarnosti je zadovoljen kada važi

$$k_1 r_0 - k_2 a - k_3 a b^2 = 0 \quad (3.47)$$

$$k_2 a + k_3 a b^2 - k_4 b = 0 \quad (3.48)$$

Iz jednačina (3. 47-3. 48) su određene stacionarne koncentracije vrsta A i B

$$a_{ss} = \frac{k_1 k_4^2 r_0}{k_1^2 k_3 r_0^2 + k_2 k_4^2} \quad (3.49)$$

$$b_{ss} = \frac{k_1 r_0}{k_4} \quad (3.50)$$

Jakobijan za autokatalator je

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} -k_1 - k_2 b_{ss}^2 & -2k_2 a_{ss} b_{ss} \\ k_1 + k_2 b_{ss}^2 & 2k_2 a_{ss} b_{ss} - k_3 \end{bmatrix} \quad (3.51)$$

Nalaženje nule karakterističnog polinoma autokatalatora svodi se na rešavanje jednačine (3.25). Kao što je već pokazano u poglavlju 3.2, da bi se ispitala stabilnost i

odredili tipovi bifurkacija i uslovi pri kojima se one javljaju neophodno je analizirati $\det(\mathbf{J})$ i $\text{tr}(\mathbf{J})$.

$$\det(\mathbf{J}) = k_4 \left(k_2 + \frac{k_3 k_1^2 r_0^2}{k_4^2} \right) \quad (3.52)$$

Iz izraza za determinantu vidi se da ona može biti samo pozitivna budući da su konstante brzina i koncentracije pozitivni brojevi. Ovo isključuje mogućnost za nastanak statičkih tipova bifurkacija.

Sledeći korak jeste izračunavanje $\text{tr}(\mathbf{J})$ kako bi se ispitale preostale mogućnosti.

$$\text{tr}(\mathbf{J}) = \frac{-k_1^4 k_3^2 r_0^4 + k_1^2 k_3 k_4^2 (k_4 - 2k_2) r_0^2 - k_2 k_4^4 (k_2 + k_4)}{k_4^2 (k_1^2 k_3 r_0^2 + k_2 k_4^2)} \quad (3.53)$$

Trag jakobijana menja znak kada je

$$k_1^4 k_3^2 r_0^4 - k_1^2 k_3 k_4^2 (k_4 - 2k_2) r_0^2 + k_2 k_4^4 (k_2 + k_4) = 0 \quad (3.54)$$

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

$$(r_{1,2})^2 = p_{1,2} = \frac{k_4^2}{2k_1^2 k_3} \left[(k_4 - 2k_2) \mp \sqrt{k_4 (k_4 - 8k_2)} \right] \quad (3.55)$$

Ako je $k_4 > 8k_2$, poslednja jednačina ima dva realna korena po p . Kako je $(k_4 - 2k_2)$ veće od potkorene veličine koja u punom obliku ima vrednost $\sqrt{(k_4 - 2k_2)^2 - 4k_2 (k_2 + k_4)}$, oba korena su pozitivna. Dalje, u izrazu $r_0 = \pm \sqrt{p_{1,2}}$, negativna rešenja nemaju fizičkog smisla, pa ostaju samo dva korena po r , odnosno $r_0 = \sqrt{p_{1,2}}$.

Na osnovu izraza (3.52) i (3.53) vidi se da autokatalator može izgubiti nestabilnost samo kroz nastanak Andronov-Hopf bifurkacije, dok je nastanak sedlastog čvora isključen. Da bi se odredili uslovi pri kojima može doći do nastanka Andronov-

Hopf bifurkacije neophodno je uporediti izraze (3.52) i (3.53) i naći odgovarajuće odnose između konstanti brzina.

Iz izraza (3.52) i (3.53) vidi se da su čak i kod jednostavnih modela koji imaju samo dve intermedijerne vrste, kao što je autokatalator, izrazi za $\text{tr}(\mathbf{J})$ i $\text{det}(\mathbf{J})$ komplikovane funkcije konstanti brzina, dok kod složenijih modela koje imaju više intermedijernih vrsta određivanje nule karakterističnog polinoma je nemoguće izvesti analitičkim putem zbog čega je neophodno koristiti druge metode analize stabilnosti koje omogućavaju pojednostavljenje ovog problema.

4. Analiza stehiometrijskih mreža (SNA)

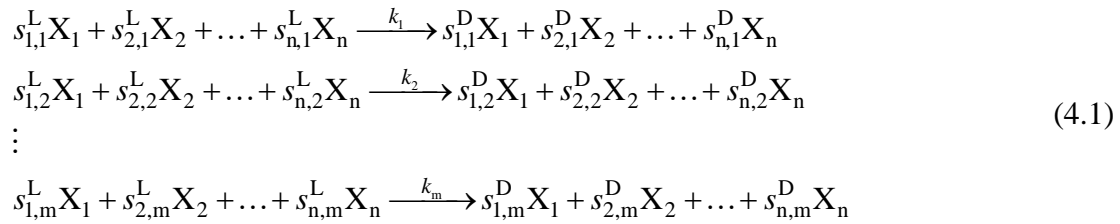
Analiza stabilnosti reakcionih sistema koji mogu ispoljiti različite oblike dinamike predstavlja jedan od najvažnijih koraka u njihovom modeliranju, međutim ona se susreće sa većim brojem problema među kojima se posebno ističu dva. Prvi je da su to složeni sistemi u čijim modelima je neophodno uključiti veći broj intermedijernih vrsta. Drugi, takođe veliki problem jeste da su za ove sisteme po pravilu vrednosti kinetičkih parametara nedostupne. U glavi 3 pokazano je da je klasičan pristup analize stabilnosti koji se zasniva na rešavanju karakteristične jednačine, ograničen na sisteme sa dve intermedijerne vrste. Navedeni problemi mogu se prevazići upotrebom metode *analize stehiometrijskih mreža* (SNA), koja se pokazala kao veoma efikasno sredstvo.

SNA omogućava efikasnu analizu stabilnosti višedimenzionalnih sistema koji se mogu predstaviti u obliku stehiometrijskih modela. Mada se i u SNA analiza stabilnosti zasniva na ispitivanju stacionarnih stanja, uvođenjem novog tipa parametara postupak analize se znatno uprošćava. Primenom ove metode dobijaju se kvalitativne karakteristike modela bez potrebe za poznavanjem vrednosti kinetičkih parametara. Upotrebom SNA mogu se izvesti analitički izrazi za uslov nestabilnosti, koji se dalje može koristiti za utvrđivanje uslova pri kojima dolazi do pojave Andronov-Hopf bifurkacije i bifurkacije sedlasti čvor.

U okviru ovog poglavlja definisani su osnovni pojmovi SNA. Pored toga pokazano je kako se SNA efikasno može primeniti u analizi složenih reakcionih sistema, kao i to kako dodatno pojednostaviti dobijene uslove nestabilnosti i odrediti vrednosti kinetičkih parametara neophodnih za optimizaciju modela.

4.1. Matrični zapis kinetičkih jednačina

SNA koristi matrični zapis hemijskih reakcija. Posmatrajmo sistem koji se sastoji od n vrsta i m reakcija i koji se može predstaviti u stehiometrijskom zapisu u sledećem obliku:[5,19,48]



gde su $s_{i,j}^L$ i $s_{i,j}^D$ stehiometrijski koeficijenti sa leve i desne strane jednačine. Ovde indeks i označava hemijske vrste kojih ima ukupno n dok indeks j označava redni broj reakcije, kojih ukupno ima m . Generalno, kada je stehiometrijski koeficijent jednak nuli sa jedne ili obe strane jednačine, ta vrsta se ne pojavljuje u stehiometrijskom zapisu sa te ili obe strane. U principu, ista vrsta se može pojaviti sa obe strane hemijske reakcije, i to sa različitim koeficijentima, što je slučaj kod direktnih autokatalitičkih, odnosno autoinhibicionih koraka. Povratne reakcije se u SNA metodi tretiraju kao nezavisni procesi.[5]

Kinetičke jednačine za pomenuti sistem se u matričnoj formi mogu predstaviti kao:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{S}_{\text{tot}} \mathbf{v} \tag{4.2}$$

gde je \mathbf{x} vektor koncentracija reda $n \times 1$, \mathbf{S}_{tot} je stehiometrijska matrica reda $n \times m$ i \mathbf{v} predstavlja vektor brzina reakcija reda $m \times 1$. Redovi matrice \mathbf{S}_{tot} odgovaraju hemijskim vrstama koje učestvuju u hemijskoj reakciji, dok kolone odgovaraju hemijskim reakcijama. Elementi ove matrice predstavljaju razliku stehiometrijskih koeficijenata sa desne i leve strane reakcije $S_{i,j} = s_{i,j}^D - s_{i,j}^L$. Za sistem predstavljen jednačinom (4.2) \mathbf{S}_{tot} ima oblik:

$$\mathbf{S}_{\text{tot}} = \begin{matrix} & \begin{matrix} R_1 & R_2 & \dots & R_m \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & \dots & S_{1,m} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & \dots & S_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n,1} & S_{n,2} & \dots & S_{n,m} \end{bmatrix} & \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{matrix} \end{matrix} \tag{4.3}$$

Ova matrica ilustruje povezanost hemijskih vrsta u okviru hemijskih reakcija posmatranog modela. Matematički gledano ova matrica predstavlja transformaciju

vektora brzina reakcija u vektor vremenskih izvoda koncentracija hemijskih vrsta u modelu, što se može videti iz jednačine (4.2). Matrica \mathbf{S}_{tot} je veoma važna za izvođenje numeričkih simulacija i analize stabilnosti budući da se njenom analizom izračunava *matrica održanja* \mathbf{C} [19,48], pomoću koje se određuje set linearno nezavisnih hemijskih vrsta neophodnih za izvođenje numeričkih simulacija. Daljom analizom se bira set linearno nezavisnih internih odnosno intermedijernih vrsta neophodnih za izračunavanje *matrice struja* \mathbf{E} , koja je važna za izvođenje analize stabilnosti.

Vektor brzina reakcija \mathbf{v} u matricnom obliku se može napisati kao: [5,19]

$$\mathbf{v} = \text{diag}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}^{\mathbf{K}_{\text{tot}}} \quad (4.4)$$

gde diag predstavlja dijagonalni matricni operator, \mathbf{k} vektor konstanti brzina, a \mathbf{K}_{tot} *matricu redova reakcija* sa elementima koji odgovaraju stehiometrijskim koeficijentima vrsta X_i na levoj strani reakcije j , odnosno s_{ij}^L . U opštem slučaju ima oblik

$$\mathbf{K}_{\text{tot}} = \begin{matrix} & R_1 & R_2 & \dots & R_m \\ \begin{bmatrix} s_{1,1}^L & s_{1,2}^L & \dots & s_{1,m}^L \\ s_{2,1}^L & s_{2,2}^L & \dots & s_{2,m}^L \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n,1}^L & s_{n,2}^L & \dots & s_{n,m}^L \end{bmatrix} & X_1 \\ & X_2 \\ & \vdots \\ & X_n \end{matrix} \quad (4.5)$$

Operator $\mathbf{x}^{\mathbf{K}_{\text{tot}}}$ definisan je izrazom

$$\mathbf{x}^{\mathbf{K}_{\text{tot}}} = \begin{bmatrix} \prod_{i=1}^n x_i^{K_{i,1}} \\ \prod_{i=1}^n x_i^{K_{i,2}} \\ \vdots \\ \prod_{i=1}^n x_i^{K_{i,m}} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Kao primer matricnog zapisa kinetičkih jednačina iskoristićemo model autokatalatora koji je definisan jednačinama (R3.8-R3.11). Matrica \mathbf{S}_{tot} za ovaj model ima oblik

$$\mathbf{S}_{\text{tot}} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{A} \\ \text{B} \\ \text{P} \end{matrix} \quad (4.7)$$

dok je matrica \mathbf{K}_{tot}

$$\mathbf{K}_{\text{tot}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{A} \\ \text{B} \\ \text{P} \end{matrix} \quad (4.8)$$

Jednačina (4.2) za model autokatalatora ima oblik

$$\begin{bmatrix} \frac{dr}{dt} \\ \frac{da}{dt} \\ \frac{db}{dt} \\ \frac{dp}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Kada se matrice u jednačini (4.9) pomnože, dobija se razvijeni oblik jednačina

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= -1v_1 + 0v_2 + 0v_3 + 0v_4 \\ \frac{da}{dt} &= 1v_1 - 1v_2 - 1v_3 + 0v_4 \\ \frac{db}{dt} &= 0v_1 + 1v_2 + 1v_3 - 1v_4 \\ \frac{dp}{dt} &= 0v_1 + 0v_2 + 0v_3 + 1v_4 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Zamenom izraza za matricu \mathbf{K}_{tot} (4.8) u izrazu (4.6) dobija se

$$\mathbf{x}^{\mathbf{K}_{\text{tot}}} = \begin{bmatrix} r \\ a \\ b \\ p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r^1 \cdot a^0 \cdot b^0 \cdot p^0 \\ r^0 \cdot a^1 \cdot b^0 \cdot p^0 \\ r^0 \cdot a^1 \cdot b^2 \cdot p^0 \\ r^0 \cdot a^0 \cdot b^1 \cdot p^0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r \\ a \\ ab^2 \\ b \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

Zamenom izraza (4.11) u izraz (4.4) dobijaju se izrazi za brzine reakcija autokatalatora

$$\begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r \\ a \\ ab^2 \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 r \\ k_2 a \\ k_3 ab^2 \\ k_4 b \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

4.2. Jednačine održanja

Tokom odvijanja hemijskih reakcija ne dolazi do uništavanja hemijskih vrsta, već do transformacije jednih vrsta u druge, zbog čega se javljaju takozvane *sume održanja* hemijskih vrsta. Kao jednostavan primer možemo iskoristiti hipotetičku reakciju



gde se suma koncentracija vrsta a , b i c u svakom trenutku konstantna, tako da važi

$$a + b + c = a_0 + b_0 + c_0 = CONST \quad (4.13)$$

gde je vrednost količine održanja data kao $CONST$ određena vrednošću početnih koncentracija a_0 , b_0 , c_0 . U opštem slučaju relacije održanja mogu biti napisane kao[48]

$$\mathbf{g}^T \mathbf{x}(t) = \mathbf{g}^T \mathbf{x}(t_0) = CONST \quad (4.14)$$

gde je \mathbf{x} vektor koncentracija vrsta koje učestvuju u reakcijama $n \times 1$, $\mathbf{x}(t_0)$ vektor početnih koncentracija $n \times 1$, dok \mathbf{g} predstavlja vektor $n \times 1$ koji sadrži konstantne koeficijente i koji u slučaju (R4.1) ima oblik

$$\mathbf{g}^T = [1 \quad 1 \quad 1] \quad (4.15)$$

Elementi vektora \mathbf{g} u opštem slučaju mogu imati vrednosti koje su različite od 1. Postavlja se pitanje kako odrediti vrste između kojih se javljaju uslovi održanja kao i vektor \mathbf{g} .

Ovaj zadatak se može uraditi analizom matrice \mathbf{S}_{tot} , pri čemu se treba podsetiti da redovi matrice \mathbf{S}_{tot} predstavljaju hemijske vrste. Matematički gledano uslovi održanja su posledica linearne zavisnosti između redova matrice \mathbf{S}_{tot} što se može napisati kao

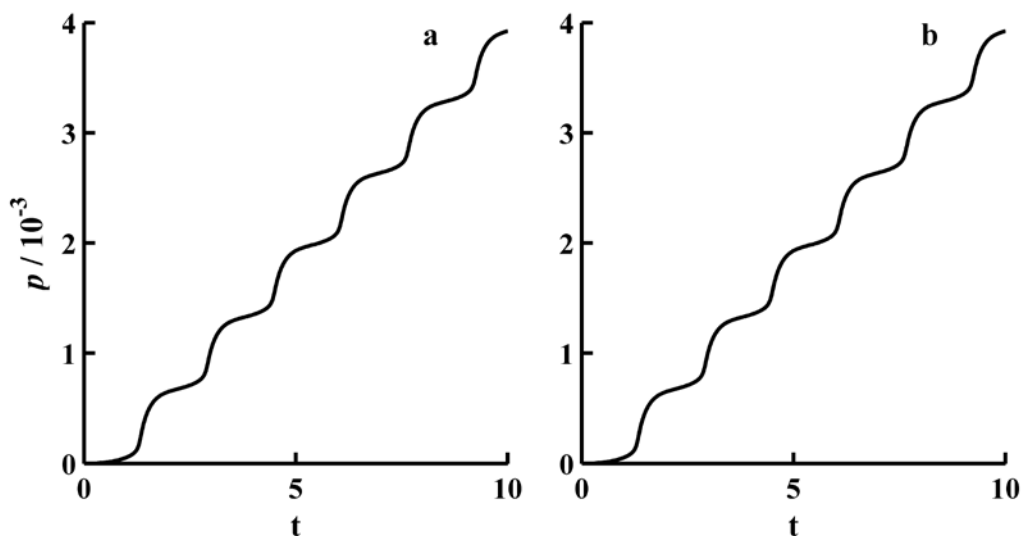
$$\mathbf{S}_{\text{tot}}^T \mathbf{g} = 0 \quad (4.16)$$

gde superskript T označava operaciju transponovanja matrice. Dakle, da bi se odredili uslovi održanja moraju se odrediti svi vektori \mathbf{g} koji zadovoljavaju uslov (4.16), pri čemu skup svih vektora \mathbf{g} formira matricu održanja \mathbf{C} , čije kolone predstavljaju ovi vektori. Za određivanje matrice \mathbf{C} mora se rešiti jednačina (4.16) za šta je potrebno koristiti specifične algoritme koji su opisani u poglavljima 4.4.1 i 4.4.2. Iz izračunate matrice \mathbf{C} uslovi održanja se dobijaju po formuli (4.14) koja sada korišćenjem matrice \mathbf{C} prelazi u oblik

$$\mathbf{C}^T \mathbf{x}(t) = \mathbf{C}^T \mathbf{x}(t_0) = \text{CONST} \quad (4.17)$$

Sledeći korak jeste upotreba matrice \mathbf{C} za pojednostavljivanje sistema korišćenjem dobijenih relacija održanja. Prvi korak jeste određivanje ranga matrice \mathbf{S}_{tot} koji daje broj linearno nezavisnih vrsta u sistemu i samim tim minimalan broj hemijskih vrsta koji se mora koristiti u numeričkim simulacijama. Koncentracije preostalih $m - \text{rang}(\mathbf{S}_{\text{tot}})$ se određuju iz relacija održanja. Ovde treba napomenuti da je broj relacija održanja odnosno broj linearnih kombinacija koje zadovoljavaju uslov (4.17) često veći od broja linearno zavisnih vrsta, ali je prilikom pojednostavljivanja pravilno koristiti samo $m - \text{rang}(\mathbf{S}_{\text{tot}})$ relacija održanja. Ovde treba napomenuti da se koncentracije linearno zavisnih vrsta u izrazima za brzine reakcija zamenjuju dobijenim relacijama održanja i zatim koriste u numeričkoj simulaciji. Na ovaj način se postiže da se rešava sistem sa manjim brojem diferencijalnih jednačina ali komplikovanijim izrazima za koncentracije. Svođenje sistema diferencijalnih jednačina na minimalan broj je veoma korisno prilikom rešavanja kinetičkih jednačina za reakcione sisteme koji sadrže veliki broj hemijskih vrsta i reakcija, budući da je lakše rešavati sistem algebarskih nego diferencijalnih jednačina.

Kako se relacije održanja mogu iskoristiti za pojednostavljivanje kinetičkih jednačina pokazaćemo na modelu autokatalatora. Matrica \mathbf{S}_{tot} autokatalatora je data u



Slika 4. Vremenska evolucija vrste P a) dobijena numeričkim rešavanjem kinetičkih jednačina b) izračunata iz jednačine (4.21)

jednačini (4.7) i njen rang je 3, što znači da postoje 3 linearno nezavisne vrste i jedna linearno zavisna. Da bi se odredila matrica održanja C rešava se jednačina (4.16) koja za autokatalator ima oblik:

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{C} = 0 \quad (4.18)$$

Rešavanjem jednačine (4.18) dobija se matrica održanja:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} r \\ a \\ b \\ p \end{matrix} \quad (4.19)$$

Iz (4.19) relacije održanja se dobijaju korišćenjem jednačine (4.17) koja u slučaju autokatalatora ima oblik

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r \\ a \\ b \\ p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_0 \\ a_0 \\ b_0 \\ p_0 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

gde se posle množenja dobija relacija

$$r + a + b + p = r_0 + a_0 + b_0 + p_0 \quad (4.21)$$

Korišćenjem relacije (4.21) koncentracija vrste P se u svakom trenutku može odrediti na osnovu poznatih početnih i trenutnih koncentracija vrsta R, A i B (slika 4) preko formule

$$p = r_0 + a_0 + b_0 + p_0 - (r + a + b) \quad (4.22)$$

4.3. Izbor intermedijernih vrsta

Izvođenje analize stabilnosti u SNA sastoji se od nekoliko koraka, od kojih je prvi i jedan od najvažnijih izbor internih vrsta, odnosno vrsta koje određuju dinamiku sistema. Hemijske vrste se mogu podeliti u dve grupe eksterne i interne (intermedijerne). U eksterne vrste spadaju reaktanti i produkti. Reaktanti su one vrste čije se koncentracije tokom odigravanja hemijske reakcija samo troše, dok su produkti one vrste koje u hemijskoj reakciji nastaju. Bitno je napomenuti da su koncentracije reaktana i produkata mnogo veće od koncentracija internih vrsta. Sa druge strane interne vrste su one koje nastaju tokom hemijske reakcije ali se istovremeno i troše, i one određuju dinamiku sistema. Dakle, interne vrste su one vrste na koje se može primeniti uslov stacionarnosti koji se u matricnoj formi može napisati kao

$$\mathbf{S}\mathbf{v}_{ss} = 0 \quad (4.23)$$

gde sada matrica \mathbf{S} predstavlja stehiometrijsku matricu čiji redovi odgovaraju samo internim vrstama, dok je \mathbf{v}_{ss} vektor stacionarnih brzina reakcija. Iz navedenog se vidi da je za potrebe analize stabilnosti neophodno ukloniti sve eksterne vrste i ostaviti samo bitne intermedijerne vrste koje formiraju stehiometrijsku matricu \mathbf{S} . Izbor intermedijernih vrsta sastoji se iz nekoliko koraka:

- Izračunavanje matrice \mathbf{C}
- Definisavanje procesa koji se ispituje u pogledu sumarne reakcije

- Određivanje reaktanata i produkata reakcije i njihovo uklanjanje iz dalje analize - eksterne vrste
- Određivanje onih intermedijernih vrsta čije su koncentracije znatno veće od koncentracija ostalih intermedijernih vrsta i koje mogu imati ulogu rezervoara

Postupak odabira internih vrsta neophodnih za izvođenje analize stabilnosti pokazaćemo na modelu BZ reakcije datom u dodatku A (RA.1-RA.12).

U ovom modelu postoji 16 hemijskih vrsta: Br^- , HOBr , Br_2 , HBrO_2 , Br_2O , BrO_3^- , BrO_2 , Ce^{3+} , Ce^{4+} , MA ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$), BrMA ($\text{BrCH}(\text{COOH})_2$), H^+ , H_2O , P_1 , P_2 , $\text{Br}_2(\text{g})$. Međutim, kao što smo već naveli u dodatku A koncentracije H_2O i H^+ su znatno veće od koncentracija ostalih vrsta zbog čega se smatraju konstantnim i uneti su u izraze za konstante brzine u reakcijama u kojima učestvuju, što je i inače uobičajeni postupak tretiranja ovih vrsta. Posle uklanjanja H_2O i H^+ ostaje 14 hemijskih vrsta. Prvi korak je određivanje ranga matrice \mathbf{S}_{tot} , koji iznosi 10. Dakle, u sistemu imamo 10 linearno nezavisnih vrsta i 4 linearno zavisne vrste. Sledeći korak jeste izračunavanje matrice \mathbf{C} .

$$\mathbf{C} = \begin{matrix} & C_1 & C_2 & C_3 & C_4 & C_5 \\ \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 1 & 0 & 6 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 4 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 4 & 8 \\ 0 & 0 & 1 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 5 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 2 & 7 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 1 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{Br}^- \\ \text{HOBr} \\ 0 \text{ Br}_2 \\ \text{HBrO}_2 \\ \text{Br}_2\text{O} \\ \text{BrO}_3^- \\ \text{BrO}_2 \\ \text{Ce}^{3+} \\ \text{Ce}^{4+} \\ \text{BrMA} \\ \text{MA} \\ \text{Br}_2(\text{g}) \\ \text{P}_1 \\ 0 \text{ P}_2 \end{array} \end{matrix} \quad (4.24)$$

Matrica **C** za model BZ reakcije ima 5 kolona, tako da je ovo primer modela gde postoji veći broj linearnih kombinacija koje zadovoljavaju uslov (4.16) od broja linearno zavisnih vrsta. Međutim kako imamo 4 linearno zavisne vrste, neophodno je koristiti samo 4 uslova održanja. Korišćenjem relacije (4.17) i korišćenjem samo kolona C_1 , C_2 , C_3 i C_4 iz matrice **C** dobijaju se sledeće relacije održanja

$$[\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]_0 + [\text{Ce}^{4+}]_0 \quad (4.25a)$$

$$[\text{BrMA}] + [\text{MA}] + [\text{Br}_2(\text{g})] + [\text{P}_1] = [\text{BrMA}]_0 + [\text{MA}]_0 + [\text{Br}_2(\text{g})]_0 + [\text{P}_1]_0 \quad (4.25b)$$

$$\begin{aligned} [\text{Br}^-] + [\text{HOBr}] + 2[\text{Br}_2] + [\text{HBrO}_2] + 2[\text{Br}_2\text{O}] + [\text{BrO}_3^-] + [\text{BrO}_2] + [\text{BrMA}] \\ + 2[\text{P}_1] = [\text{Br}^-]_0 + [\text{HOBr}]_0 + 2[\text{Br}_2]_0 + [\text{HBrO}_2]_0 + 2[\text{Br}_2\text{O}]_0 + [\text{BrO}_3^-]_0 \\ + [\text{BrO}_2]_0 + [\text{BrMA}]_0 + 2[\text{P}_1]_0 \end{aligned} \quad (4.25c)$$

$$\begin{aligned} 2[\text{HOBr}] + 2[\text{Br}_2] + 4[\text{HBrO}_2] + 4[\text{Br}_2\text{O}] + 6[\text{BrO}_3^-] + 5[\text{BrO}_2] + [\text{Ce}^{4+}] + 2[\text{BrMA}] \\ + 2[\text{Br}_2(\text{g})] + 3[\text{P}_1] + 2[\text{P}_2] = 2[\text{HOBr}]_0 + 2[\text{Br}_2]_0 + 4[\text{HBrO}_2]_0 + 4[\text{Br}_2\text{O}]_0 + 6[\text{BrO}_3^-]_0 \\ + 5[\text{BrO}_2]_0 + [\text{Ce}^{4+}]_0 + 2[\text{BrMA}]_0 + 2[\text{Br}_2(\text{g})]_0 + 3[\text{P}_1]_0 + 2[\text{P}_2]_0 \end{aligned} \quad (4.25d)$$

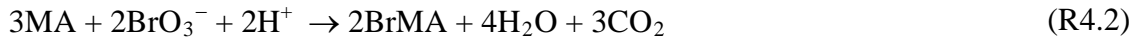
Koristeći relacije (4.25a-4.25d) možemo ukloniti 4 vrste, pri čemu prve vrste koje se uklanjaju jesu produkti. Produkti ne učestvuju u izrazima za brzine reakcija, pa samim tim ne utiču na dinamiku sistema zbog čega su nebitni u analizi stabilnosti. Za njih je karakteristično da su im svi elementi u matrici \mathbf{S}_{tot} pozitivni. U slučaju ispitivanog modela to su: P_1 , P_2 , $\text{Br}_2(\text{g})$. Pored produkata na osnovu relacije (4.24) i koncentracija Ce^{3+} se može odrediti u bilo kom trenutku, što isto važi i za Ce^{4+} ako izaberemo nju kao vrstu koju ćemo ukloniti iz analize. Na osnovu navedenog linearno nezavisne vrste su: Br^- , HOBr , Br_2 , HBrO_2 , Br_2O , BrO_3^- , BrO_2 , Ce^{4+} , MA , BrMA .

Sledeći korak u izboru intermedijernih vrsta jeste određivanje sporih vrsta koje se ponašaju kao rezervoari. Kao što smo već naveli potreba za uvođenjem *rezervoara* se javlja kod analize zatvorenih reaktora, ali je poželjno ove vrste izbaciti i u slučaju analize otvorenih reaktora budući da one služe samo za nastanak intermedijernih vrsta odgovornih za dinamiku sistema. Postoje dve kategorije hemijskih vrsta koje se mogu smatrati rezervoarima: prva su reaktanti odnosno vrste koje imaju sve negativne koeficijente u matrici \mathbf{S}_{tot} , dok u drugu kategoriju spadaju vrste koje su u modelu definisane kao intermedijeri odnosno imaju i pozitivne i negativne koeficijente, ali su njihove koncentracije znatno veće od koncentracija ostalih intermedijernih vrsta. Važno

je napomenuti da se takve vrste mogu ponašati kao interne, odnosno kao eksterne u različitim dinamičkim stanjima sistema. Koje će vrste biti izabrane u tu kategoriju, određuje se na osnovu karakteristika analiziranog modela kao i podataka dobijenih iz eksperimenata.

U eksperimentalnoj analizi BZ reakcije, vrste koje se dodaju u reaktor radi otpočinjanja reakcija jesu MA, Ce^{3+} , BrO_3^- i Br^- , tako da su one glavni kandidati za rezervoare. Jedina vrsta koja se u ispitivanom modelu ponaša kao reaktant jeste MA, što je u skladu i sa eksperimentom. Sa druge strane koncentracija BrO_3^- je veća od koncentracija ostalih bromnih vrsta, pri čemu ona uz Br^- predstavlja izvor ostalih bromnih vrsta, tako da se i ona može smatrati rezervoarom.

Da li će se još neka vrsta smatrati produktom ili rezervoarom zavisi od procesa koji se želi ispitati. Na primer, poznato je iz eksperimenata da se oscilatorna dinamika BZ reakcije javlja u početnim stupnjevima reakcije kada je BrMA glavni produkt, dok se finalni produkti oksidacije MA izdvajaju u malim količinama. Ovo se najčešće opisuje sumarnom reakcijom:



Kako je za analizu stabilnosti oscilatorna dinamika najbitnija, kao produkt može se smatrati i BrMA. Na osnovu navedenog sledi da skup nezavisnih intermedijernih vrsta čine: Br^- , HOBr, Br_2 , HBrO₂, Br₂O, BrO₂, Ce^{3+} . Ulogu rezervoara imaju vrste MA i BrO_3^- , dok ulogu produkta imaju vrste P₁, P₂, Br₂(g) i BrMA. Dakle, stehiometrijska matrica **S** za slučaj modela BZ reakcija je

$$\mathbf{S} = \begin{matrix} & R_1 & R_{-1} & R_2 & R_3 & R_{-3} & R_4 & R_5 & R_6 & R_{-6} & R_7 & R_{-7} & R_8 & R_9 & R_{10} & R_{11} & R_{12} \\ \left[\begin{array}{cccccccccccccccc} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 2 & -2 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & -2 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right] & \begin{array}{l} Br^- \\ HOBr \\ Br_2 \\ HBrO_2 \\ Br_2O \\ BrO_2^\bullet \\ Ce^{3+} \end{array} \end{matrix} \quad (4.26)$$

4.4. Matrica ekstremnih struja

Analiza stabilnosti u SNA se zasniva na analizi stacionarnih stanja, pri čemu se uvođenjem novih parametara *brzina ekstremnih struja* ili *brzina struja* \mathbf{j} dovodi do pojednostavljivanja postupka analize. Uvođenje novih parametara se zasniva na relaciji

$$\mathbf{v}_{ss} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \quad (4.27)$$

gde je \mathbf{E} *matrica ekstremnih struja*, dok je \mathbf{j} vektor brzina struja. Svaka kolona matrice \mathbf{E} predstavlja jedan reakcioni put koji se ne može dalje razložiti i obeležava se sa E_i , pri čemu su svi njeni elementi nenegativni brojevi. Vektor brzina struja se sastoji od komponenata j_i koje su nenegativni brojevi i koji predstavljaju udeo i -te ekstremne struje u odgovarajućoj brzini reakcije.[5]

Matrica ekstremnih struja se dobija rešavanjem sistema jednačina stacionarnosti svih nezavisnih intermedijera posmatranog sistema (4.23), po vrednostima reakcionih brzina, odnosno:

$$\begin{bmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & \cdots & S_{1,m} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & \cdots & S_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n,1} & S_{n,2} & \cdots & S_{n,m} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_{1,ss} \\ v_{2,ss} \\ \vdots \\ v_{n,ss} \end{bmatrix} = 0 \quad (4.28)$$

Budući da je matrica \mathbf{E} neophodna za izvođenje analize stabilnosti, njeno izračunavanje je veoma važno i ovde će biti predstavljena dva algoritma za njeno računanje, zajedno sa primerima kako se koriste, pri čemu su za potrebe izrade ove teze, za oba algoritma napisani programi u MATLAB programskom paketu. Bitno je napomenuti da se ovi algoritmi takođe koriste i za izračunavanje matrice \mathbf{C} . Ono što je najvažnije prilikom izračunavanja matrice \mathbf{E} jeste da matrica \mathbf{S} mora imati pun rang, odnosno rang matrice mora biti jednak broju intermedijernih vrsta, što obezbeđuje njihovu linearnu nezavisnost.

4.4.1. Algoritam 1

Prvi algoritam u SNA analizi prvi je koristio Clark.[19] Ovaj algoritam polazi od toga da sistem jednačina stacionarnosti predstavlja sistem homogenih linearnih jednačina, koje nemaju jedinstveno rešenje. Zato se rešenja ovog sistema dobijaju u obliku relativnog odnosa reakcionih brzina. Da bi se izbegli problemi vezani za homogene sisteme jednačina, uvodi se uslov normiranja brzina reakcija kao dodatna jednačina: suma brzina reakcija u stacionarnom stanju je jednaka jedinici. Takvo normiranje se postiže dodavanjem u stehiometrijsku matricu još jednog reda čiji su svi elementi jedinice, tako da matrični sistem jednačina za računanje ekstremnih struja prelazi u oblik:[5]

$$\begin{bmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & \cdots & S_{1,m} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & \cdots & S_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n,1} & S_{n,2} & \cdots & S_{n,m} \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_{1,ss} \\ v_{2,ss} \\ \vdots \\ v_{n,ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

Ova jednačina u vektorsko-matričnom zapisu ima oblik

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{v}_{ss} = \mathbf{b} \quad (4.30)$$

Pošto stehiometrijska matrica \mathbf{S} ima rang n , onda je n ujedno i broj linearno nezavisnih kolona ove matrice. Kako je rang proširene matrice \mathbf{B} , $n+1$, onda je toliki i broj linearno nezavisnih kolona. Zato se za izračunavanje nezavisnih reakcionih puteva u stacionarnom stanju, odnosno ekstremnih struja, uvek izabere $n+1$ kolona proširene matrice i rešava se sistem od $n+1$ jednačina i odgovarajućih $n+1$ promenljivih. Da bi se pronašla sva rešenja sistema, neophodno je obaviti ovaj postupak sa svim kombinacijama od $n+1$ kolona. Postupak biranja $n+1$ od ukupno m kolona matrice \mathbf{S} je ekvivalentno zadavanju dodatnog uslova da su brzine preostalih reakcija na traženom reakcionom putu jednake nuli.[5] Kao primer izračunaćemo matricu \mathbf{E} za autokatalator.

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.31)$$

Rang stehiometrijske matrice autokatalatora ima vrednost $n = 2$ i zato za rešavanje tražimo sve kombinacije od $n+1=3$ kolone matrice **B**. To su kombinacije kojima odgovaraju skupovi indeksa: (1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 3, 4), (2, 3, 4) . Za prvu kombinaciju (1, 2, 3) dobija se sistem:

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_{1,ss} \\ v_{2,ss} \\ v_{3,ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.32)$$

koji nema rešenje. Sledećoj kombinacija (1, 2, 4) odgovara sistem

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_{1,ss} \\ v_{2,ss} \\ v_{4,ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

čije rešenje je

$$v_{1,ss} = v_{2,ss} = v_{3,ss} = \frac{1}{3} \quad (4.34)$$

Uobičajeno je da se, umesto u obliku razlomljenih brojeva, ova rešenja zapisuju u obliku celih brojeva koji se dobijaju njihovim množenjem sa zajedničkim imeniocem. Pošto je imenilac u posmatranom primeru broj 3 rešenja se pišu u obliku:

$$\begin{aligned} v_{1,ss} &= v_{2,ss} = v_{4,ss} = 1 \\ v_{3,ss} &= 0 \end{aligned} \quad (4.35)$$

Kada se provere sve moguće kombinacije, uzima se samo skup različitih rešenja, koja se zatim prikazuju kao kolone matrice **E**. Za slučaj autokatalatora matrica **E** ima oblik:

$$\mathbf{E} = \begin{array}{cc|l} E_1 & E_2 & \\ \hline 1 & 1 & R_1 \\ 1 & 0 & R_2 \\ 0 & 1 & R_3 \\ 1 & 1 & R_4 \end{array} \quad (4.36)$$

gde je E_2 pronađeno kao rešenje kombinacije (1, 3, 4).

Ovaj algoritam se uspešno može primenjivati za računanje matrice \mathbf{E} manjih modela. Međutim sa porastom broja intermedijernih vrsta i broja reakcija, broj kombinacija koje treba proveriti naglo raste kao i vreme izračunavanja. Već kod analize modela BZ reakcije, koji se sastoji od 16 reakcija i 7 nezavisnih intermedijernih vrsta, ovaj algoritam se ne može primeniti i potrebno je koristiti naprednije algoritme.

4.4.2. Algoritam 2

U ovom algoritmu[54] za rešavanje jednačine (4.27) polazi se od proširene matrice \mathbf{Y} koja se može napisati kao

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} \mathbf{U} \\ \mathbf{L} \end{bmatrix} \quad (4.37)$$

pri čemu se serijom transformacija na kraju dobija matrica \mathbf{E} . U početnom koraku izvršavanja algoritma matrica \mathbf{U} je jednaka matrici \mathbf{S} , dok matrica \mathbf{L} odgovara jediničnoj matrici \mathbf{I} reda $m \times m$. U svakom koraku izvršavanja algoritma matrice \mathbf{U} i \mathbf{L} će uvek imati n odnosno m redova, dok će se broj kolona menjati. U svakoj iteraciji konstruiše se nova matrica \mathbf{Y} iz postojeće matrice \mathbf{Y} . Algoritam se može napisati kao:[54]

Korak 0: proveriti da li je zadovoljen kriterijum za prekid algoritma

- (1) Ako barem jedan red matrice \mathbf{U} sadrži samo elemente jednake nuli ili samo negativne elemente prekinuti algoritam. U suprotnom, preći na Korak 0(2).
- (2) Ako su svi elementi matrice \mathbf{U} nenegativni, matrica \mathbf{L} je matrica \mathbf{E} , algoritam je završen. U suprotnom, preći na korak 1.

Korak 1: (odabrati red koji će biti obrađen)

- (1) Odabrati prvi red matrice \mathbf{U} , recimo r , sa barem jednim negativnim elementom

Korak 2: (konstrukcija nove matrice \mathbf{Y})

- (1) Kao kolone nove matrice \mathbf{Y} preneti sve kolone trenutne matrice \mathbf{Y} za koje važi da je $y_{r,j} > 0$ (indeks j se kreće od 1 do broja kolona trenutne matrice \mathbf{Y}). Preći na Korak 2(2).

- (2) Neka je \mathbf{I}_0 skup indeksa svih nenegativnih redova matrice \mathbf{Y} . Pronaći sve parove (s, t) , takve da je zadovoljeno da je $y_{r,s} \cdot y_{r,t} < 0$ i $s < t$. Od tih parova obrazovati skup \mathbf{S} . Izabrati prvi element od \mathbf{S} i preći na (a).

- (a) Naći sve $i \in \mathbf{I}_0$ za koje važi da je $y_{i,s} = 0$ i $y_{i,t} = 0$. Neka je ovo skup $\mathbf{I}_2(s, t)$.

Preći na (b).

- (b) Ako je $\mathbf{I}_2(s, t)$ prazan preći na (e). U suprotnom, preći na (c).

- (c) Ako $\mathbf{I}_2(s, t)$ nije prazan, proveriti da li postoji u , takvo da je zadovoljeno da $y_{i,u} = 0$ i $u \neq s$ i $u \neq t$. Ako postoji, preći na (e). U suprotnom preći na (d).

- (d) Dodati kolonu u novu matricu \mathbf{Y} koja je jednaka

$$\left(\frac{y_{it}}{\text{NZD}(y_{is}, y_{it})} y_{\cdot s} \right) + \left(\frac{y_{is}}{\text{NZD}(y_{is}, y_{it})} y_{\cdot t} \right)$$

gde je $\text{NZD}(y_{is}, y_{it})$ najveći zajednički delilac. Preći na (e).

- (e) Preći na (a) sa sledećim parom (s, t) iz skupa \mathbf{S} . Ako su ispitani svi elementi iz skupa \mathbf{S} preći na Korak 3.

Korak 3: (sledeća iteracija)

- (1) U ovom koraku nova matrica \mathbf{Y} je izračunata i ona postaje trenutna matrica \mathbf{Y} . Odavde preći na Korak 0 i ponovo konstruisati novu matricu \mathbf{Y} .

Ovaj algoritam se uspešno može primeniti na veće modele među kojima je i model BZ reakcije korišćen u ovom radu.

4.4.3. Reakcioni putevi

Kao rezultat primene algoritama opisanih u poglavljima 4.4.1 i 4.4.2 dobija se matrica \mathbf{E} sa veoma važnom karakteristikom, a to je da su svi njeni elementi nenegativni. Rezultat nenegativnosti elemenata matrice \mathbf{E} jeste da se primenom jednačine (4.27) sve brzine reakcija u stacionarnim stanjima mogu predstaviti kao pozitivne linearne kombinacije kolona matrice \mathbf{E} . Jednostavan primer jeste model autokatalatora. Primenom jednačine (4.27) brzine autokatalatora se mogu predstaviti kao:

$$\mathbf{v}_{ss} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j_1 + j_2 \\ j_1 \\ j_2 \\ j_1 + j_2 \end{bmatrix} \quad (4.38)$$

Posledica nenegativnosti elemenata matrice \mathbf{E} jeste da svaka kombinacija kolona matrice \mathbf{E} daje fizički moguća rešenja odnosno moguće reakcione puteve.

Druga bitna karakteristika matrice \mathbf{E} , jeste da svaka njena kolona predstavlja jedan reakcioni put koji se ne može dalje razložiti. U slučaju autokatalatora postoje dva reakciona puta i oba imaju istu sumarnu reakciju. Sumarna reakcija se može dobiti kada se pomnoži \mathbf{S}_{tot} sa \mathbf{E} . U slučaju autokatalatora:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \mathbf{R} \\ \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{P} \end{matrix} \quad (4.39)$$

Iz (4.39) se može videti da se dobija ista sumarna reakcija za oba reakciona puta, odnosno kolone matrice \mathbf{E}



Međutim, kod kompleksnih modela kakav je model BZ reakcije, mogu se dobiti različite matrice \mathbf{E} , u zavisnosti od toga koji se proces želi posmatrati odnosno zavisno od izbora intermedijernih vrsta.

Tako na primer, ako bismo uzeli da se razlaganje malonske kiseline odigrava po reakciji (R4.2), dobija se matrica **E** koja ima 19 kolona:

$$\mathbf{E} = \begin{array}{cccccccccccccccccccc|l}
 E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 & E_7 & E_8 & E_9 & E_{10} & E_{11} & E_{12} & E_{13} & E_{14} & E_{15} & E_{16} & E_{17} & E_{18} & E_{19} & \\
 \hline
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 2 & 0 & 0 & 1 & 7 & 7 & 7 & 0 & 0 & 4 & 7 & 2 & R_1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{-1} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 3 & 3 & 0 & 3 & 3 & 1 & R_2 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & R_3 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 7 & 0 & 0 & 0 & R_{-3} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 3 & 1 & 1 & 4 & 1 & 0 & 0 & R_4 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 3 & 4 & 0 & 0 & 3 & 0 & 1 & 0 & R_5 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & 2 & 1 & 1 & 2 & 1 & 2 & 5 & 2 & 2 & 2 & 2 & 5 & 1 & R_6 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{-6} \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 4 & 4 & 2 & 2 & 4 & 2 & 4 & 1 & 0 & 4 & 4 & 4 & 1 & 0 & 2 & R_7 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{-7} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 & 0 & 1 & 7 & 0 & 7 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 & R_8 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 3 & 1 & 1 & 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_9 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 4 & 1 & 0 & 4 & 4 & 4 & 1 & 0 & 2 & R_{10} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 7 & 7 & 3 & 0 & 0 & R_{11} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 7 & 1 & R_{12}
 \end{array} \quad (4.40)$$

Međutim, možemo ispitivati i proces u kome se malonska kiselina razlaže do krajnjih produkata P_1 i P_2 , što za posledicu ima da se kao intermedijerna vrsta mora uzeti i BrMA. Matrica **E** u ovom slučaju ima 14 kolona:

$$\mathbf{E} = \begin{array}{cccccccccccc|l}
 E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 & E_7 & E_8 & E_9 & E_{10} & E_{11} & E_{12} & E_{13} & E_{14} & \\
 \hline
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 3 & 7 & 2 & 1 & 4 & 1 & 3 & 3 & 1 & 3R_1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{-1} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 6 & 6 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 6 & R_2 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 6 & R_3 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 4 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & R_{-3} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 7 & 7 & 1 & R_4 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & 6 & 6 & 0 & R_5 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & 2 & 5 & 5 & 4 & 4 & 2 & 5 & 5 & 5 & R_6 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{-6} \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 4 & 10 & 10 & 8 & 8 & 4 & 10 & 10 & 10 & R_7 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{-7} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 4 & 1 & 0 & 3 & 10 & 0 & 10 & R_8 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 7 & 7 & 1 & 0 & 0 & 0 & R_9 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 3 & 10 & 10 & 1 & 1 & 3 & 10 & 10 & 10 & R_{10} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 2 & 1 & 0 & 6 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & R_{11} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 3 & 3 & 1 & 1 & 1 & 3 & 3 & 3 & R_{12}
 \end{array} \quad (4.41)$$

Ipak, izbor koja sumarna reakcija će biti uzeta za opisivanje odgovarajućeg procesa neće uticati na analizu stabilnosti datog modela, dokle god su izabrane vrste koje su esencijalne za dinamiku sistema. Koje su to vrste i kako ih odrediti biće objašnjeno u delu koji se odnosi na izvođenje analize stabilnosti.

4.5. Analiza stabilnosti

Analiza stabilnosti u SNA[19,34] se zasniva na analizi stacionarnih stanja tako da je i ovde cilj ispitati kako će sistem koji se nalazi u stacionarnom stanju reagovati na malu perturbaciju, odnosno da li će se vratiti u početno stacionarno stanje ili će ga napustiti. Vremenska evolucija male perturbacije stacionarnog stanja u matričnoj formi može se napisati u obliku:[5]

$$\frac{d\Delta\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{S}\Delta\mathbf{v} \quad (4.42)$$

gde je

$$\Delta\mathbf{v} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_{ss} \quad (4.43)$$

Za male perturbacije izraz $\mathbf{S}\Delta\mathbf{v}$ iz jednačine (4.42) može biti linearizovan razvojem u Tejlrov red pri čemu se zadržavaju samo linearni članovi. Posmatrajmo samo razvoj vrste i u Tejlrov red i odbacimo članove višeg reda:[5]

$$(\mathbf{S}\Delta\mathbf{v})_i = \sum_j s_{i,j} \left(\Delta v_{j,ss} + \sum_q \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_q} \right)_{ss} (x_q - x_{q,ss}) + \dots \right) \quad (4.44)$$

Prvi sabirak je jednak nuli:

$$\sum_j s_{i,j} \Delta v_{j,ss} = 0 \quad (4.45)$$

Sada želimo da uprostimo izraz (4.45), zato pođimo od izraza za brzinu reakcije (4.4) koja u slučaju i -te vrste i j -te reakcija ima oblik:

$$v_j = k_j x_i^{K_{i,j}} \quad (4.46)$$

Logaritmovanjem (4.46) dobija se izraz:

$$\log v_j = \log k_j + K_{i,j} \log x_i \quad (4.47)$$

koji se zatim diferencira po x_i , čime se dobija

$$\frac{\partial \log v_j}{\partial v_j} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = K_{i,j} \frac{\partial \log x_i}{\partial x_i} \quad (4.48)$$

Koristeći formulu za diferenciranje logaritamske funkcije dobija se

$$\frac{1}{v_j \ln 10} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = K_{i,j} \frac{1}{x_i \ln 10} \quad (4.49)$$

gde se posle sređivanja dobija izraz

$$\frac{\partial v_j}{\partial x_i} = K_{i,j} \frac{v_j}{x_i} \quad (4.50)$$

Zamenom ovog izraza u jednačinu (4.44) dobija se:

$$(\mathbf{S}\Delta\mathbf{v})_i = \sum_j s_{i,j} \left(\sum_q \frac{v_{j,ss}}{x_{q,ss}} K_{q,j} (x_q - x_{q,ss}) \right) \quad (4.51)$$

Uvodi se oznaka za recipročne stacionarne koncentracije \mathbf{h} , čime ovaj izraz prelazi u oblik:

$$(\mathbf{S}\Delta\mathbf{v})_i = \sum_j s_{i,j} \left(\sum_q v_{j,ss} K_{q,j} h_q (x_q - x_{q,ss}) \right) \quad (4.52)$$

Konačni oblik za jednačinu vremenske evolucije pertubacije sistema koja uključuje sve intermedijerne vrste piše se u matičnom obliku:

$$\frac{d\Delta\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{S} \text{diag}(\mathbf{v}_{ss}) \mathbf{K}^T \text{diag}(\mathbf{h}) \Delta\mathbf{v} = \mathbf{M} \Delta\mathbf{v} \quad (4.53)$$

gde superskript T označava operaciju transponovanja matrice. Linearizovani operator \mathbf{M} predstavlja jakobijan dinamičkog sistema u stacionarnom stanju. Koristeći relaciju (4.27), jakobijan sistema može se predstaviti i kao funkcija brzina struja.

$$\mathbf{M} = \mathbf{S} \text{diag}(\mathbf{E}\mathbf{j}) \mathbf{K}^T \text{diag}(\mathbf{h}) \quad (4.54)$$

Operator \mathbf{M} se dalje može predstaviti pomoću $\text{diag } \mathbf{h}$ i $\mathbf{V}(\mathbf{j})$:

$$\mathbf{M} = -\mathbf{V}(\mathbf{j}) \text{diag}(\mathbf{h}) \quad (4.55)$$

gde $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ predstavlja *matricu brzina struja* i data je izrazom

$$\mathbf{V}(\mathbf{j}) = -\mathbf{S} \text{diag}(\mathbf{E}\mathbf{j}) \mathbf{K}^T \quad (4.56)$$

pri čemu gornji izraz može biti napisan i u funkciji \mathbf{v}_{ss} koristeći relaciju (4.27)

$$\mathbf{V}(\mathbf{j}) = -\mathbf{S} \text{diag}(\mathbf{v}_{ss}) \mathbf{K}^T \quad (4.57)$$

Stabilnost stacionarnih stanja je opet definisana svojstvenim vrednostima linearizovanog operatora dinamike, pri čemu je za njihovo određivanje neophodno rešiti

$$\det(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}) = \lambda^n + \alpha_1 \lambda^{n-1} + \alpha_2 \lambda^{n-2} + \dots + \alpha_{n-1} \lambda + \alpha_n = 0 \quad (4.58)$$

Međutim, prava vrednost korišćenja SNA metode može se videti tek kada se izraz za karakteristični polinom napiše u malo izmenjenom obliku.

$$\det(\lambda \mathbf{I} - \mathbf{M}) = \lambda^n + \alpha_1 \lambda^{n-1} + \alpha_2 \lambda^{n-2} + \dots + \alpha_{n-1} \lambda + \alpha_n = 0 \quad (4.59)$$

gde je redosled sabiraka u determinanti ($\det(\lambda \mathbf{I} - \mathbf{M})$) promenjen u odnosu na uobičajenu formu ($\det(\mathbf{J} - \lambda \mathbf{I})$). Ovim se postiže da koeficijenti karakterističnog polinoma α_i mogu biti izraženi kao jednostavne sume determinanti svih dijagonalnih minora linearizovanog operatora (dimenzije i), bez potrebe da se zavisno od kombinacije kolona i vrsta posebno izračunava predznak sabirka. Takva tehnička olakšica je od suštinskog značaja za određivanje stabilnosti sistema, koja zavisi upravo od predznaka ovih koeficijenata.[5]

4.6. Kriterijumi stabilnosti

Određivanje nula karakterističnog polinoma se veoma lako može uraditi za sisteme sa jednom ili dve promenljive. Međutim, za sisteme koji imaju veći broj intermedijernih vrsta analitičko rešavanje karakterističnog polinoma sa ciljem dobijanja kvalitativne predstave o stabilnosti ispitivanog sistema je ili veoma komplikovano ili nemoguće. Zbog ovoga se moraju koristiti drugi načini ispitivanja znaka i karaktera svojstvenih vrednosti.

Umesto određivanja nula karakterističnog polinoma, stabilnost stacionarnog stanja se može približno odrediti i samo na osnovu analize koeficijenata karakterističnog polinoma. Ovde se za određivanje stabilnosti koristi Rut-Hurvicov kriterijum prema kom je broj svojstvenih vrednosti sa pozitivnim delom određen brojem promena znaka u Rutovom nizu:

$$\mathbf{R} = \left(1, \Delta_1, \frac{\Delta_2}{\Delta_1}, \frac{\Delta_3}{\Delta_2}, \dots, \frac{\Delta_n}{\Delta_{n-1}} \right) \quad (4.60)$$

gde Δ_i , $i = 1, \dots, n$, predstavljaju Hurvicove determinante odgovarajućeg reda. Ove determinante predstavljaju glavne minore Hurvicove matrice \mathbf{H} , pri čemu je glavni minor reda i definisan kao matrica koja se formira od prvih i redova i prvih i kolona matrice \mathbf{H} . U opštem slučaju matrica \mathbf{H} se može napisati kao

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_3 & \alpha_5 & \alpha_7 & \dots & \alpha_{2n-1} \\ 1 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_6 & \dots & \alpha_{2n-2} \\ 0 & \alpha_1 & \alpha_3 & \alpha_5 & \dots & \alpha_{2n-3} \\ 0 & 1 & \alpha_2 & \alpha_4 & \dots & \alpha_{2n-4} \\ 0 & 0 & \alpha_1 & \alpha_3 & \dots & \alpha_{2n-5} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_n \end{bmatrix} \quad (4.61)$$

gde je $\alpha_i = 0$ za $i > n$. Iz matrice \mathbf{H} , Hurvicove determinante se izračunavaju kao:

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= \alpha_1 \\
\Delta_2 &= \det \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_3 \\ 1 & \alpha_2 \end{bmatrix} = \alpha_1 \alpha_2 - \alpha_3 \\
&\vdots \\
\Delta_n &= \det(\mathbf{H})
\end{aligned} \tag{4.62}$$

Stacionarno stanje je stabilno ako su svi članovi Rutovog niza pozitivni, što je zadovoljeno kada su sve Hurvicove determinante pozitivne. Ako postoji jedna promena znaka u Rutovom nizu, to znači da samo jedna svojstvena vrednost ima pozitivan realni deo. Ovo je moguće kada je Hurvicova determinanta najvećeg reda Δ_n negativna dok su sve ostale pozitivne, i tačka u kojoj je ova determinanta jednaka nuli se naziva sedlasti čvor. Iz Hurvicove matrice može se videti da se Δ_n može napisati kao:

$$\Delta_n = \det(\mathbf{H}) = \alpha_n \Delta_{n-1} \tag{4.63}$$

gde je $\alpha_i = 0$ za $i > n$. Budući da je znak Δ_n određen znakom najvećeg koeficijenta karakterističnog polinoma α_i , uslov za pojavu sedlastog čvora može se napisati kao [50]

$$\alpha_n = 0 \tag{4.64}$$

Iz matrice \mathbf{H} se takođe može izvesti i uslov za pojavu Andronov-Hopf bifurkacije, koja je od velikog značaja u ispitivanju modela oscilatornih reakcija, budući da je ona izvor oscilacija u pomenutim sistemima. Kao što je već rečeno do pojave ove bifurkacije dolazi kada postoje dve kompleksno konjugovane svojstvene vrednosti kod kojih su realni delovi jednaki nuli. Ova bifurkacija označava tačku u kojoj dolazi do pojave ili gubitka periodične dinamike. Do pojave Andronow-Hopf bifurkacije dolazi kada je zadovoljen uslov [50,55]

$$\Delta_{n-1} = 0 \tag{4.65}$$

Kao primer možemo uzeti sistem sa četiri intermedijerne vrste u kome dolazi do pojave Andronov-Hopf bifurkacije kada je zadovoljeno

$$\Delta_3 = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_3 & 0 \\ 1 & \alpha_2 & \alpha_4 \\ 0 & \alpha_1 & \alpha_3 \end{bmatrix} = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 - \alpha_3^2 - \alpha_4 \alpha_1^2 = 0 \tag{4.66}$$

Medjutim kod ovog kriterijuma javlja se problem primene na sisteme koji imaju veći broj intermedijernih vrsta. Tada koeficijenti karakterističnog polinoma izraženi preko brzina struja \mathbf{j} i recipročnih koncentracija intermedijernih vrsta \mathbf{h} mogu imati veliki broj članova. To za posledicu ima velike i komplikovane izraze za Hurvicove determinante koji su nepraktični za rad. Drugi problem leži u tome da program koji izvodi SNA analizu koristi simboličku matematiku, tako da kod prevelikih izraza program može da zablokira usled nedostatka memorije.

U svojim radovima vezanim za stabilnost hemijskih mreža Clark je pokazao da se uslov nestabilnosti izražen preko Hurvicovih determinanti može pojednostaviti. On je pokazao da su kod Hurvicovih determinanti u hemijskim sistemima dominantni elementi na dijagonali pa se tako izrazi za determinante mogu predstaviti samo kao proizvod dijagonalnih elemenata.[50] U tom slučaju gore navedeni sistem (4.66) prelazi u

$$\Delta_3 = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_3 & 0 \\ 1 & \alpha_2 & \alpha_4 \\ 0 & \alpha_1 & \alpha_3 \end{bmatrix} = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \quad (4.67)$$

Ovaj kriterijum predstavlja takozvanu *alfa aproksimaciju*[56], i kada se primeni na Rutov niz za posledicu ima novi uslov koji kaže da je stacionarno stanje nestabilno ako postoji barem jedan α koji je negativan. Tako je kao posledica ovog kriterijuma pojednostavljen uslov za pojavu Hopfove bifurkacije:

$$\alpha_i = 0 \quad (4.68)$$

gde je $i=1,2,\dots,n-1$, ali je najčešće dovoljno ispitati α_{n-1} . Međutim, u složenim reakcionim sistemima čak i uvođenje *alfa aproksimacije* ne donosi zadovoljavajuća pojednostavljenja izraza, budući da su i izrazi za alfa koeficijente često veoma komplikovani. Zbog toga se za ispitivanje i određivanje uslova stabilnosti analizira matrica brzine struja $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ koja je definisana relacijom (4.56) i njeni dijagonalni minori.

4.7. Analiza dijagonalnih minora

Kao veoma efikasan metod ispitivanja i određivanja uslova stabilnosti pokazala se analiza dijagonalnih minora matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$. [19] Ova analiza se bazira na činjenici da koeficijenti karakterističnog polinoma α_i predstavljaju sume dijagonalnih minora jakobijana sistema \mathbf{M} .

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \det(\mathbf{M}_1) + \det(\mathbf{M}_2) + \det(\mathbf{M}_3) = \text{tr}(\mathbf{M}) \\ \alpha_2 &= \det(\mathbf{M}_{12}) + \det(\mathbf{M}_{13}) + \det(\mathbf{M}_{23}) \\ \alpha_3 &= \det(\mathbf{M})\end{aligned}\quad (4.69)$$

gde su $\mathbf{M}_{i,j}$ dijagonalni minori matrice \mathbf{M} .

Iz jednačine (4.55) vidi se da se \mathbf{M} može napisati kao proizvod matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ i recipročnih stacionarnih koncentracija. Kako stacionarne koncentracije mogu biti samo pozitivne, jedini negativni članovi se mogu naći u matrici $\mathbf{V}(\mathbf{j})$, zbog čega je neophodno analizirati samo nju i njene dijagonalne minore. Dijagonalni minor dimenzije i se definiše kao matrica reda $i \times i$ koja se formira od kombinacija redova i kolona matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$.

Kao primer možemo uzeti $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ za model koji se sastoji od 3 intermedijerne vrste. Matrica $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ je reda 3×3 i može se napisati kao

$$\mathbf{V}(\mathbf{j}) = \begin{bmatrix} V(1,1) & V(1,2) & V(1,3) \\ V(2,1) & V(2,2) & V(2,3) \\ V(3,1) & V(3,2) & V(3,3) \end{bmatrix}\quad (4.70)$$

gde $V(i, j)$ predstavljaju elemente matrice. Dijagonalnih minora dimenzije 1 ima ukupno 3, i oni odgovaraju elementima dijagonale:

$$\mathbf{V}_1 = V(1,1) \quad \mathbf{V}_2 = V(2,2) \quad \mathbf{V}_3 = V(3,3)\quad (4.71)$$

Dijagonalnih minora dimenzija 2 takođe ima 3, i oni se dobijaju kombinacijom sledećih redova i kolona matrice \mathbf{V} :

$$\mathbf{V}_{12} = \begin{bmatrix} V(1,1) & V(1,2) \\ V(2,1) & V(2,2) \end{bmatrix} \quad \mathbf{V}_{13} = \begin{bmatrix} V(1,1) & V(1,3) \\ V(3,1) & V(3,3) \end{bmatrix} \quad \mathbf{V}_{23} = \begin{bmatrix} V(2,2) & V(2,3) \\ V(3,2) & V(3,3) \end{bmatrix}\quad (4.72)$$

Što se tiče broja dijagonalnih minora dimenzije 3, postoji samo jedan i on je jednak matrici brzine struja.

Iz (4.69) može se zaključiti da koeficijent karakterističnog polinoma može postati negativan samo ako je barem jedan dijagonalni minor negativan, što predstavlja uslov nestabilnosti. Ono što je najvažnije, izrazi za minore su mnogo jednostavniji nego izrazi za koeficijente karakterističnog polinoma, tako da oni predstavljaju pogodan način za određivanje uslova nestabilnosti. Detekcija negativnih dijagonalnih minora omogućava da se na jednostavan način odredi jezgro nestabilnosti odnosno da se odrede oni intermedijeri čije međusobne interakcije uzrokuju nestabilnosti u ispitivanim modelima. Čak i kod analize složenijih modela uslov nestabilnosti je često lokalizovan u minorima manjih dimenzija. Iako je ovo aproksimacija, do sada se pokazala kao veoma primenljiva u praksi.[34,39,57–59]

4.8. Parametri u analizi stabilnosti

U dosadašnjem tekstu pokazano je da se analiza stabilnosti u SNA zasniva na predstavljanju brzine reakcija u vidu linearnih kombinacija brzina struja i daljim određivanjem uslova nestabilnosti njegovim predstavljanjem u funkciji brzina struja. Međutim, problem ovakvog pristupa se javio kada je trebalo uporediti eksperimentalno dobijene rezultate sa rezultatima SNA analize i time potvrditi validnost modela. Problem leži u činjenici da se numeričke vrednosti brzina struja ne mogu odrediti iz vrednosti brzina reakcija budući da je njihov broj uglavnom veći od broja jednačina iz kojih se one mogu izračunati. Tek je nedavno pokazano [34,35] da se svaki dobijeni uslov nestabilnosti može predstaviti u funkciji brzine reakcija, veličina koje su bliske fizikohemičarima i koje se mogu eksperimentalno odrediti, i time je znatno unapređena SNA metoda.

Ovo je otvorilo pitanje da li se za izvođenje analize stabilnosti moraju koristiti brzine struja, ili je analizu moguće izvesti samo korišćenjem brzina reakcija. Da bi se dao odgovor na ovo pitanje moraju se analizirati oba tipa parametara kao i karakteristike rezultata koji se dobijaju njihovim korišćenjem.

Počnimo od brzina reakcija. Brzine reakcija moraju biti nenegativni brojevi kako bi se dobilo fizički prihvatljivo stanje. Međutim, u modelima hemijskih reakcija, broj reakcija je uglavnom veći od broja vrsta, zbog čega su brzine reakcija međusobno linearno zavisne odnosno mogu se predstaviti preko različitih linearnih kombinacija. U opštem slučaju ako sistem ima n intermedijernih vrsta i m reakcija, tada se n brzina reakcija mogu predstaviti kao linearne kombinacije preostalih $m-n$ brzina reakcija. Problem koji se javlja jeste da linearne kombinacije uglavnom sadrže negativne članove, zbog čega su vrednosti koje brzine reakcija mogu imati ograničene uslovom da sve moraju biti pozitivne. Zbog ovih ograničenja izrazi za determinante dijagonalnih minora matrice $\mathbf{V}(\mathbf{v}_{ss})$ koji su dati u funkciji brzina reakcija i negativne članove, ne moraju uvek biti negativni i istovremeno opisivati fizički moguća rešenja. Sa druge strane iz relacije (4.27) vidi se da se brzine reakcija uvek mogu predstaviti kao pozitivne linearne kombinacije brzina struja. Budući da su brzine struja nenegativni brojevi, svaka njihova kombinacija za rezultat ima set nenegativnih brzina reakcija. Zbog toga svaki izraz za determinantu dijagonalnog minora matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ sa negativnim članovima izražen preko brzina struja može postati negativan.

Budući da smo pokazali osnovni problem u analizi stabilnosti u kojoj se koriste \mathbf{v}_{ss} , neophodno je napomenuti da ipak postoje slučajevi kada se analiza stabilnosti može izvesti samo korišćenjem \mathbf{v}_{ss} . Da bismo pokazali kada je to moguće a kada ne i ilustrovali probleme koji se javljaju pokazaćemo dva slučaja.

1. Slučaj jednostavnih modela gde se n brzina reakcija mogu predstaviti kao pozitivne linearne kombinacije preostalih $m-n$ brzina reakcija

Kao primer koji pokazuje kada se mogu koristiti brzine reakcija poslužiće autokatalator. Uradimo prvo analizu korišćenjem brzina reakcija. Jednačina stacionarnosti (4.23) tada glasi.

$$\mathbf{S}\mathbf{v}_{ss} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{1,ss} \\ v_{2,ss} \\ v_{3,ss} \\ v_{4,ss} \end{bmatrix} = 0 \quad (4.73)$$

Iz (4.73) mogu se izvesti sledeće linearne kombinacije:

$$\begin{aligned}
 v_{1,ss} &= v_{2,ss} + v_{3,ss} \\
 v_{4,ss} &= v_{2,ss} + v_{3,ss}
 \end{aligned}
 \tag{4.74}$$

Korišćenjem ovih relacija vektor stacionarnih brzina reakcija prelazi u:

$$\mathbf{v}_{ss} = \begin{bmatrix} v_{2,ss} + v_{3,ss} \\ v_{2,ss} \\ v_{3,ss} \\ v_{2,ss} + v_{3,ss} \end{bmatrix}
 \tag{4.75}$$

i koristeći (4.75) u (4.57) dobija se matrica $\mathbf{V}(\mathbf{v}_{ss})$:

$$\mathbf{V}(\mathbf{v}_{ss}) = \begin{bmatrix} v_{2,ss} + v_{3,ss} & 2v_{3,ss} \\ -(v_{2,ss} + v_{3,ss}) & v_{2,ss} - v_{3,ss} \end{bmatrix}
 \tag{4.76}$$

Analizom dijagonalnih minora dobija se:

$$\begin{aligned}
 \Delta V_1(\mathbf{v}_{ss}) &= v_{2,ss} + v_{3,ss} \\
 \Delta V_2(\mathbf{v}_{ss}) &= v_{2,ss} - v_{3,ss} \\
 \Delta V_{12}(\mathbf{v}_{ss}) &= v_{2,ss}^2 + 2v_{2,ss}v_{3,ss} + v_{3,ss}^2
 \end{aligned}
 \tag{4.77}$$

odakle se vidi da samo dijagonalni minor \mathbf{V}_2 može postati negativan.

Uradimo sada isto ovo ali koristeći brzine struja. Stacionarne brzine reakcija u funkciji brzina struja za autokatalator date su u (4.38). Matrica $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ za autokatalator je

$$\mathbf{V}(\mathbf{j}) = \begin{bmatrix} j_1 + j_2 & 2j_2 \\ -(j_1 + j_2) & j_1 - j_2 \end{bmatrix}
 \tag{4.78}$$

dijagonalni minori su

$$\begin{aligned}
 \Delta V_1(\mathbf{j}) &= j_1 + j_2 \\
 \Delta V_2(\mathbf{j}) &= j_1 - j_2 \\
 \Delta V_{12}(\mathbf{j}) &= j_1^2 + 2j_1j_2 + j_2^2
 \end{aligned}
 \tag{4.79}$$

Poređenjem (4.77) i (4.79) vidi se da je u oba slučaja negativan minor M_2

2. Slučaj kada se n brzina reakcija ne može predstaviti kao pozitivna linearna kombinacija preostalih $m-n$ brzina reakcija

Kod velikih modela najčešće se ne mogu naći linearne kombinacije koje se sastoje samo od pozitivnih članova. Kao posledica ovoga, analizom matrice $\mathbf{V}(\mathbf{v}_{ss})$ dobija se znatno veći broj dijagonalnih minora koji sadrže negativne članove, nego što bi se dobilo analizom matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$. Ovi pseudo-negativni minori otežavaju analizu stabilnosti, budući da mogu da dovedu do zaključka da nestabilnosti u modelu nastaju kao posledica interakcije pogrešnih vrsta. Ovaj problem je čest kod velikih modela i ilustrovaćemo ga na primeru modela BZ reakcije definisanom u dodatku A.

Kada se analizira samo matrica $\mathbf{V}(\mathbf{v}_{ss})$ modela BZ reakcije dobija se 16 dijagonalnih minora koji sadrže negativne članove u izrazima za determinante. Ovaj broj je duplo veći nego što se dobija analizom matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$. Kao primer poslužiće dijagonalni minor \mathbf{V}_{12} . Kada se izračuna determinanta za \mathbf{V}_{12} u funkciji brzina reakcija dobija se:

$$\Delta V_{12}(\mathbf{r}_{ss}) = r_{+7,ss} (r_{+2,ss} + 4r_{+5,ss} - r_{+6,ss}) + 2r_{-6,ss} (2r_{+2,ss} + 8r_{+5,ss} + r_{-7,ss}) \quad (4.80)$$

Iz dobijenog izraza se vidi da postoji negativan član. Međutim, kada se ovaj izraz prevede u funkciju brzina struja svi negativni članovi bivaju neutralisani i dobija se izraz koji sadrži samo pozitivne članove:

$$\begin{aligned} \Delta V_{12}(\mathbf{j}) = & 4j_{10}j_{11} + 48j_{10}j_{12} + 64j_{10}j_{13} + 20j_{11}j_{12} + 12j_{10}j_{14} + 22j_{11}j_{13} + 12j_{10}j_{15} \\ & + 2j_{11}j_{14} + 144j_{12}j_{13} + 48j_{10}j_{16} + 2j_{11}j_{15} + 44j_{12}j_{14} + 12j_{10}j_{17} + 20j_{11}j_{16} + \\ & 44j_{12}j_{15} + 54j_{13}j_{14} + 28j_{10}j_{18} + 2j_{11}j_{17} + 80j_{12}j_{16} + 54j_{13}j_{15} + 4j_{10}j_{19} + 4j_{11}j_{18} + \\ & 44j_{12}j_{17} + 144j_{13}j_{16} + 8j_{14}j_{15} + 108j_{12}j_{18} + 54j_{13}j_{17} + 44j_{14}j_{16} + 20j_{12}j_{19} + \\ & 130j_{13}j_{18} + 8j_{14}j_{17} + 44j_{15}j_{16} + 22j_{13}j_{19} + 18j_{14}j_{18} + 8j_{15}j_{17} + 2j_{14}j_{19} + 18j_{15}j_{18} \\ & + 44j_{16}j_{17} + 2j_{15}j_{19} + 108j_{16}j_{18} + 20j_{16}j_{19} + 18j_{17}j_{18} + 2j_{17}j_{19} + 4j_{18}j_{19} + 12j_{10}j_3 \\ & + 2j_{11}j_3 + 44j_{12}j_3 + 54j_{13}j_3 + 8j_{14}j_3 + 8j_{15}j_3 + 44j_{16}j_3 + 8j_{17}j_3 + 18j_{18}j_3 + 2j_{19}j_3 \\ & + 2j_{10}j_4 + 10j_{12}j_4 + 11j_{13}j_4 + j_{14}j_4 + j_{15}j_4 + 10j_{16}j_4 + j_{17}j_4 + 2j_{18}j_4 + 4j_{10}j_5 \\ & + 20j_{12}j_5 + 22j_{13}j_5 + 2j_{14}j_5 + 2j_{15}j_5 + 20j_{16}j_5 + 2j_{17}j_5 + 4j_{18}j_5 + j_3j_4 + 16j_{10}j_6 \\ & + 4j_{11}j_6 + 48j_{12}j_6 + 64j_{13}j_6 + 12j_{14}j_6 + 12j_{15}j_6 + 48j_{16}j_6 + 12j_{17}j_6 + 28j_{18}j_6 + \\ & 4j_{19}j_6 + 2j_3j_5 + 16j_{10}j_7 + 4j_{11}j_7 + 48j_{12}j_7 + 64j_{13}j_7 + 12j_{14}j_7 + 12j_{15}j_7 + 48j_{16}j_7 \end{aligned} \quad (4.81)$$

$$\begin{aligned}
& + 12j_{17}j_7 + 28j_{18}j_7 + 4j_{19}j_7 + 12j_3j_6 + 4j_{10}j_8 + \\
& 20j_{12}j_8 + 22j_{13}j_8 + 2j_{14}j_8 + 2j_{15}j_8 + 20j_{16}j_8 + 2j_{17}j_8 + 4j_{18}j_8 + 12j_3j_7 + 2j_4j_6 + \\
& 4j_{10}j_9 + 20j_{12}j_9 + 22j_{13}j_9 + 2j_{14}j_9 + 2j_{15}j_9 + 20j_{16}j_9 + 2j_{17}j_9 + 4j_{18}j_9 + 2j_3j_8 + \\
& 2j_4j_7 + 4j_5j_6 + 2j_3j_9 + 4j_5j_7 + 16j_6j_7 + 4j_6j_8 + 4j_6j_9 + 4j_7j_8 + 4j_7j_9 + 8j_{10}^2 + \\
& 40j_{12}^2 + 110j_{13}^2 + 4j_{14}^2 + 4j_{15}^2 + 40j_{16}^2 + 4j_{17}^2 + 20j_{18}^2 + 8j_6^2 + 8j_7^2
\end{aligned} \tag{4.81}$$

Na osnovu prikazanog može se zaključiti da je za funkcionalnu i efikasnu analizu stabilnosti neophodno koristiti oba tipa parametara, budući da korišćenje samo jednog tipa parametara u analizi ima značajne mane. Ove mane su kod brzina struja nemogućnost određivanja njihove numeričke vrednosti i upoređivanje sa eksperimentima, dok kod brzina reakcija problem predstavlja postojanje lažno negativnih minora. Međutim sve njihove mane koje se javljaju u analizi se neutrališu njihovom kombinovanjem, tako da je za uspešnu analizu stabilnosti neophodno koristiti sledeći postupak:[60]

1. Izračunavanje matrice \mathbf{E} , i zatim izračunavanje matrica $\mathbf{V}(j)$ i $\mathbf{V}(r_{ss})$.
2. Analiza dijagonalnih minora matrice $\mathbf{V}(j)$ i detekcija onih koji sadrže negativne članove.
3. Analizom negativnih minora odrediti jezgro nestabilnosti i minor koji je najdominantniji
4. Prevođenje dobijenog uslova nestabilnosti u funkciju brzine reakcija.

4.9. Pojednostavljanje izraza za uslov nestabilnosti

Uslov nestabilnosti u SNA analizi najčešće se traži preko analize matrica $\mathbf{V}(j)$ i $\mathbf{V}(r_{ss})$ i njihovih dijagonalnih minora, budući da problem u korišćenju Hurvicovih determinanti i α koeficijenta leži u kompleksnosti izraza koji se dobijaju bilo u funkciji brzina struja ili brzina reakcija. Međutim, kod kompleksnih modela koji imaju veliki broj ekstremnih struja usled korišćenja simboličke matematike može doći do problema čak i kod računanja dijagonalnih minora. Zbog toga se moraju koristiti različita pojednostavljanja.

Kao jednostavan i efikasan metod pokazao se pristup u kome se ispituju pojedinačne ili kombinacije različitih ekstremnih struja sa ciljem da se odredi koje su struje najbitnije za pojavu različitih tipova bifurkacija pa samim tim i nestabilnosti. Na ovaj način dobija se minimalan broj reakcija koje su neophodne za nastanak odgovarajućeg tipa dinamike.

Primenom niže opisanog kombinatornog pristupa [56,61] u analizi stabilnosti u nekim slučajevima izrazi za α koeficijente i Hurvicove determinante mogu se znatno pojednostaviti i postati praktični za analizu. Ovde treba napomenuti da se na ovaj način ne redukuje model već se samo traži funkcionalni deo modela koji je odgovoran za nastanak odgovarajuće dinamike i prema kome se mora podešavati ostatak modela, kako bi što bolje opisivao eksperimentalno dobijene rezultate.

Ovaj pristup ćemo pokazati na primeru određivanja reakcija koje su odgovorne za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije u modelu BZ reakcije. Analiza dijagonalnih minora modela BZ reakcije sa matricom \mathbf{E} datoj u jednačini (4.40) pokazala je da ovaj model ima 8 negativnih dijagonalnih minora, od kojih je najmanji dijagonalni minor \mathbf{V}_{146} , dimenzije 3×3 . Među negativnim dijagonalnim minorima ne nalazi se determinanta matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$, što za posledicu ima da ovaj model može da simulira samo Andronov-Hopf bifurkaciju.

Dijagonalni minor \mathbf{V}_{146} ulazi u sastav svih ostalih negativnih dijagonalnih minora, pa samim tim predstavlja i jezgro nestabilnosti. Međutim kada se koriste sve struje, kojih ima 19, dobija se veoma komplikovan izraz za ΔV_{146} , iz čije analize se teško može zaključiti koje struje, odnosno koje reakcije su najbitnije za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije. Da bismo ovo odredili, u analizi ćemo umesto cele matrice \mathbf{E} date u jednačini (4.40), ispitati da li se korišćenjem samo pojedinačnih kolona odnosno struja mogu dobiti negativni dijagonalni minori. Sa tim ciljem, urađena je analiza koja je pokazala da se negativni dijagonalni minori matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ mogu dobiti ako se koriste pojedinačne struje: $E_5, E_8, E_9, E_{11}, E_{14}, E_{15}, E_{17}, E_{18}$. Izrazi za dijagonalne minore su sada prilično prosti, međutim kako je već navedeno u poglavlju 4.7, korišćenje dijagonalnih minora za određivanje uslova nestabilnosti predstavlja aproksimaciju, zbog čega je neophodno ispitati da li se javljaju negativni članovi u izrazima za α i Δ_{n-1} .

Kao primer uzmimo struju E_9 , koja uključuje reakcije (RA.2), (RA.-3), (RA.6), (RA.7), (RA.9), (RA.10), (RA.11) polaznog modela BZ reakcije, datog u **dodatku A**. Iz analize navedenih reakcija, vidi se da je potpuno isključena vrsta Br_2 , što nam govori da nije bitna za nastanak i da se analiza dalje izvodi sa preostalih 6 vrsta. Izraz za dijagonalni minor V_{146} kada se koristi samo struja E_9 ima oblik

$$\Delta V_{146}(\mathbf{j}) = -2j_9^3 \quad (4.82)$$

dok dat u funkciji \mathbf{v}_{ss} ima oblik

$$\Delta V_{146}(\mathbf{v}_{ss}) = -v_2 v_6 v_7 \quad (4.83)$$

Kada su izračunati dijagonalni minori sledeći korak jeste proveriti da li se negativni članovi javljaju i u izrazima za α koeficijente ili Hurvicove matrice, budući da analiza na bazi dijagonalnih minora predstavlja aproksimaciju. Izraz za Δ_5 je veoma komplikovan čak i kada se analiza izvodi samo samo jednom strujom, zbog čega ćemo ovde dati izraz za α_5 . U funkciji brzina struja izraz za α_5 oblik

$$\alpha_5(\mathbf{j}) = 8h_1 h_2 h_3 h_4 j_9^5 (h_6 - h_5) \quad (4.84)$$

dok dat u funkciji \mathbf{v}_{ss} ima oblik

$$\alpha_5(\mathbf{v}_{ss}) = 2h_1 h_2 h_3 h_4 v_2 v_{-3} v_6 v_7 v_1 (h_6 - h_5) \quad (4.85)$$

Iz izraza (4.84) i (4.85) vidi se da se korišćenjem samo reakcija (RA.2), (RA.-3), (RA.6), (RA.7), (RA.9), (RA.10), (RA.11) može dobiti Andronov-Hopf bifurkacija. Pokazani postupak neophodno je primeniti i na preostale struje kako bi se utvrdilo koja struja predstavlja najmanji funkcionalni deo modela koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju. Na koji način se određuje koja struja ili kombinacija daje najmanji funkcionalni deo modela odgovoran za nastanak odgovarajuće bifurkacije pokazano je u poglavljima 4.11 i 4.12.

4.10. Metod za proveru valjanosti uslova nestabilnosti i izračunavanje kinetičkih parametara

Princip određivanja kinetičkih parametara zasniva se na činjenici da se analiza stabilnosti izvodi u prostoru brzina reakcija. Osnovna ideja jeste odrediti vrednosti stacionarnih brzina reakcija takvih da je zadovoljen i uslov stacionarnosti (4.23) i uslov nestabilnosti.

Postupak se sastoji iz sledećih koraka:

1. U sistemu koji ima n nezavisnih intermedijernih vrsta i m hemijskih reakcija, bira se n stacionarnih brzina reakcija koje će biti predstavljene kao linearne kombinacije preostalih $m-n$ stacionarnih brzina reakcija. Prilikom izbora n stacionarnih brzina reakcija koje će biti date kao linearne kombinacije, najbolji kandidati su one stacionarne brzine reakcija čije su vrednosti eksperimentalno nepoznate i koje predstavljaju pozitivne članove u uslovu nestabilnosti.
2. Sledeći korak jeste postaviti stacionarne koncentracija na željene vrednosti i izračunati vrednosti stacionarnih brzina reakcija pomoću jednačine (4.4), čije su konstante brzina poznate i neka je njihov broj q . Vrednosti ovih stacionarnih brzina reakcija se zatim zamenjuju u izrazima za linearne kombinacije.
3. Izabrati proizvoljne početne vrednosti preostalih $m-n-q$ stacionarnih brzina reakcija koje učestvuju u linearnim kombinacijama.
4. Izraze za dijagonalne minore algebarski uprostiti i pronaći one stacionarne brzine reakcija koje predstavljaju ili ulaze u sastav negativnih članova. Te stacionarne brzine reakcija predstavljaju destabilišuće članove.
5. Sledeći korak je postepeno povećavanje vrednosti destabilišućih stacionarnih brzina reakcija, dok se ostale drže na svojim početnim vrednostima. Za svaku vrednost se mora proveriti da li se dobija pozitivan set n stacionarnih brzina reakcija koje se izračunavaju iz linearnih kombinacija.

6. Ako je barem jedna od n stacionarnih brzina reakcija negativna ta tačka se preskače.
7. Ako su vrednosti svih n stacionarnih brzina reakcija pozitivne, proverava se da li je Δ_{n-1} prošla kroz nulu i postala negativna. Ako je Δ_{n-1} negativna, izvodi se numerička simulacija kako bi se proverilo da li sistem osciluje. Konstante brzina za numeričku simulaciju se računaju po formuli:

$$\mathbf{k} = \text{diag}(\mathbf{v}_{ss}) \cdot \mathbf{h}^{\mathbf{K}_{\text{tot}}} \quad (4.86)$$

Bitno je napomenuti da se na ovaj način za svaki odabrani set vrednost brzina reakcija sistem nalazi u istoj oblasti koncentracija.

Ovaj pristup ćemo radi jednostavnosti ilustrovati na modelu autokatalatora. Jednačina stacionarnosti za autokatalator data je u (4.73). Pretpostavimo da početna koncentracija reaktanta R iznosi $r_0 = 0.5 \text{ M}$ i da je poznata vrednost za brzinu njegovog razlaganja i iznosi $v_{1,ss} = 1 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$, kao i da su stacionarne koncentracije intermedijernih vrsta A i B, redom $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ i $7 \times 10^{-7} \text{ M}$. Cilj nam je da odredimo vrednosti konstanti brzina pri kojima dati model osciluje uz navedene koncentracije. Iz (4.73) izvode se relacije (4.74) i zamenom vrednosti za $v_{1,ss}$ dobija se:

$$v_{1,ss} = v_{4,ss} = 1 \times 10^{-3} \quad (4.87a)$$

$$v_{2,ss} + v_{3,ss} = 1 \times 10^{-3} \quad (4.80b)$$

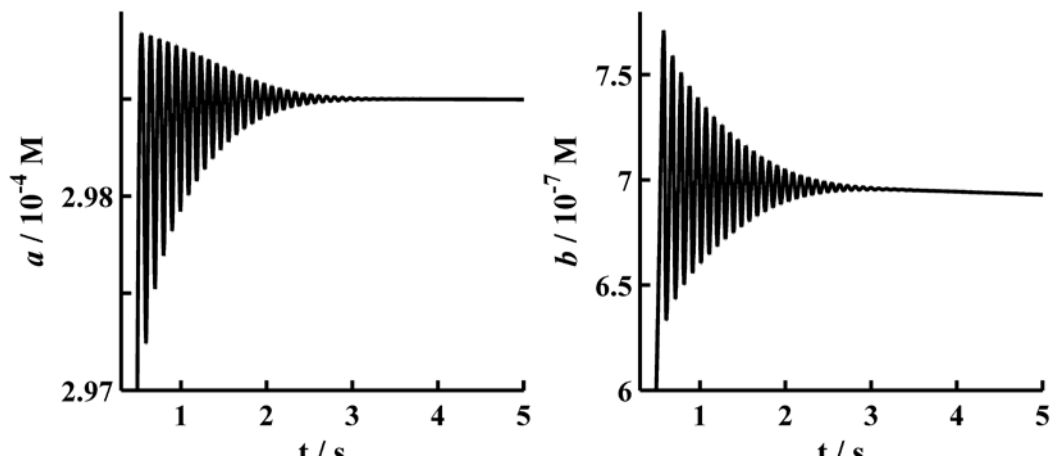
uz uslov nestabilnosti

$$\Delta V_2(\mathbf{r}_{ss}) = v_{2,ss} - v_{3,ss} \leq 0 \quad (4.88)$$

Iz (4.88) vidi se da je destabilišuća brzina $v_{3,ss}$, tako da će se ona menjati dok će se $v_{2,ss}$ izračunavati. Menjanjem vrednosti brzine $v_{3,ss}$ dobijena je kritična vrednost pri kojoj sistem prolazi kroz Andronov-Hopf bifurkaciju i za nju su izračunate vrednosti konstanti brzina primenom (4.86). Vrednosti stacionarnih brzina reakcija i konstanti brzina su date u tabeli 1. Važno je napomenuti da se mogu dobiti i druge vrednosti konstanti brzina u zavisnosti od izbora početnih uslova .

Tabela 1. Vrednosti stacionarnih brzina reakcija i konstanti brzina pri kojima dolazi do pojave Andronov-Hopf bifurkacije za model autokatalatora

Indeks	1	2	3	4
v_{ss}	1×10^{-3}	4.9830×10^{-4}	5.0170×10^{-4}	1×10^{-3}
k	2×10^{-3}	1.6610	3.4129×10^{12}	1.4286×10^3



Slika 5. Vremenska evolucija vrsta A i B za model autokatalatora dobijene za vrednosti konstanti brzina iz tabele 1. Početni uslovi integracije su: $r_0 = 0.5$, $a_0 = 0$, $b_0 = 0$

Ovaj način određivanja konstanti brzina posebno je pogodan za primenu u uslovima otvorenog reaktora iz dva razloga. Prvi je da se u uslovima otvorenog reaktora uspostavljaju prava stacionarna stanja i sve vrste koje učestvuju u reakciji su u stacionarnim stanjima. Drugi mnogo važniji razlog jeste da u uslovima otvorenog reaktora uvek postoji odgovarajući broj brzina koje se bez teškoća mogu odrediti. Tu pre svega spadaju brzine kojima reaktanti iz rezervoara ulaze u reaktor kao i izlazne brzine vrsta čije se koncentracije mogu pratiti i odrediti. Ako su nam poznate koncentracije svih vrsta koje se nalaze u modelu, pomoću ovog metoda može se ispitati da li ispitivani model može da opiše odgovarajuće tipove dinamika u zadanom koncentracionom opsegu i na osnovu toga odrediti njegova valjanost. Sa druge strane, ako nisu poznate sve koncentracije a zadati model može zadovoljavajuće da opiše dinamiku vrsta koje se mogu eksperimentalno pratiti, može se proceniti u kom opsegu se mogu naći koncentracije vrsta koje se ne mogu pratiti.

4.11. Primena SNA na model sa direktnim autokatalitičkim korakom

U ovom poglavlju pokazaćemo kako se SNA može upotrebiti za analizu modela koji sadrži direktni autokatalitički korak i kako se rezultati te analize mogu iskoristiti da se dobiju opšte karakteristike modela. Ova analiza biće izvedena na modelu HPA koji sadrži 4 intermedijerne vrste. Takođe, ovaj model predstavlja primer pseudo-otvorenog reaktora tako da se koncentracije svih vrsta koje učestvuju u modelu mogu smatrati dinamičkim promenljivima. U daljoj analizi pokazaćemo da iako se sve vrste smatraju intermedijerima, nisu sve podjednako bitne za stabilnost sistema. Model HPA kao i izrazi za brzine reakcija, kinetičke jednačine i matrice **S** i **K** date su u dodatku B.

Prvi korak u analizi ovog modela jeste izračunavanje matrice **E**

$$\mathbf{E} = \begin{matrix} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 & E_7 \\ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & R_1 \\ & & & & & & & R_2 \\ & & & & & & & R_3 \\ & & & & & & & R_4 \\ & & & & & & & R_5 \\ & & & & & & & R_6 \\ & & & & & & & R_7 \\ & & & & & & & R_8 \\ & & & & & & & R_9 \end{matrix} \quad (4.89)$$

Primenom jednačine (4.27) na (4.89) dobija se

$$v_{1s} = \dot{j}_1 + j_2 + j_3 + j_4 + j_5 + 2j_6 + 2j_7 \quad (4.90)$$

$$v_{2,ss} = j_4 + j_5 \quad (4.91)$$

$$v_{3s} = \dot{j}_1 + j_2 + j_3 + j_4 + j_5 + 2j_6 + 2j_7 \quad (4.92)$$

$$v_{4,ss} = j_2 + j_4 + j_6 \quad (4.93)$$

$$v_{5,ss} = j_6 + j_7 \quad (4.94)$$

$$v_{6,ss} = j_3 + j_5 + j_7 \quad (4.95)$$

$$v_{7,ss} = j_4 + j_5 + j_6 + j_7 \quad (4.96)$$

$$v_{8,ss} = j_1 \quad (4.97)$$

$$v_{9,ss} = j_2 + j_3 \quad (4.98)$$

Sledeći korak je izračunavanje matrice $\mathbf{V}(j)$ pomoću jednačine (4.56)

$$\mathbf{V}(j) = \begin{array}{cccc} \text{CRH} & \text{ALDO} & \text{ACTH} & \text{CORT} \\ \left[\begin{array}{cccc} \begin{array}{l} (j_1 + j_2 + j_3 + j_4) \\ + j_5 + 2j_6 + 2j_7 \end{array} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \begin{array}{l} (j_4 + j_5 + j_6) \\ + j_7 \end{array} & -(j_6 + j_7) & 2(j_4 + j_5 + j_6 + j_7) \\ -\begin{array}{l} (j_1 + j_2 + j_3 + j_4) \\ + j_5 + 2j_6 + 2j_7 \end{array} & 0 & \begin{array}{l} (j_1 + j_2 + j_3 + j_4) \\ + j_5 + 2j_6 + 2j_7 \end{array} & 2(j_3 + j_5 + j_7) \\ 0 & \begin{array}{l} (j_4 + j_5 + j_6) \\ + j_7 \end{array} & -\begin{array}{l} (j_2 + j_3 + j_4 + j_5) \\ + j_6 + j_7 \end{array} & j_2 - j_3 + 2j_4 + 2j_6 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{CRH} \\ \text{ALDO} \\ \text{ACTH} \\ \text{CORT} \end{array} \end{array} \quad (4.99)$$

Analizom dijagonalnih minora matrice $\mathbf{V}(j)$ dimenzije $i \times i$ pronađeno je 8 dijagonalnih minora koji sadrže negativne članove. Ovi dijagonalni minori su dati u tabeli 2, gde indeksi dijagonalnih minora odgovaraju redu i koloni matrice $\mathbf{V}(j)$.

Tabela 2. Indeksi negativnih dijagonalnih minora dimenzije $i \times i$, dobijenih analizom matrice $\mathbf{V}(j)$ modela HPA sistema

1×1	2×2	3×3	4×4
	1 4	1 2 4	
4	2 4	1 3 4	1 2 3 4
	3 4	2 3 4	

*Indeksi 1, 2, 3, 4 odgovaraju redom vrstama CRH, ALDO, ACTH i CORT

Budući da ispitivani model sadrži 4 intermedijerne vrste, da bi došlo do pojave Andronov-Hopf bifurkacije neophodno je pronaći negativne dijagonalne minore dimenzije 3×3 , odnosno neophodno je da determinanta matrice $\mathbf{V}(j)$ bude negativna kako bi došlo do pojave bifurkacije sedlasti čvor. Iz tabele 2 može se videti da u modelu HPA može doći do pojave obe navedene bifurkacije budući da postoje 3 negativna dijagonalna minora dimenzije 3×3 , kao i da determinanta matrice $\mathbf{V}(j)$ takođe može postati negativna uz odgovarajući izbor parametara. Izrazi za negativne dijagonalne minore dimenzije 3×3 i determinantu matrice $\mathbf{V}(j)$ sadrže preveliki broj članova da bi bili dati u ovom radu. Detaljnom analizom negativnih dijagonalnih minora možemo

videti da je najmanji negativni dijagonalni minor dimenzije 1×1 i on odgovara dijagonalnom elementu matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$. Ovaj minor u stvari opisuje autokatalitički korak u kome učestvuje CORT. Determinatna navedenog negativnog minora je

$$\Delta V_4(\mathbf{j}) = j_2 - j_3 + 2j_4 + 2j_6 \quad (4.100)$$

odnosno izražen preko \mathbf{v}_{ss}

$$\Delta V_4(\mathbf{v}_{ss}) = 2v_7 - 2v_6 + v_9 \quad (4.101)$$

Činjenica da ovaj minor učestvuje u svim ostalim negativnim dijagonalnim minorima, što se može videti iz tabele 2, govori da je nestabilnost u modelu posledica interakcije vrste CORT sa samom sobom kroz reakciju (RB.6), odnosno kroz autokatalizu.

Sledeći korak jeste utvrditi koje reakcije su odgovorne za nastanak detektovanih bifurkacija. Kako je dijagonalni minor ΔV_4 najmanji i učestvuje u svim ostalim negativnim minorima, analizu počinjemo od njega.

4.11.1. Detekcija reakcija odgovornih za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije

Prva stvar koju želimo da uradimo jeste da odredimo reakcije koje su odgovorne za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije. Da bismo to uradili primenićemo kombinatorni pristup koji je opisan u okviru poglavlja 4.9. Analizom pojedinačnih ekstremnih struja iz (4.89) određene su one koje sadrže reakciju (RB.6) i to su struje E_3 , E_5 i E_7 . Iz izraza (4.100) može se videti da je jedini negativni član j_3 , odnosno struja E_3 . Međutim, ako bismo koristili samo reakcije koje učestvuju u struji E_3 , javlja se problem budući da ova struje ne uključuje reakciju (RB.4), koja predstavlja transformaciju ACTH u CORT, i time omogućava vrsti CORT da se ponaša kao intermedijer. Dakle, neophodno je uključiti dodatnu ekstremnu struju. Ekstremne struje koje sadrže reakciju (RB.4) su: E_2 , E_4 i E_6 . Analiza je pokazala da je najmanji model koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju moguće dobiti kombinacijom ekstremnih struja E_2 i E_3 (tabela 3).

Iz modela datog u tabeli 3 može se videti da je vrsta ALDO potpuno uklonjena iz modela i samim tim nije od značaja za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije. Za ovaj

Tabela 3. Minimalni model koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju dobijen kombinacijom ekstremnih struja E_2 i E_3

Reakcije	Brzine reakcija	E_2	E_3
$\xrightarrow{k_1} \text{CRH}$	$v_1 = k_1$	(RB.1)	(RB.1)
$\text{CRH} \xrightarrow{k_3} \text{ACTH}$	$v_3 = k_3[\text{CRH}]$	(RB.3)	(RB.3)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_4} \text{CORT}$	$v_4 = k_4[\text{ACTH}]$	(RB.4)	
$\text{ACTH} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_6} 3\text{CORT}$	$v_6 = k_6[\text{ACTH}][\text{CORT}]^2$		(RB.6)
$\text{CORT} \xrightarrow{k_9} \text{P}_2$	$v_9 = k_9[\text{CORT}]^2$	(RB.9)	(RB.9)

model određen je uslov za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije računanjem α_2

$$\alpha_2(j) = (h_1 h_2 + h_2 h_3)(j_2 + j_3) + h_1 h_3 (j_2 - j_3) < 0 \quad (4.102)$$

odnosno datog u funkciji \mathbf{v}_{ss}

$$\alpha_2(\mathbf{v}_{ss}) = h_2 (v_4 + v_6)(h_1 v_3 + h_3 v_9) + h_1 h_3 v_3 (v_9 - 2v_6) < 0 \quad (4.103)$$

Iz (4.102) i (4.103) možemo videti da bi α_2 postao negativan mora biti zadovoljeno da je barem

$$j_2 < j_3 \quad (4.104)$$

odnosno

$$v_9 < 2v_6 \quad (4.105)$$

Pored navedene kombinacije ekstremnih struja koja daje minimalni model, Andronov-Hopf bifurkacije se takođe može dobiti i kombinacijom struja E_3 i E_4 , kao i kombinacijom E_3 i E_6 (tabele 4 i 5). Modeli dobijeni kombinacijama ovih struja ne daju minimalni model, mada dovode do redukcije početnog modela. Redukovani model koji je dat u tabeli 4 sadrži sve 4 intermedijerne vrste početnog modela, ali i dve reakcije više u odnosu na minimalni model (tabela 3). Redukovani model dat u tabeli 5 takođe sadrži sve 4 intermedijerne vrste polaznog modela kao i dve reakcije više u odnosu na minimalni model (tabela 3).

Tabela 4. Redukovani model koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju dobijen kombinacijom ekstremnih struja E_3 i E_4

Reakcije	Brzine reakcija	E_3	E_4
$\xrightarrow{k_1} \text{CRH}$	$v_1 = k_1$	(RB.1)	(RB.1)
$\xrightarrow{k_2} \text{ALDO}$	$v_2 = k_2$		(RB.2)
$\text{CRH} \xrightarrow{k_3} \text{ACTH}$	$v_3 = k_3[\text{CRH}]$	(RB.3)	(RB.3)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_4} \text{CORT}$	$v_4 = k_4[\text{ACTH}]$		(RB.4)
$\text{ACTH} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_6} 3\text{CORT}$	$v_6 = k_6[\text{ACTH}][\text{CORT}]^2$	(RB.6)	
$\text{ALDO} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_7} \text{CORT}$	$v_7 = k_7[\text{ALDO}][\text{CORT}]^2$		(RB.7)
$\text{CORT} \xrightarrow{k_9} \text{P}_2$	$v_9 = k_9[\text{CORT}]$	(RB.9)	

Tabela 5. Redukovani model koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju dobijen kombinacijom ekstremnih struja E_3 i E_6

Reakcije	Brzine reakcija	E_3	E_6
$\xrightarrow{k_1} \text{CRH}$	$v_1 = k_1$	(RB.1)	(RB.1)
$\text{CRH} \xrightarrow{k_3} \text{ACTH}$	$v_3 = k_3[\text{CRH}]$	(RB.3)	2(RB.3)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_4} \text{CORT}$	$v_4 = k_4[\text{ACTH}]$		(RB.4)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_5} \text{ALDO}$	$v_5 = k_5[\text{ACTH}]$		(RB.5)
$\text{ACTH} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_6} 3\text{CORT}$	$v_6 = k_6[\text{ACTH}][\text{CORT}]^2$	(RB.6)	
$\text{ALDO} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_7} \text{CORT}$	$v_7 = k_7[\text{ALDO}][\text{CORT}]^2$		(RB.7)
$\text{CORT} \xrightarrow{k_9} \text{P}_2$	$v_9 = k_9[\text{CORT}]$	(RB.9)	

4.11.2. Detekcija reakcija odgovornih za nastanak bifurkacije sedlasti čvor

Sledeći korak u analizi jeste detekcija reakcija odgovornih za nastanak bifurkacije sedlasti čvor. Pre svega, model dobijen kombinacijom ekstremnih struja E_2 i E_3 ne može da simulira bifurkacije sedlasti čvor, budući da su svi članovi u izrazu za determinantu matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ pozitivni

$$\det(\mathbf{V}(\mathbf{j})) = (j_2 + j_3)^3 \quad (4.106)$$

Dakle, neophodno je pronaći drugu kombinaciju ekstremnih struja. Analiza je pokazala da se minimalni model koji može da simulira bifurkaciju sedlasti čvor dobija

kombinacijom ekstremnih struja E_1 i E_3 . Ali opet se javlja problem da nijedna od navedenih struja ne sadrži reakciju (RB.4). Dakle, kombinacijom ekstremnih struja E_1 i E_3 dobija se model koji može da simulira bifurkaciju sedlasti čvor, ali ne i oscilacije. Zbog toga je neophodno dodati i ekstremnu struju E_2 . Dakle, za dobijanje minimalnog modela koji može da simulira bifurkaciju sedlasti čvor mora se koristiti kombinacija ekstremnih struja E_1 , E_2 i E_3 (tabela 6).

Tabala 6. Minimalni model koji može da simulira bifurkaciju sedlasti čvor dobijen kombinacijom ekstremnih struja E_1 , E_2 i E_3 .

Reakcije	Brzine reakcija	E_1 ,	E_2	E_3
$\xrightarrow{k_1} \text{CRH}$	$v_1 = k_1$	(RB.1)	(RB.1)	(RB.1)
$\text{CRH} \xrightarrow{k_3} \text{ACTH}$	$v_3 = k_3[\text{CRH}]$	(RB.3)	(RB.3)	(RB.3)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_4} \text{CORT}$	$v_4 = k_4[\text{ACTH}]$		(RB.4)	
$\text{ACTH} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_6} 3\text{CORT}$	$v_6 = k_6[\text{ACTH}][\text{CORT}]^2$			(RB.6)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_8} \text{P}_1$	$v_8 = k_8[\text{ACTH}]$	(RB.8)		
$\text{CORT} \xrightarrow{k_9} \text{P}_2$	$v_9 = k_9[\text{CORT}]$		(RB.9)	(RB.9)

Model dat u tabeli 6 pored sedlastog čvora može da simulira i Andronov-Hopf bifurkaciju, ali je sada izraz za α_2 malo komplikovaniji usled dodavanja ekstremne struje E_1

$$\alpha_2(\mathbf{j}) = h_1 h_2 (j_1 + j_2 + j_3)^2 + h_2 h_3 \left((j_2 + j_3)^2 + j_1 (j_2 - j_3) \right) + h_1 h_3 (j_2 - j_3)(j_1 + j_2 + j_3) < 0 \quad (4.107)$$

odnosno dat u funkciji \mathbf{v}_{ss}

$$\alpha_2(\mathbf{v}_{ss}) = h_1 h_2 v_3 (v_4 + v_6 + v_8) + h_2 h_3 (v_9 (v_4 + v_6) + v_8 (v_9 - 2v_6)) + h_1 h_3 v_3 (v_9 - 2v_6) < 0 \quad (4.108)$$

Opet je negativni član predstavljen preko j_3 . Uslov za pojavu bifurkacije sedlasti čvor dobijen je računanjem determinante matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$

$$(j_1 + j_2 + j_3) \left((j_2 + j_3)^2 + j_1 (j_2 - j_3) \right) = 0 \quad (4.109)$$

odnosno dat u funkciji \mathbf{v}_{ss}

$$v_9(v_4 + v_6) + v_8(v_9 - 2v_6) = 0 \quad (4.110)$$

Iz tabele 6 može se videti da model ne sadrži vrstu ALDO, što ukazuje da je ova vrsta nebitna za nastanak kako Andronov-Hopf tako i bifurkacije sedlasti čvor. Iako je pokazano da je sa matematičke tačke gledišta ALDO vrsta koja je nebitna za nastanak navedenih bifurkacija, nju je neophodno zadržati u modelu, kako bi model mogao da pravilno simulira dinamiku HPA sistema.

4.12. Primena SNA na model koji ne sadrži direktni autokatalitički korak

U okviru ovog poglavlja analiziraćemo model BL reakcije definisan u dodatku C. Cilj nam je da pokažemo kako se SNA može upotrebiti za analizu modela koji ne sadrže direktni autokatalitički korak.

Model BL reakcije definisan je reakcijama (RC.1) - (RC.8) u dodatku C . Ovaj model ima 7 reakcija od kojih su 3 povratne. U modelu intereguje ukupno 10 hemijskih vrsta: Γ , HIO, HIO₂, I₂O, I₂, IO₃⁻, H⁺, H₂O, H₂O₂ i O₂, ali kako su koncentracije vrsta H⁺ i H₂O znatno veće od ostalih, one se mogu smatrati konstantnim i uračunate su u vrednosti konstanti brzina u relacijama (C.3a)-(C.3j).

Prvi korak u analizi je izbor intermedijernih vrsta koje će se koristiti u analizi stabilnosti, pri čemu sada treba voditi računa da ovaj model opisuje uslove zatvorenog reaktora. Zbog uslova zatvorenog reaktora, neophodno je prilikom izbora intermedijernih vrsta voditi računa da se dobiju uslovi što sličniji onima u otvorenom reaktoru. Dakle, moramo odrediti vrste koje imaju ulogu reaktanata i rezervoara. Jedina vrsta koja ima ulogu reaktanta u modelu je H₂O₂, što se može videti iz matrice \mathbf{S}_{tot} (C.1), tako da se onda može izuzeti iz analize stabilnosti. Sa druge strane O₂ je jedina vrsta koja ima ulogu produkta tako da i nju izuzimamo iz analize stabilnosti. Jedina vrsta koju u ovom modelu možemo smatrati rezervoarom jeste IO₃⁻, budući da iz nje nastaju sve druge jodne vrste a uz to je i njena koncentracija znatno veća od koncentracija ostalih intermedijernih vrsta. Kao posledica izuzimanja vrsta H₂O₂ i IO₃⁻, konstante brzina u kojima one učestvuju se množe sa njihovim početnim koncentracijama. Dakle, u analizi stabilnosti koristićemo Γ , HIO, HIO₂, I₂O i I₂. tako da su matrice \mathbf{S} i \mathbf{K} za ovaj model

$$\mathbf{S} = \begin{array}{c} R_1 \quad R_{-1} \quad R_2 \quad R_3 \quad R_{-3} \quad R_4 \quad R_{-4} \quad R_5 \quad R_6 \quad R_8 \\ \left[\begin{array}{ccccccccc} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \begin{array}{l} \Gamma^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \end{array} \end{array} \quad (4.111)$$

i

$$\mathbf{K} = \begin{array}{c} R_1 \quad R_{-1} \quad R_2 \quad R_3 \quad R_{-3} \quad R_4 \quad R_{-4} \quad R_5 \quad R_6 \quad R_8 \\ \left[\begin{array}{ccccccccc} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \begin{array}{l} \Gamma^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \end{array} \end{array} \quad (4.112)$$

Prvi korak u analizi jeste izračunavanje matrice \mathbf{E}

$$\mathbf{E} = \begin{array}{c} E_1 \quad E_2 \quad E_3 \quad E_4 \quad E_5 \\ \left[\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \begin{array}{l} R_1 \\ R_{-1} \\ R_2 \\ R_3 \\ R_{-3} \\ R_4 \\ R_{-4} \\ R_5 \\ R_6 \\ R_8 \end{array} \end{array} \quad (4.113)$$

Matrica $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ ima oblik

$$\mathbf{V}(\mathbf{j}) = \begin{array}{c} \Gamma^- \quad \text{HIO} \quad \text{HIO}_2 \quad \text{I}_2\text{O} \quad \text{I}_2 \\ \left[\begin{array}{ccccc} j_1+j_2+j_4+j_5 & -j_1+j_2-j_4-j_5 & -j_1+j_4 & 0 & -j_2 \\ -j_1+j_2 & j_1+j_2+4j_3+j_4+j_5 & j_1+j_5 & -(2j_3+j_4+j_5) & -j_2 \\ -j_1+j_4+j_5 & j_1+j_5 & j_1+j_4+2j_5 & -(j_4+j_5) & 0 \\ -(j_4+j_5) & -2j_3 & -(j_4+j_5) & j_3+j_4+j_5 & 0 \\ -j_2 & -j_2 & 0 & 0 & j_2 \end{array} \right] \begin{array}{l} \Gamma^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \end{array} \end{array} \quad (4.114)$$

odnosno u funkciji \mathbf{v}_{ss}

$$\mathbf{V}(\mathbf{v}_{ss}) = \begin{array}{ccccc} & \text{I}^- & \text{HIO} & \text{HIO}_2 & \text{I}_2\text{O} & \text{I}_2 \\ \left[\begin{array}{ccccc} v_1+v_2+v_4 & -v_{-1}+v_4-v_5 & -v_{-1}+v_2 & 0 & -v_{-4} \\ -v_1+v_4 & v_{-1}+4v_{-3}+v_4+v_5 & v_{-1} & -(2v_3+v_6) & -v_{-4} \\ -v_1+v_2 & v_{-1} & v_{-1}+v_2 & -v_6 & 0 \\ -v_2 & -2v_{-3} & -v_2 & v_3+v_6 & 0 \\ -v_4 & -v_4 & 0 & 0 & v_{-4} \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{I}^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \end{array} \end{array} \quad (4.115)$$

Analiza dijagonalnih minora matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ iz (4.110) pokazala je da postoje tri čiji izrazi za determinantu sadrže negativne članove (Tabela 7)

3×3		4×4	
2 3 4		1 2 3 4	
		2 3 4 5	

Iz tabele 7 može se videti da dijagonalni minor \mathbf{V}_{234} ulazi u sastav svih ostalih negativnih dijagonalnih minora. Za razliku od slučaja kada model sadrži direktan autokatalitički korak u ovom slučaju vidi se da je nestabilnost modela posledica negativnosti dijagonalnog minora dimenzije 3×3. Samim tim povratna sprega nastaje usled interakcije tri vrste HIO, HIO₂ i I₂O što je znatno komplikovaniji slučaj nego kod modela sa direktnom autokatalizom gde je povratna sprega posledica interakcije jedne intermedijerne vrste sa sobom.

Iz dimenzija negativnih dijagonalnih minora vidi se da model može da simulira nastanak Andronov-Hopf bifurkacije budući da postoje dva dijagonalna minora dimenzije 4×4. Međutim, osnova za oba negativna dijagonalna minora dimenzije 4×4 jeste dijagonalni minor \mathbf{V}_{234} koji istovremeno predstavlja i jezgro nestabilnosti. Determinanta minora \mathbf{V}_{234} je

$$\Delta V_{234}(\mathbf{j}) = j_5^3 + (j_1 + 5j_2 + j_3 + 3j_4)j_5^2 + (2j_1 - j_2 + 2j_5)j_4^2 + (8j_1j_2 + j_1j_3 + 3j_1j_5 + j_2j_3 + 5j_2j_5 + j_3j_5)j_4 + (7j_1j_2 + j_1j_3 + 2j_2j_3)j_5 + j_1j_2j_3 \quad (4.116)$$

ili u funkciji \mathbf{v}_{ss}

$$\Delta V_{2-3}(\mathbf{q}_{ss}) = (3v_2v_3 + v_3v_4 + v_2v_6 + v_3v_5 + 4v_{-3}v_6 + v_4v_6 + v_5v_6)v_{-1} + v_2v_3v_4 + v_2v_3v_5 - 2v_2v_{-3}v_6 \quad (4.117)$$

Ovaj model ne može da simulira bifurkaciju sedlasti čvor budući da determinanta matrice $\mathbf{V}(\mathbf{j})$ ne sadrži negativne članove

$$\det(\mathbf{V}(\mathbf{j})) = 2j_2j_3j_5^3 + (3j_2j_3j_4 + 4j_1j_2j_3)j_5^2 + (j_2j_3j_5 + 2j_1j_2j_3)j_4^2 + 6j_1j_2j_3j_4j_5 \quad (4.118)$$

4.12.1. Određivanje reakcija neophodnih za nastanak Andronov-Hopf bifurkacije

Sledeći korak u analizi jeste određivanje minimalnog seta reakcija koje omogućavaju simuliranje Andronov-Hopf bifurkacije. Kao i u slučaju HPA modela primenjuje se kombinatorni pristup.

Analizom pojedinačnih struja utvrđeno je da nijedna struja ne može sama da obezbedi postojanje negativnih dijagonalnih minora. Najmanji model koji sadrži negativne dijagonalne minore dobija se kombinacijom ekstremnih struja E_2 i E_4 (tabela 8).

U modelu datom u tabeli 8 od intermedijernih vrsta koje su korišćene u analizi stabilnosti polaznog modela (RC.1) - (RC.8) ostale su Γ , HIO, HIO₂, I₂O. Međutim matrica \mathbf{S} koja sadrži samo ove četiri vrste ima rang 3 što znači da je jedna vrsta linearno zavisna, tako da se za dalju analizu ovog modela koriste HIO, HIO₂, I₂O. U cilju utvrđivanja da li ovaj model može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju izračunato je α_2 . Utvrđeno je da dobijeni model može imati nestabilna stacionarna stanja, ali ne može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju, što se može videti iz izraza za α_2 koji nema negativnih članova

$$\alpha_2(\mathbf{j}) = h_1h_2j_4(4j_2 + j_4) + h_1h_3j_4(j_4 + 3j_2) + h_2h_3j_2j_4 \quad (4.119)$$

Tabela 8. Minimalni model koji može biti nestabilan dobijen kombinovanjem ekstremnih struja E_2 i E_4 BL modela.

Reakcije	Brzine reakcija	E_2	E_4
$\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_2 = k_2[\text{HIO}_2][\text{I}^-]$		(RC.2)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_3} 2\text{HIO}$	$v_3 = k_3[\text{I}_2\text{O}]$	(RC.3)	
$2\text{HIO} \xrightarrow{k_{-3}} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_{-3} = k_{-3}[\text{HIO}]^2$	(RC.-3)	
$\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$v_5 = k_5[\text{HIO}]$		(RC.5)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_6} \text{HIO} + \text{HIO}_2$	$v_6 = k_6[\text{I}_2\text{O}]$		(RC.6)

*u izrazima za brzine reakcija gde učestvuju vrste H^+ , H_2O i H_2O_2 , konstante brzina su pomnožene njihovim početnim koncentracijama

Međutim dobijeni model može da simulira sedlasti čvor budući da je α_3 negativno

$$\alpha_3 = -h_1 h_2 h_3 j_2 j_4^2 \quad (4.120)$$

Iz navedenog se vidi da se dodavanjem ili izbacivanjem određenih reakcija iz modela mogu dobiti različite bifurkacije koje se ne javljaju u celom modelu.

Dakle, za simulaciju Andronov-Hopf bifurkacije neophodno je dodati barem još jednu struju. Utvrđeno je da se Andronov-Hopf bifurkacije može dobiti kombinovanjem sledećih struja: $E_1E_2E_4$, $E_2E_3E_4$ i $E_2E_4E_5$ (pogledati tabele 9, 10, 11).

Model u tabeli 9 ima dve reakcije manje (RC.4) i (RC.-4) u odnosu na polazni model. Ovaj model takođe isključuje vrstu I_2 . Model u tabeli 10 ima dve reakcije manje (RC.1) i (RC.-1) u odnosu na polazni model. U okviru ovog modela uključene su sve intermedijerne vrste koje se nalaze i u polaznom modelu. Model u tabeli 11 ima tri reakcije manje (RC.1), (RC.4) i (RC.-4) u odnosu na polazni model. U okviru ovog modela uključene su sve intermedijerne vrste koje se nalaze i u polaznom modelu.

Svaka od ovih kombinacija daje model koji može pod odgovarajućim uslovima da ispolji oscilatornu dinamiku. Detaljana analiza podmodela koji se dobijaju navednim kombinacijama struja izlazi van okvira ove doktorske disertacije, tako da ovde neće biti data.

Tabela 9. Minimalni model koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju dobijen kombinovanjem ekstremnih struja E_1 , E_2 i E_4 BL modela.

Reakcije	Brzine reakcija	E_1	E_2	E_4
$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_1} \text{HIO} + \text{HIO}_2$	$v_1 = k_1[\text{I}^-]$	(RC.1)		
$\text{HIO} + \text{HIO}_2 \xrightarrow{k_{-1}} \text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$v_{-1} = k_{-1}[\text{HIO}][\text{HIO}_2]$	(RC.-1)		
$\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_2 = k_2[\text{HIO}_2][\text{I}^-]$			(RC.2)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_3} 2\text{HIO}$	$v_3 = k_3[\text{I}_2\text{O}]$		(RC.3)	
$2\text{HIO} \xrightarrow{k_{-3}} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_{-3} = k_{-3}[\text{HIO}]^2$		(RC.-3)	
$\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$v_5 = k_5[\text{HIO}]$			(RC.5)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_6} \text{HIO} + \text{HIO}_2$	$v_6 = k_6[\text{I}_2\text{O}]$			(RC.6)

*u izrazima za brzine reakcija gde učestvuju vrste H^+ , H_2O , H_2O_2 i IO_3^- , konstante brzina su pomnožene njihovim početnim koncentracijama

Tabela 10. Minimalni model koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju dobijen kombinovanjem ekstremnih struja E_2 , E_3 i E_4 BL modela.

Reakcije	Brzine reakcija	E_2	E_3	E_4
$\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_2 = k_2[\text{HIO}_2][\text{I}^-]$			(RC.2)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_3} 2\text{HIO}$	$v_3 = k_3[\text{I}_2\text{O}]$	(RC.3)		
$2\text{HIO} \xrightarrow{k_{-3}} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_{-3} = k_{-3}[\text{HIO}]^2$	(RC.-3)		
$\text{HIO} + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_4} \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$v_4 = k_4[\text{HIO}][\text{I}^-]$		(RC.4)	
$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{-4}} \text{HIO} + \text{I}^- + \text{H}^+$	$v_{-4} = k_{-4}[\text{I}_2]$		(RC.-4)	
$\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$v_5 = k_5[\text{HIO}]$			(RC.5)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_6} \text{HIO} + \text{HIO}_2$	$v_6 = k_6[\text{I}_2\text{O}]$			(RC.6)

*u izrazima za brzine reakcija gde učestvuju vrste H^+ , H_2O , H_2O_2 i IO_3^- , konstante brzina su pomnožene njihovim početnim koncentracijama

Iz navedenog se vidi da je u BL modelu povratna sprega posledica interakcije između HIO , HIO_2 i I_2O , ali da model koji sadrži samo ove vrste kao inetermedijerne (tabela 8) ne može da ispolji oscilatornu dinamiku, Za oscilatornu dinamiku je neophodno koristiti kombinacije sa barem tri ekstremne struje, ali svaka kombinacija mora da uključi struje E_2 E_4 .

Tabela 11. Minimalni model koji može da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju dobijen kombinovanjem ekstremnih struja E_1, E_2, E_5 BL modela.

Reakcije	Brzine reakcija	E_2	E_4	E_5
$\text{HIO} + \text{HIO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$v_{-1} = k_{-1}[\text{HIO}][\text{HIO}_2]$			(RC.-1)
$\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_2 = k_2[\text{HIO}_2][\text{I}^-]$		(RC.2)	(RC.2)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_3} 2\text{HIO}$	$v_3 = k_3[\text{I}_2\text{O}]$	(RC.3)		
$2\text{HIO} \xrightarrow{k_{-3}} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$v_{-3} = k_{-3}[\text{HIO}]^2$	(RC.-3)		
$\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$v_5 = k_5[\text{HIO}]$		(RC.5)	
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_6} \text{HIO} + \text{HIO}_2$	$v_6 = k_6[\text{I}_2\text{O}]$		(RC.6)	(RC.6)
$\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_8} \text{HIO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$v_8 = k_8$			(RC.8)

*u izrazima za brzine reakcija gde učestvuju vrste H^+ , H_2O , H_2O_2 i IO_3^- , konstante brzina su pomnožene njihovim početnim koncentracijama

5. Bifurkaciona analiza složenih reakcionih sistema primenom metoda numeričke kontinuirane i ispitivanja dinamičkih stanja

Složeni reakcioni sistemi su sistemi čije karakteristike kao što su stacionarne koncentracije i dinamika zavise od velikog broja parametara. Zbog toga je u procesu njihovog ispitivanja i modeliranja, bifurkaciona analiza, odnosno ispitivanje uticaja parametara sistema na navedene karakteristike, veoma važna metoda za shvatanje načina funkcionisanja ovih sistema.

U okviru ove glave predstavljena su dva pristupa bifurkacionoj analizi: metod numeričke kontinuirane i bifurkaciona analiza ispitivanjem uticaja promena parametara na karakteristike dinamičkih stanja (ispitivanje dinamičkih stanja). Numerička kontinuirana predstavlja metod kojim se ispituje kako se rešenja parametarski zadatih jednačina menjaju usled promene vrednosti parametara sistema, primenom odgovarajućih tehnika za numeričko rešavanje ovih jednačina. U prvom delu ove glave detaljno su opisane tehnike numeričke kontinuirane kao i praktični aspekti njihovog unošenja u program koji je napisan u okviru MATLAB programskog paketa.

Sa druge strane, bifurkaciona analiza se može izvesti pomoću metoda koji se zasniva na ispitivanju dinamičkih stanja. Taj metod je nezamenjiv u eksperimentalnoj analizi ali se veoma efikasno može primeniti i za ispitivanje modela kompleksnih reakcionih sistema. U okviru ove glave opisan je način primene pomenutog pristupa bifurkacionoj analizi kao i načini na koji se mogu detektovati bifurkacije.

Na kraju je pokazano kako se ova dva metoda mogu kombinovano primeniti u cilju što efikasnijeg izvođenja bifurkacione analize.

5.1. Numerička kontinuirana stacionarnih stanja

Dinamika složenih reakcionih sistema, koji su tema ove doktorske teze, matematički se može predstaviti u formi

$$\frac{dx}{dt} = f(x, k) \tag{5.1}$$

gde je \mathbf{x} vektor koji se sastoji od koncentracija intermedijernih vrsta, dimenzije $n \times 1$, a n je broj vrsta u sistemu.

Kao što je već rečeno, u postupku modeliranja ovih sistema analiza stabilnosti stacionarnih stanja predstavlja jedan od najbitnih koraka. Prilikom izvođenja analize stabilnosti često je potrebno uraditi bifurkacionu analizu radi utvrđivanja načina na koji se stacionarne koncentracije intermedijernih vrsta menjaju sa promenom izabranog (kontrolnog) parametra sistema, kao i koji se tipovi bifurkacija javljaju. Kao veoma efikasno sredstvo u bifurkacionoj analizi pokazale su se metode numeričke kontinuirane.

Metode numeričke kontinuirane se primenjuju kada je potrebno utvrditi kako se rešenja parametarski zadatih jednačina, u našem slučaju jednačina stacionarnosti, menjaju sa promenom parametara sistema.[27] U okviru ovog poglavlja biće prikazane metode numeričke kontinuirane u kojima se menja vrednost jednog parametra dok se vrednosti preostalih parametara sistema drže konstantnim. Matematički gledano problem koji se rešava metodama numeričke kontinuirane može se predstaviti kao

$$f(\mathbf{x}, \beta) = 0 \quad f, \mathbf{x} \in R^n \quad \beta \in R \quad (5.2)$$

gde \mathbf{x} predstavlja promenljive sistema dok je β kontinuirani parametar.

Primenom metoda numeričke kontinuirane izračunavamo rešenja sistema (5.2) za čitav niz vrednosti kontrolnog odnosno, u ovoj terminologiji, kontinuiranog parametra. Većina tehnika numeričke kontinuirane se bazira na prediktor-korektor shemi[27,44,62], koja je korišćena i u ovom radu. U okviru prediktora izvodi se predviđanje rešenja (5.2) za trenutnu vrednost parametra koja se zatim koriguje u okviru korektora.

Za predviđanje vrednosti rešenja sistema (5.2) koriste se metodi različitih nivoa kompleksnosti, ali se svi baziraju na tome da se kao predviđena vrednost koristi ili rešenje izračunato za prethodnu vrednost parametra u kontinuiranoj, ili rešenje koje se dobija korišćenjem neke od tehnika za numeričko rešavanje sistema diferencijalnih jednačina kao što su Ojlerov ili Runge-Kutta metod[62–64]. U korekcionom koraku najčešće se primenjuje Njutn-Rafson metod[62,64] rešavanja sistema nelinearnih jednačina.

Postoji više tehnika numeričke kontinuirane ali se najčešće koriste: *sekvencijalna shema*, *Davidenko-Njutn-Rafson shema* i *kontinuirana pseudo-dužine luka*. Sve navedene tehnike se mogu koristiti u slučajevima u kojima se dobijaju regularna rešenja, drugim rečima, rešenja u kojima je jakobijan sistema regularan, odnosno ima pun rang n . Međutim, u slučaju neregularnih rešenja koja se dobijaju kada dolazi do pojave statičkih bifurkacija sekvencijalna i Davidenko-Njutn-Rafson shema se ne mogu primeniti zbog neregularnog jakobijana, ali se može primeniti kontinuirana pseudo-dužine luka koja je i korišćena za potrebe izrade ove teze.

5.2. Predviđanje rešenja

Za potrebe numeričke kontinuirane koriste se različiti tipovi metoda za predviđanje rešenja koji su različitih nivoa kompleksnosti. Sve metode se ipak mogu podeliti na one[40]

- koje koriste izračunata rešenja za prethodnu vrednost kontinuiracionog parametra kao početne uslove u korekcionom koraku
- zasnovane na numeričkim metodama rešavanja sistema običnih diferencijalnih jednačina
- zasnovane na ekstrapolaciji polinoma

Od navedenih metoda za predviđanje rešenja najčešće se koriste one koje su zasnovane na numeričkom rešavanju sistema običnih diferencijalnih jednačina. Za potrebe ove doktorske teze za predviđanje rešenja korišćen je Ojlerov metod za numeričko rešavanje običnih diferencijalnih jednačina.

Ojlerov metod služi za rešavanje diferencijalnih jednačina ili sistema diferencijalnih jednačina prvog reda koje se mogu predstaviti u obliku (5.1). Ojlerov metod se zasniva na primeni iteracione formule [27,31,64]

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \Delta h \mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \mathbf{k}) \quad (5.3)$$

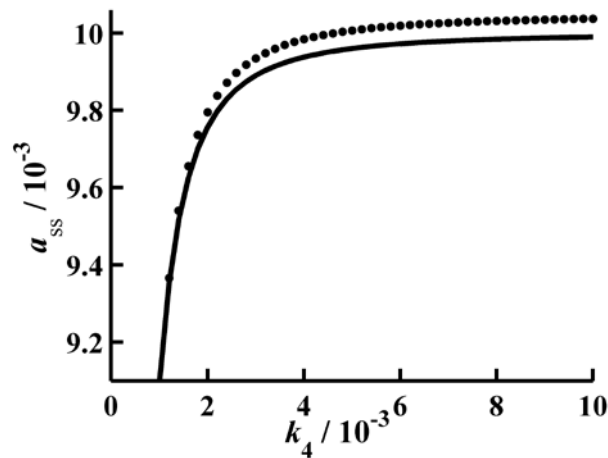
gde Δh predstavlja integracioni korak od čije veličine zavise tačnost i preciznost rešenja.

Rešenja koja se dobijaju u okviru koraka predviđanja rešenja moraju se dalje korigovati u okviru korekcionog koraka budući da se primenom Ojlerovog metoda javlja greška usled zaokruživanja. Šta se dešava u slučaju primene samo koraka predviđanja rešenja može se ilustrovati na primeru autokatalatora definisanog reakcijama (R3.8)-(R3.11). Analitički izrazi za stacionarne koncentracije autokatalatora dati su izrazima

$$a_{ss} = \frac{k_1 r_0}{k_2 + \frac{k_1^2 k_3}{k_4} r_0^2} \quad (5.4a)$$

$$b_{ss} = \frac{k_1}{k_4} r_0 \quad (5.4b)$$

Razlika koja se javlja usled greške zaokruživanja može se videti na slici 6, na kojoj su date vrednosti za stacionarne koncentracije izračunate korišćenjem izraza (5.4a)-(5.4b) i one izračunate korišćenjem samo predikcionog koraka bez korekcije.



Slika 6. Izračunavanje stacionarnih koncentracija autokatalatora primenom Ojlerovog metoda bez korigovanja rešenja. Varirana je vrednost konstante brzine k_4 u opsegu $1 \times 10^{-3} \leq k_4 \leq 1 \times 10^{-2}$ sa korakom 2×10^{-4} . Puna linija označava analitička rešenja, dok tačkice označavaju rešenja dobijena primenom Ojlerovog metoda

5.3. Korekcionni korak

U okviru korekcionog koraka neophodno je numerički rešiti sistem nelinearnih jednačina dat u obliku (5.2), za šta se najčešće koristi Njutn-Rafson metod.[64] Njutn-Rafson metod služi za numeričko rešavanje sistema nelinearnih jednačina i zasniva se na razvoju funkcije $f(\mathbf{x})$ u okolini nepoznatog rešenja \mathbf{x} u Tejlorov red, sa zadatim početnim uslovima \mathbf{x}^0 . [27,31,64]

Razvojem $f(\mathbf{x})$ u Tejlorov red u okolini $\mathbf{x}^{[0]}$ i zadržavanjem samo prva dva člana razvoja, vrednost funkcije se može aproksimirati izrazom

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}^{[0]}) + \mathbf{J}(\mathbf{x}^{[0]})(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{[0]}) \quad (5.5)$$

gde je $\mathbf{J}(\mathbf{x}^0)$ jakobijan sistema u $\mathbf{x}^{[0]}$. Cilj nam je da nađemo $\mathbf{x}^{[1]}$ koje obezbeđuje da je vrednost funkcije jednaka nuli. Dakle, moramo naći $\mathbf{x}^{[1]}$ takvo da

$$f(\mathbf{x}^{[0]}) + \mathbf{J}(\mathbf{x}^{[0]})(\mathbf{x}^{[1]} - \mathbf{x}^{[0]}) = f(\mathbf{x}) = 0 \quad (5.6)$$

Jednačina (5.6) se posle sređivanja može napisati u obliku

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}^{[0]})\Delta\mathbf{x} = -f(\mathbf{x}^{[0]}) \quad (5.7)$$

gde je $\mathbf{x}^{[1]} - \mathbf{x}^{[0]}$ zamenjeno sa $\Delta\mathbf{x}$. Budući da je $\mathbf{J}(\mathbf{x}^{[0]})$ poznato kao i $f(\mathbf{x}^{[0]})$, jednačina (5.7) predstavlja sistem linearnih jednačina u kome je nepoznata $\Delta\mathbf{x}$ i koji se lako i jednostavno rešava. Kada se izračuna $\Delta\mathbf{x}$ dobija se nova korigovana vrednost \mathbf{x}_1 po formuli

$$\mathbf{x}^{[1]} = \mathbf{x}^{[0]} + \Delta\mathbf{x} \quad (5.8)$$

Navedeni postupak koji podrazumeva

- rešavanje $\mathbf{J}(\mathbf{x}^{[i]})\Delta\mathbf{x} = -f(\mathbf{x}^{[i]})$
- izračunavanje $\mathbf{x}^{[i+1]} = \mathbf{x}^{[i]} + \Delta\mathbf{x}$

se sukcesivno ponavlja sve dok ne bude zadovoljeno

$$\|f(\mathbf{x}^{[i]})\| < \varepsilon \quad (5.9)$$

gde je $\varepsilon > 0$ unapred zadata tolerancija. Za uspešnu primenu korekcionog postupka u toku numeričke kontinuirane veoma je važno imati dovoljno dobre početne uslove koji se dobijaju u prethodnom koraku u kom pretpostavljamo rešenje.

5.4. Prirodna (sekvencijalna) kontinuirana

Najjednostavniji metod numeričke kontinuirane predstavlja *sekvencijalna shema*[40] koja se drugačije naziva i *prirodna parametarska kontinuirana*[28]. U ovoj shemi cilj je ispitati kako se menjaju rešenja sistema sa promenom kontinuiranog parametra β u intervalu od β_0 do β_n . Interval u kome se menja kontinuirani parametar deli se na niz podjednako udaljenih tačaka

$$\beta_{i+1} = \beta_i + \Delta\beta \quad (5.10)$$

gde u zavisnosti od veličine koraka $\Delta\beta$ zavisi i da li će se u korekcionom koraku dobiti rešenje odnosno da li će Njutn-Rafson metod konvergirati. Za svaku vrednost parametra β_i cilj je rešiti

$$f(x_i, \beta_i) = 0 \quad (5.11)$$

gde se rešenja x_i dobijena za vrednost kontinuiranog parametra u tački α_i koriste kao predviđena rešenja odnosno početni uslovi u Njutn-Rafson metodi prilikom koraka korekcije rešenja x_{i+1} u tački β_{i+1} . Izračunavanje rešenja x_{i+1} u tački β_{i+1} postiže se primenom sheme

$$x_{i+1}^{k+1} = x_{i+1}^k + r\Delta x^k \quad (5.12)$$

gde superskript k predstavlja broj iteracije, pri čemu je

$$x_{i+1}^1 = x_i \quad (5.13)$$

pri čemu je r relaksacioni parametar koji može imati vrednosti $0 < r < 1$ dok se Δx dobija kao rešenje sistema linearnih algebarskih jednačina

$$\mathbf{J}(x_{i+1}^{[k]}, \beta_{i+1})\Delta x = -f(x_{i+1}^{[k]}, \beta_{i+1}) \quad (5.14)$$

koje se dobijaju primenom Njutn-Rafson sheme. Vrednost relaksacionog parametra se postavlja tako da bude zadovoljen uslov

$$\|f(x_{i+1}^{[k+1]}, \beta_{i+1})\| < \|f(x_{i+1}^{[k]}, \beta_{i+1})\| \quad (5.15)$$

Ako je relacija (5.15) zadovoljena za $r = 1$, tada se vrednost r ne menja u suprotnom se vrednost r duplo smanjuje. Ako su $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots \beta_n$ dovoljno bliske uglavnom je dovoljno nekoliko iteracija da Njutn-Rafson metod konvergira. Jakobijan sistema \mathbf{J} se prilikom izvođenja Njutn-Rafson sheme može odrediti ili analitički ili numerički.

Međutim, *sekvencijalna shema* će pući (izvršavanje programa će se prekinuti) ako prilikom kontinuirane dođe do pojave sedlastog čvora i tačke grananja budući da je u navedenim tačkama jakobijan sistema \mathbf{J} singularan što za posledicu ima da se ne može pronaći rešenje jednačina (5.14).[40]

5.5. Davidenko-Njutn-Rafson kontinuiranost

Davidenko-Njutn-Rafson kontinuiranost[25,40] je naprednija tehnika numeričke kontinuiranosti koja se zasniva na prevođenju problema numeričke kontinuiranosti u rešavanje sistema običnih diferencijalnih jednačina.

Osnovna ideja ove sheme leži u tome da se ispita osetljivost rešenja sistema (5.2) na promene vrednosti kontinuiracionog parametra. Da bi se to postiglo polazi se od jednačine (5.2) koja se diferencira po kontinuiracionom parametru β čime se dobija izraz

$$\mathbf{J}(x, \beta) \frac{dx}{d\beta} + f_\beta(x, \beta) = 0 \quad (5.16)$$

gde f_β predstavlja izvod funkcije f po kontinuiracionom parametru. Posle sređivanja izraza (5.16) dobija se

$$\mathbf{J}(x, \beta) \frac{dx}{d\beta} = -f_\beta(x, \beta) \quad (5.17)$$

što u stvari predstavlja sistem običnih diferencijalnih jednačina. Dalje, preuređivanjem jednačine (5.17) dobija se izraz

$$\frac{d\mathbf{x}}{d\beta} = -\mathbf{J}^{-1}(\mathbf{x}, \beta) f_{\beta}(\mathbf{x}, \beta) \quad (5.18)$$

Tada se uz poznate početne uslove

$$\mathbf{x}(\beta_0) = \mathbf{x}_0 \quad (5.19)$$

može rešiti (5.18) uz korišćenje početnih uslova (5.19) primenom nekog od metoda za rešavanje sistema običnih diferencijalnih jednačina, kao što su Runge-Kutta ili Ojlerov metod. Rešenja dobijena integracijom jednačine (5.18) kao što smo već naveli odstupaju od pravih vrednosti usled greške zaokruživanja tako da se moraju korigovati korišćenjem Njutn-Rafson sheme. U ovom slučaju vrednosti dobijene integracijom jednačine (5.18) koriste se kao početni uslovi u korekcionom koraku.

Kao i u slučaju sekvencionalne sheme ovaj metod će pući u slučaju neregularnih rešenja.

5.6. Kontinuiranija pseudo-dužine luka

Kao što se može videti osnovni problem korišćenja sekvencionalne i Davidenko-Njutn-Rafson kontinuiranije leži u nemogućnosti određivanja rešenja u slučaju bifurkacija za koje je karakteristično da je jakobijan sistema singularan, tako da je neophodno koristiti naprednije tehnike numeričke kontinuiranije. Zbog toga je za potrebe izrade ove teze korišćena shema zasnovana na kontinuiraniji pseudo-dužine luka.[22,25,28,40] Da bi se problem singularnog jakobijana rešio mora se uvesti dodatni uslov koji obezbeđuje da jakobijan sistema ima pun rang tako da se sada problem (5.2) prevodi u rešavanje sistema

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}, \beta) &= 0 \quad f, \mathbf{x} \in R^n \quad \beta, g \in R \\ g(\mathbf{x}, \beta) &= 0 \end{aligned} \quad (5.20)$$

tako da je sada osnovni zadatak izabrati funkciju $g(\mathbf{x}, \beta)$.

Kontinuiranija pseudo-dužine luka zasniva se na uvođenju novog kontinuiracionog parametra s (dužina luka) i izračunavaju

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(s) \quad (5.21)$$

$$\beta = \beta(s) \quad (5.22)$$

pri čemu se sada mora rešiti sistem jednačina

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}(s), \beta(s)) = 0 \quad (5.23)$$

Da bismo našli $\mathbf{x}(s)$ i $\beta(s)$ diferencira se (5.23) po parametru s čime se dobija

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}(s), \beta(s))\dot{\mathbf{x}} + \mathbf{f}_\beta(\mathbf{x}(s), \beta(s))\dot{\beta} = 0 \quad (5.24)$$

gde $\dot{\mathbf{x}}$ i $\dot{\beta}$ predstavljaju izvode \mathbf{x} i β po parametru s . Jednačina (5.24) može se napisati u matričnom obliku

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} & \mathbf{f}_\beta \end{bmatrix} \dot{\mathbf{z}} = \mathbf{0} \quad (5.25)$$

gde je radi preglednosti uvedena smena

$$\mathbf{z}^T = [\mathbf{x} \quad \beta] \quad (5.26)$$

odnosno

$$\dot{\mathbf{z}}^T = [\dot{\mathbf{x}} \quad \dot{\beta}] \quad (5.27)$$

Sistem (5.25) sastoji se od n linearnih jednačina i $n+1$ promenljive. Dakle, da bi se sistem mogao rešiti neophodno je dodati još jednu jednačinu odnosno funkciju $g(\mathbf{x}(s), \beta(s))$. Kao dodatni uslov u okviru ove sheme koristi se jednačina

$$\dot{\mathbf{z}}^T \dot{\mathbf{z}} = 1 \quad (5.28)$$

ali se za potrebe korekcionog koraka u praksi pokazalo kao bolje rešenje malo izmenjen oblik jednačine (5.28)[25,28,40]

$$(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{pred}})\dot{\mathbf{x}} + (\beta - \beta_{\text{pred}})\dot{\beta} = \Delta s^2 \quad (5.29)$$

gde \mathbf{x}_{pred} i β_{pred} predstavljaju predviđena rešenja, dok je Δs integracioni korak. Jednačina (5.29) dobija se iz formule za prvi izvod

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}} &= \frac{\mathbf{x}(s + \Delta s) - \mathbf{x}(s)}{\Delta s} \\ \dot{\beta} &= \frac{\beta(s + \Delta s) - \beta(s)}{\Delta s}\end{aligned}\tag{5.30}$$

Uvođenje jednačine (5.29) obezbeđuje pun rang proširenog jakobijana sistema

$$\mathbf{J}_{\text{prošireno}} = \begin{bmatrix} \mathbf{J} & \mathbf{f}_{\beta} \\ \dot{\mathbf{z}}^T & \end{bmatrix}\tag{5.31}$$

u slučaju pojave statičkih bifurkacija.

Čitav postupak kontinuirane pseudo dužine luka se može predstaviti sledećom shemom. Neka je \mathbf{x}_i rešenje sistema u tački s_i , tada se predviđene vrednosti rešenja dobijaju primenom Ojlerovog metoda

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_{\text{pred},i+1} &= \mathbf{x}_i + \Delta s \dot{\mathbf{x}} \\ \beta_{\text{pred},i+1} &= \beta_i + \Delta s \dot{\beta}\end{aligned}\tag{5.32}$$

koje se zatim koriste kao početne vrednosti u korekcionom koraku, gde se rešenje \mathbf{x}_{i+1} dobija rešavanjem sistema jednačina

$$\begin{aligned}f(\mathbf{x}_{i+1}, \beta_{i+1}) &= 0 \\ (\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_{\text{pred},i+1})\dot{\mathbf{x}} + (\beta_{i+1} - \beta_{\text{pred},i+1})\dot{\beta} &= \Delta s^2\end{aligned}\tag{5.33}$$

5.7. Implementacija kontinuirane pseudo-dužine luka u programu

U okviru ovog poglavlja detaljno će biti opisan postupak kontinuirane pseudo-dužine luka koji je korišćen za potrebe pisanja programa. Osnovni zadatak jeste konstruisati krivu rešenja $\mathbf{x}(s)$ i $\beta(s)$ za vrednosti kontinuiranog parametra od β_0 do β_n koja zadovoljava (5.23).

Prvi korak koji se mora uraditi jeste da se obezbedi jednostavna promena vrednosti kontinuiranog parametra β od početne vrednosti β_0 do krajnje vrednosti β_n uvođenjem novog parametra l takvog da važi[64]

$$\begin{aligned}\beta(l=0) &= \beta_0 \\ \beta(l=1) &= \beta_n\end{aligned}\tag{5.34}$$

pri čemu je l takođe funkcija kontinuiranog parametra s . Najjednostavniji način da se ovo uradi jeste izbor linearne zavisnosti između l i β [64]

$$\beta = (1-l)\beta_0 + l\beta_n\tag{5.35}$$

Da bismo našli $\mathbf{x}(s)$ i $l(s)$ diferenciramo (5.23) po s

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}(s), \alpha(s)) \dot{\mathbf{x}} + \mathbf{f}_\beta(\mathbf{x}(s), \beta(s)) \beta_l \dot{l} = 0\tag{5.36}$$

gde β_l predstavlja izvod parametra α po parametru l . Iz (5.35) sledi

$$\beta_l = \beta_n - \beta_0\tag{5.37}$$

Pretpostavimo da su određena rešenja $\mathbf{x}(s_i)$ i $\beta(s_i)$ za vrednost kontinuiranog parametra s_i , kao i da je određena vrednost tangente pravca $\mathbf{z}(s_i)$. Cilj je odrediti rešenja sistema za sledeću vrednost kontinuiranog parametra s_{i+1} . Prvi korak koji se mora uraditi jeste izračunavanje tangente pravca $\mathbf{z}(s_{i+1})$. Da bi se to uradilo mora se rešiti sistem jednačina

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}(\mathbf{x}(s_i), l(s_i)) & \mathbf{f}_\beta(\mathbf{x}(s_i), l(s_i)) \beta_l(l(s_i)) \\ \mathbf{z}^T(s_i) & 1 \end{bmatrix} \dot{\mathbf{z}}(s_{i+1}) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}\tag{5.38}$$

Iz jednačine (5.38) dobija se vrednost tangente pravca koja nam omogućava da predvidimo rešenja primenom Ojlerovog metoda, čime se dobija

$$\begin{bmatrix} \mathbf{x}_{\text{pred}}(s_{i+1}) \\ l_{\text{pred}}(s_{i+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}(s_i) \\ l(s_i) \end{bmatrix} + \Delta s \mathbf{z}(s_{i+1})\tag{5.39}$$

Sledeći korak jeste korigovati rešenje dobijeno u (5.39) primenom Njutn-Rafsonovog metoda.

$$\begin{aligned}f(\mathbf{x}(s_{i+1}), l(s_{i+1})) &= 0 \\ (\mathbf{x}(s_{i+1}) - \mathbf{x}(s_i)) \dot{\mathbf{x}}(s_{i+1}) + (l(s_{i+1}) - l(s_i)) \dot{l}(s_{i+1}) &= \Delta s\end{aligned}\tag{5.40}$$

Jednačine za korekciju rešenja u Njutn-Rafson shemi imaju oblik

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_{s_{i+1}}^{[k]} & (f_{\alpha} \beta_l)_{s_{i+1}}^{[k]} \\ \dots & \dot{z}(s_{i+1}) \quad \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{x} \\ \Delta l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f(\mathbf{x}^{[k]}(s_{i+1}), l^{[k]}(s_{i+1})) \\ \Delta s - (\mathbf{x}^{[k]}(s_{i+1}) - \mathbf{x}(s_i)) - (l^{[k]}(s_{i+1}) - l(s_i)) \end{bmatrix} \quad (5.41)$$

gde supskript k označava k -tu iteraciju u Njutn-Rafson shemi. U jednačini (5.41) radi preglednosti uveden je subskript s_{i+1} koji označava da se radi o vrednosti u tački $\mathbf{x}^{[k]}(s_{i+1})$, $l^{[k]}(s_{i+1})$. Iz (5.41) dobijaju se $\Delta \mathbf{x}$ i Δl pomoću kojih se dobija korigovana vrednost rešenja preko formule

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^{[k+1]}(s_{i+1}) &= \mathbf{x}^{[k]}(s_{i+1}) + \Delta \mathbf{x} \\ l^{[k+1]}(s_{i+1}) &= l^{[k]}(s_{i+1}) + \Delta l \end{aligned} \quad (5.42)$$

Iteracije u korekcionom koraku se ponavljaju sve dok ne bude zadovoljen uslov

$$\left\| \mathbf{f}(\mathbf{x}^{[k]}(s_{i+1}), l^{[k]}(s_{i+1})) \right\| < \varepsilon \quad (5.43)$$

Opisana procedura predviđanja i korigovanja rešenja se ponavlja sve dok ne bude zadovoljeno da je $l=1$.

5.8. Određivanje vrednosti rešenja i tangente pravca u prvoj tački numeričke kontinuirane

Iz postupka koji je opisan u okviru poglavlja 5.7 vidi se da je za određivanje rešenja u jednoj tački neophodno poznavanje rešenja u prethodnoj tački, zbog čega se postavlja pitanje kako odrediti vrednosti rešenja i tangente pravca u prvoj tački kontinuirane.

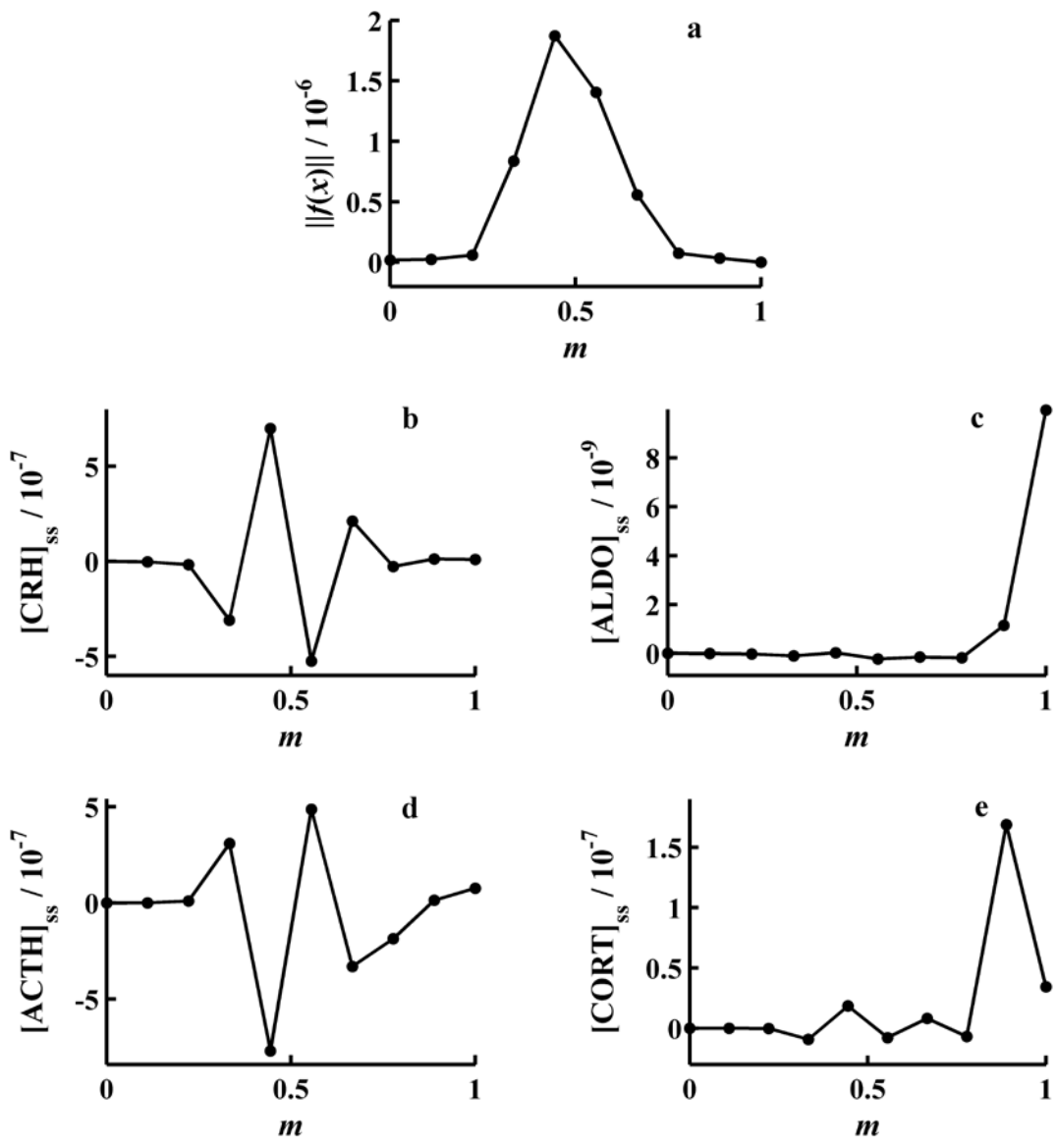
5.8.1. Određivanje rešenja u prvoj tački kontinuirane

Određivanje vrednosti rešenja u početnoj tački kontinuirane može predstavljati problem u slučaju kompleksnih sistema kod kojih se ne mogu naći analitička rešenja pa se moraju koristiti numeričke metode rešavanja jednačina. Osnovni problem određivanja rešenja u početnoj tački kontinuirane predstavlja nepoznavanje dovoljno dobrih početnih uslova, od čijeg kvaliteta zavisi da li će primenjeni numerički metodi konvergirati ili ne. Da bi se rešio problem početnih uslova u slučaju kompleksnih sistema, mogu se koristiti dva pristupa.

Prvi pristup podrazumeva izvođenje numeričke simulacije i zatim odabir neke tačke iz simulacije za početne uslove koji se koriste za rešavanje problema (5.2). Koja će tačka biti izabrana zavisi od dinamike koja se javlja u sistemu za date vrednosti parametara. U slučaju da za datu vrednost parametara imamo samo stabilna stacionarna stanja, odnosno neoscilatornu dinamiku, možemo izvesti dovoljno dugu numeričku simulaciju kako bi se stacionarno stanje ustalilo i izabrati vrednosti koncentracija koje odgovaraju poslednjoj tački numeričke simulacije kao početni uslov. U slučaju da se za datu vrednost parametara javljaju periodična rešenja, kao početne uslove je najbolje koristiti ili vrednosti u tačkama koje odgovaraju maksimumima oscilacija, Bez obzira na dinamiku sistema, izabrane tačke se zatim koriste kao početni uslovi u Njutn-Rafson shemi.

Drugi pristup podrazumeva upotrebu *homotopskih* metoda.[25,40,65] Pretpostavimo da za neku početnu vrednost kontinuiranog parametra β_0 nemamo dovoljno dobre početne uslove i program za rešavanje sistema nelinearnih jednačina ne

može da konvergira ili daje besmislene rezultate. Princip homotopije se sastoji u tome da se za rešavanje teškog problema polazi od nekog lakog problema čije se rešenje lako može naći, koji se polako deformiše u početni težak problem za koji se sada dobijaju dovoljno dobri početni uslovi tako da se može rešiti.



Slika 7. Primer određivanja stacionarnih koncentracija modela HPA sistema primenom homotopskog pristupa gde je korišćeno $G(x,\beta)=x-x^*$ rešavanja sistema nelinearnih jednačina. Na slici a data je promena norme funkcije $f(x,\beta)$, dok je na slikama b-e data promena stacionarnih koncentracija u funkciji homotopskog parametra m

Ovo se postiže uvođenjem novog parametra m i funkcije $G(x, \beta_0)$ čije rešenje znamo, tako da se (5.2) transformiše u problem

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}, \beta_0, m) = m\mathbf{f}(\mathbf{x}, \beta_0) + (1 - m)\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0) \quad 0 < m < 1 \quad (5.44)$$

Iz (5.44) je očigledno da se za $m = 0$ problem svodi na rešavanje samo funkcije $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0)$ čije rešenje znamo, dok se za $m = 1$ problem svodi na rešavanje polaznog problema za koji sada imamo dovoljno precizne početne uslove. Korak kojim se menja parametar m je proizvoljan, ali je najčešće dovoljno 4-5 iteracija.

Dalje, ostaje pitanje kako izabrati funkciju $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0)$. U praksi se najčešće koriste dva oblika funkcije $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0)$

- (1) $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0) = \mathbf{x} - \mathbf{x}^*$
- (2) $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0) = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \beta_0) - \mathbf{f}(\mathbf{x}^*, \beta_0)$

gde \mathbf{x}^* predstavlja početne uslove koji su nam dostupni. U oba slučaja procedura homotopskog rešavanja jednačina je ista, sa tim što se razlikuju sistemi jednačina u okviru Njutn-Rafson sheme čijim rešavanjem se dobijaju korigovane vrednosti rešenja.

Kada se koristi $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0) = \mathbf{x} - \mathbf{x}^*$, jednačina (5.44) prelazi u oblik

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}, \beta_0, m) = m\mathbf{f}(\mathbf{x}, \beta_0) + (1 - m)(\mathbf{x} - \mathbf{x}^*) \quad (5.45)$$

U ovom slučaju sistem jednačina koji se rešava u Njutn-Rafson shemi ima oblik

$$(m\mathbf{J}(\mathbf{x}, \beta_0, m) + (1 - m)\mathbf{I})\Delta\mathbf{x} = -\mathbf{H}(\mathbf{x}, \beta_0, m) \quad (5.46)$$

gde je \mathbf{J} jakobijan originalnog sistema, dok je \mathbf{I} jedinična matrica $n \times n$.

Kada se koristi $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \beta_0) = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \beta_0) - \mathbf{f}(\mathbf{x}^*, \beta_0)$, zamenom u (5.44), posle sređivanja dobija se izraz

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}, \beta_0, m) = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \beta_0) + (m - 1)\mathbf{f}(\mathbf{x}^*, \beta_0) \quad (5.47)$$

U ovom slučaju sistem jednačina u Njutn-Rafson shemi ima oblik

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, \beta_0)\Delta\mathbf{x} = -\mathbf{H}(\mathbf{x}, \beta_0, m) \quad (5.48)$$

gde je \mathbf{J} isto kao i u prethodnom slučaju.

5.8.2 Tangenta u prvoj tački kontinuiracije

Posle određivanja rešenja (5.2) u prvoj tački kontinuiracije, ostaje još da se odredi i tangenta pravca kako bi se mogao pokrenuti postupak numeričke kontinuiracije. Iz poglavlja 5.7 videli smo da se vrednost tangente u nekoj tački određuje na osnovu poznavanja vrednosti tangente u prethodnoj tački, što se ne može primeniti u ovom slučaju. Za rešenje ovog problema mogu se primeniti dva pristupa.

U prvom slučaju, polazi se od jednačine (5.36) koju možemo napisati u obliku

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}(s), \beta(s)) \dot{\mathbf{x}} = -\mathbf{f}_{\beta}(\mathbf{x}(s), \beta(s)) \beta_l \dot{l} \quad (5.49)$$

Iz (5.49), $\dot{\mathbf{x}}$ možemo izraziti kao

$$\dot{\mathbf{x}} = -(\mathbf{J}(\mathbf{x}(s), \beta(s)))^{-1} \mathbf{f}_{\beta}(\mathbf{x}(s), \beta(s)) \beta_l \dot{l} \quad (5.50)$$

Sledeći korak jeste da se izraz za $\dot{\mathbf{x}}$ dobijen u (5.50) zameni u jednačini

$$\dot{\mathbf{x}}^2 + \dot{l}^2 = 1 \quad (5.51)$$

čime se posle sređivanja dobija izraz

$$\left(1 + (\mathbf{J}(\mathbf{x}(s), \beta(s)))^{-1} \mathbf{f}_{\beta}(\mathbf{x}(s), \beta(s)) \beta_l\right)^2 \dot{l}^2 = 1 \quad (5.52)$$

Iz (5.52) se zatim dobija izraz

$$\dot{l} = \pm \left(1 + (\mathbf{J}(\mathbf{x}(s), \beta(s)))^{-1} \mathbf{f}_{\beta}(\mathbf{x}(s), \beta(s)) \beta_l\right)^{-1/2} \quad (5.53)$$

gde se znak \pm bira u zavisnosti od pravca kontinuiracije. Koristeći formule (5.49) i (5.54) može se odrediti tangenta u prvoj tački kontinuiracije.

U drugom pristupu, polazi se od jednačine (5.28) pri čemu se sada $\dot{\mathbf{z}}$ može napisati kao [64]

$$\dot{\mathbf{z}} = \frac{\mathbf{v}}{\|\mathbf{v}\|} \quad (5.54)$$

gde je \mathbf{v} vektor $(n+1) \times 1$, dok $\|\mathbf{v}\|$ predstavlja normu vektora \mathbf{v} , uz uslov da je

$$\mathbf{c}^T \mathbf{v} = 1 \quad (5.55)$$

gde \mathbf{c} predstavlja vektor $(n+1) \times 1$ čija vrednost se nasumično izabere u prvoj tački kontinuirane i zatim koristi kroz ceo proces kontinuirane. Korišćenjem jednačina (5.54) i (5.55), jednačina (5.38) iz koje se određuje \dot{z} prelazi u oblik

$$\begin{bmatrix} (\mathbf{J})_{s_i} & (f_{\alpha} \alpha_l)_{s_i} \\ (\mathbf{c}^T)_{s_i} & \end{bmatrix} (\mathbf{v})_{s_{i+1}} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.56)$$

Na ovaj način se u svakoj tački kontinuirane izračunava vektor \mathbf{v} , gde se zatim vrednost tangente pravca \dot{z} određuje preko formule (5.54).

5.9. Detekcija bifurkacija

Analiza kompleksnih reakcionih sistema podrazumeva izvođenje analize stabilnosti i bifurkacione analiza sa ciljem da se odrede tipovi dinamike koji se mogu javiti u datom sistemu. Primena metoda numeričke kontinuirane omogućuje da se ispita kako se stacionarne koncentracije intermedijernih vrsta menjaju sa variranjem parametara sistema. Međutim, da bi se metode kontinuirane mogle koristiti za potrebe bifurkacione analize moraju se uzeti u obzir određene specifične karakteristike bifurkacija koje se javljaju u ispitivanim sistemima.

Efikan način detekcije bifurkacija omogućuje uvođenje *test funkcije* $\Phi(\mathbf{x}, \beta)$ u kontinuirane sheme. Za svaku bifurkaciju, funkcije $\Phi(\mathbf{x}, \beta)$ imaju različit oblik ali bez obzira na njihov oblik sve imaju jedno isto svojstvo, a to je da su u bifurkacionoj tački jednake nuli. Budući da je veoma mala verovatnoća da će se sistem naći tačno u bifurkacionoj tački tokom izvođenja kontinuirane (zato što se parametarski prostor pretražuje u malim ali ipak diskontinualnim koracima), kao uslov za detekciju bifurkacije traži se ne identičnost sa nulom, nego promena znaka funkcije $\Phi(\mathbf{x}, \beta)$. Dakle, tokom izvođenja numeričke kontinuirane bifurkacija je detektovana kada je

$$\Phi(\mathbf{x}(s_i), \beta(s_i)) \Phi(\mathbf{x}(s_{i+1}), \beta(s_{i+1})) < 0 \quad (5.57)$$

Da bi se konstruisale test funkcije mora se znati šta je karakteristično za svaku od bifurkacija koje se detektuju. U poglavlju 3 navedeno je da se prilikom analize stacionarnih stanja mogu pojaviti statičke bifurkacije sedlasti čvor i tačka grananja kao i Andronov-Hopf bifurkacija.

U okviru poglavlja 3 navedeno je da se statičke bifurkacije javljaju kada matrica \mathbf{J} ima jednu svojstvenu vrednost koja je jednaka nuli, dok su sve ostale svojstvene vrednosti različite od nule, što je ekvivalentno uslovu da je determinanta matrice \mathbf{J} jednaka nuli. Dakle, za obe statičke bifurkacije, sedlasti čvor i tačku grananja, važi da je jakobijan sistema singularan, tako da se postavlja pitanje kako razlikovati ove bifurkacije. Odgovor na ovo pitanje je dat u okviru poglavlja 3.3.1 ali će to objašnjenje biti ovde ponovo dato. Da bi se napravila razlika između te dve bifurkacije mora se analizirati rang matrice

$$[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_\beta] \quad (5.58)$$

koja je reda $n \times n+1$, gde je \mathbf{J} jakobijan sistema dok je \mathbf{f}_β izvod funkcije \mathbf{f} po kontinuationom parametru. U slučaju regularnih rešenja, odnosno rešenja kada jakobijan ima pun rang, rang proširene matrice je n . Međutim, rang proširene matrice se razlikuje u slučaju sedlastog čvora i tačke grananja. U slučaju sedlastog čvora rang proširene matrice je n , što znači da su \mathbf{J} i \mathbf{f}_β linearno nezavisni. Međutim u slučaju tačke grananja rang proširene matrice je $n-1$. Radi lakšeg shvatanja setimo se jednodimenzionalnog primera (3.30) iz poglavlja 3.3.1

$$\frac{dx}{dt} = \mu - x^2 \quad (5.59)$$

Proširena matrica za ovaj sistema ima oblik

$$[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_\beta] = [-2x \mid 1] \quad (5.60)$$

gde se sedlasti čvor javlja u tački $(x, \mu) = (0, 0)$ u kojoj je proširena matrica

$$[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_\beta] = [0 \mid 1] \quad (5.61)$$

pri čemu je njen rang 1, dakle n . U slučaju tačke grananja setimo se primera (3.35)

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - x^2 \quad (5.62)$$

čija proširena matrica ima oblik

$$[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_\beta] = [\mu - 2x \mid x] \quad (5.63)$$

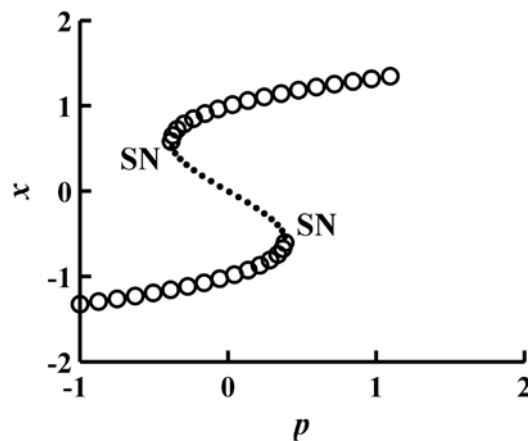
Tačka grananja se javlja kada je $(x, \mu) = (0, 0)$ u kojoj je proširena matrica

$$[\mathbf{J} \mid \mathbf{f}_\beta] = [0 \mid 0] \quad (5.64)$$

pri čemu je njen rang 0, dakle $n-1$. Razlika u rang u proširene matrice je način da se razlikuju ove dve bifurkacije. Činjenice da je rang proširene matrice u slučaju tačke grananja $n-1$ za posledicu ima da je $\mathbf{J}_{\text{prošireno}}$, definisan u jednačini (5.31), singularan, odnosno determinanta $\mathbf{J}_{\text{prošireno}}$ je 0, dok je u slučaju sedlastog čvora različita od nule. Pored navedenih karakteristika za sedlasti čvor je karakteristično da je

$$\dot{\beta} = 0 \quad (5.65)$$

zbog čega se još naziva i prevojna tačka.



Slika 8. Bifurkacioni dijagram za sistem $x^3 - x - p$, gde je variran parametar p u opsegu $-1 \leq p \leq 1$. SN označava sedlasti čvor. Kružići označavaju nestabilna stacionarna stanja, dok tačkice označavaju stabilna.

Sa slike 8 se vidi da u sedlastom čvoru dolazi do promene pravca kontinuirane usled promene znaka $\dot{\beta}$, i da može doći do pojave histerezisa. Pod histerezisom se podrazumeva karakteristika sistema da rešenja ne zavise samo od ulaznih parametara

već i od istorije sistema, što znači da za iste vrednosti bifurkacionog parametra sa različitim početnim uslovima sistem može ispoljiti različite oblike dinamike.[5] Kako se u sistemu sa slike 8 javljaju dva sedlasta čvora bifurkacioni dijagram ima oblik S krive.

Što se tiče Andronov-Hopf bifurkacije za nju je karakteristično da postoji par čisto imaginarnih svojstvenih vrednosti $\pm i\omega_n$, dok su realni delovi preostalih svojstvenih vrednosti različiti od nule.

Na osnovu navedenih karakteristika bifurkacija sedlasti čvor i tačke grananja kao i Andronov-Hopf bifurkacije, prilikom izvođenja bifurkacione analize za njihovu detekciju se mogu koristiti sledeće test funkcije. Kao test funkcije za detekciju sedlastog čvora mogu se koristiti

$$\Phi(\mathbf{x}, \beta) = \begin{cases} \prod_{i=1}^n \lambda_i \\ \det(\mathbf{J}) \\ \dot{\beta} \end{cases} \quad \det(\mathbf{J}_{\text{prošireno}}) \neq 0 \quad (5.66)$$

gde λ_i predstavljaju svojstvene vrednosti jakobijana sistema \mathbf{J} . Kao test funkcija za tačku grananja koristi se

$$\Phi(\mathbf{x}, \beta) = \det(\mathbf{J}_{\text{prošireno}}) \quad (5.67)$$

gde je $\mathbf{J}_{\text{prošireno}}$ definisano u jednačini (5.31). Kao test funkcija za detekciju Andronov-Hopf bifurkacije koristi se

$$\Phi(\mathbf{x}, \beta) = \prod_{i < j}^n (\lambda_i + \lambda_j) \quad (5.68)$$

koja u slučaju trodimenzionalnog sistema ima oblik

$$\Phi(\mathbf{x}, \beta) = \prod_{i < j}^3 (\lambda_i + \lambda_j) = (\lambda_1 + \lambda_2)(\lambda_1 + \lambda_3)(\lambda_2 + \lambda_3) \quad (5.69)$$

5.10. Izračunavanje vrednosti stacionarnih koncentracija i kontinuationog parametra u bifurkacionoj tački

Kao što je već navedeno tokom numeričke kontinucije ne detektuje se tačka gde dolazi do pojave odgovarajuće bifurkacije, već se prati promena znaka test funkcija $\Phi(\mathbf{x}, \beta)$ što za posledicu ima da se približno detektuje položaj bifurkacione tačke, zbog čega je neophodno posebnim postupkom precizno izračunati vrednosti stacionarnih koncentracija i parametra u bifurkacionoj tački. Da bi se ovo postiglo neophodno je rešiti sistem jednačina

$$\begin{cases} \mathbf{f}(\mathbf{x}, \beta) = 0 \\ \Phi(\mathbf{x}, \beta) = 0 \end{cases} \quad (5.70)$$

Sistem (5.70) se može rešavati ali najveći problem ovakvog pristupa predstavlja izračunavanje izvoda funkcije $\Phi(\mathbf{x}, \beta)$, što je neophodno za primenu Njutn-Rafson sheme.

Zbog ovog problema razvijeni su metodi za izračunavanje položaja bifurkacionih tačaka koje će biti date u daljem tekstu.[25,64,66–74]

5.10.1. Izračunavanje položaja sedlastog čvora

Pri izračunavanju položaja sedlastog čvora polazi se od činjenice da je jakobijan sistema singularan tako da važi[40,66]

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, \beta)\mathbf{u} = 0 \quad (5.71)$$

gde \mathbf{u} predstavlja svojstveni vektor koji odgovara svojstvenoj vrednosti koja je jednaka nuli. Dakle, neophodno je rešiti sistem jednačina

$$\begin{cases} \mathbf{f}(\mathbf{x}, \beta) = 0 \\ \mathbf{J}(\mathbf{x}, \beta)\mathbf{u} = 0 \\ \mathbf{u}^T \mathbf{u} = 1 \end{cases} \quad (5.72)$$

Njutn-Rafson shema za sistem jednačina (5.72) ima oblik

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}^{[k]} & \mathbf{F}_\beta^{[k]} & 0 \\ \mathbf{f}_{xx}^{[k]} & \mathbf{f}_{x\beta}^{[k]} & \mathbf{J}^{[k]} \\ 0 & 0 & 2\mathbf{u}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{x} \\ \Delta \beta \\ \Delta \mathbf{u} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\mathbf{f}^{[k]} \\ \mathbf{J}^{[k]} \mathbf{u}^{[k]} \\ 1 - (\mathbf{u}^T \mathbf{u})^{[k]} \end{bmatrix} \quad (5.73)$$

gde \mathbf{f}_{xx} predstavlja Hesijan odnosno matricu drugih parcijalnih izvoda, dok je $\mathbf{f}_{x\beta}$ izvod funkcije f po \mathbf{x} i β . Zatim se izračunavaju korigovane vrednosti po formuli

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^{[k+1]} &= \mathbf{x}^{[k]} + \Delta \mathbf{x} \\ \beta^{[k+1]} &= \beta^{[k]} + \Delta \beta \\ \mathbf{u}^{[k+1]} &= \mathbf{u}^{[k]} + \Delta \mathbf{u} \end{aligned} \quad (5.74)$$

5.10.2. Izračunavanje Andronov-Hopf bifurkacije

Metod za računanje Andronov-Hopf bifurkacije[40,67] polazi od činjenice da je za nju karakteristično postojanje para čisto imaginarnih svojstvenih vrednosti što se matematički može napisati kao

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, \beta)(\mathbf{p} + i\mathbf{q}) = i\omega(\mathbf{p} + i\mathbf{q}) \quad (5.75)$$

gde $\mathbf{p} + i\mathbf{q}$ predstavlja svojstveni vektor koji odgovara svojstvenoj vrednosti $i\omega$. Razdvajanjem realnog i imaginarnog dela, jednačina (5.75) se može napisati kao

$$\mathbf{J}\mathbf{p} + \omega\mathbf{q} = 0 \quad (5.76a)$$

$$\mathbf{J}\mathbf{q} - \omega\mathbf{p} = 0 \quad (5.64b)$$

pri čemu se dodaju uslovi normiranja koji obezbeđuju da su \mathbf{p} i \mathbf{q} netrivialni i linearno nezavisni

$$\mathbf{w}^T \mathbf{p} = 0 \quad (5.77a)$$

$$\mathbf{w}^T \mathbf{q} = 1 \quad (5.65b)$$

gde je \mathbf{w} vektor $n \times 1$, čija se vrednost nasumično izabere.

Dakle, za izračunavanje Andronov-Hopf bifurkacije mora se rešiti sistem jednačina

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{x}, \beta) &= 0 \\
\mathbf{J}\mathbf{p} + \omega\mathbf{q} &= 0 \\
\mathbf{J}\mathbf{q} - \omega\mathbf{p} &= 0 \\
\mathbf{w}^T \mathbf{p} &= 0 \\
\mathbf{w}^T \mathbf{q} &= 1
\end{aligned} \tag{5.78}$$

Njuten-Rafson shema za sistem (5.78) ima oblik

$$\begin{bmatrix}
\mathbf{J}^{[k]} & \mathbf{F}_\beta^{[k]} & 0 & 0 & 0 \\
\mathbf{f}_{\mathbf{x}\mathbf{x}}^{[k]} \mathbf{p}^{[k]} & \mathbf{f}_{\mathbf{x}\beta}^{[k]} \mathbf{p}^{[k]} & \mathbf{J}^{[k]} & \omega^{[k]} & \mathbf{q}^{[k]} \\
\mathbf{f}_{\mathbf{x}\mathbf{x}}^{[k]} \mathbf{q}^{[k]} & \mathbf{f}_{\mathbf{x}\beta}^{[k]} \mathbf{q}^{[k]} & \omega^{[k]} & \mathbf{J}^{[k]} & \mathbf{p}^{[k]} \\
0 & 0 & \mathbf{w}^T & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \mathbf{w}^T & 0
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix}
\Delta\mathbf{x} \\
\Delta\beta \\
\Delta\mathbf{p} \\
\Delta\mathbf{q} \\
\Delta\omega
\end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix}
-f^{[k]} \\
[-\mathbf{J}\mathbf{p} + \omega\mathbf{q}]^{[k]} \\
[-\mathbf{J}\mathbf{q} + \omega\mathbf{p}]^{[k]} \\
-\mathbf{w}^T \mathbf{p}^{[k]} \\
1 - \mathbf{w}^T \mathbf{q}^{[k]}
\end{bmatrix} \tag{5.79}$$

Iz (5.79) korigovane vrednosti se dobijaju preko formule

$$\begin{aligned}
\mathbf{x}^{[k+1]} &= \mathbf{x}^{[k]} + \Delta\mathbf{x} \\
\beta^{[k+1]} &= \beta^{[k]} + \Delta\beta \\
\mathbf{p}^{[k+1]} &= \mathbf{p}^{[k]} + \Delta\mathbf{p} \\
\mathbf{q}^{[k+1]} &= \mathbf{q}^{[k]} + \Delta\mathbf{q} \\
\omega^{[k+1]} &= \omega^{[k]} + \Delta\omega
\end{aligned} \tag{5.80}$$

5.10.3. Upotreba metoda sečica za izračunavanje bifurkacionih tačaka

Metodi za izračunavanje sedlastog čvora, tačke grananja i Andronov-Hopf bifurkacije su veoma efikasni ali se javlja nekoliko problema. Prvi problem predstavlja uvođenje novih promenljivih tako da se sistem za izračunavanje sedlastog čvora i tačke grananja sastoji od $2n+1$ jednačine, dok se u slučaju Andronov-Hopf bifurkacije sastoji od $2n+2$ jednačine, pa se samim tim sa povećanjem broja promenljivih povećava vreme izračunavanja. Drugi problem jeste što navedeni metodi zahtevaju izračunavanje matrice drugih parcijalnih izvoda odnosno Hesijana sistema, što može predstavljati problem pogotovo u slučaju višedimenzionalnih sistema. Da bi se izbegli navedeni problemi može se koristiti višedimenzionalni *metod sečica* za izračunavanje navedenih bifurkacionih tačaka.[22,28,64]

Višedimenzionalni metod sečica se zasniva na rekurentnoj formuli[22,28]

$$z^{[k+1]} = z^{[k]} - \frac{z^{[k]} - z^{[k-1]}}{f^{[k]} - f^{[k-1]}} f^{[k]} \quad (5.81)$$

gde je z definisano u (5.26). Ova formula se ponavlja sve dok ne bude zadovoljeno da je

$$\|f^{[k]}\| < \varepsilon \quad (5.82)$$

Iz rekurentne formule (5.81) vidi se da primena ovog metoda ne zahteva nikakva komplikovana izračunavanja u vidu Hesijana sistema, već je dovoljno znati vrednosti rešenja u tačkama između kojih se javlja detektovana bifurkacija. Ovaj metod je primenjivan za izračunavanje bifurkacionih tačaka u programu koji je napisan za potrebe ovog rada.

5.11. Konstrukcija periodičnih rešenja

Za oscilatorne reakcije, kao što im i samo ime kaže, karakteristična je oscilatorna dinamika, zbog čega je u nekim slučajevima neophodno ispitivati i kako promena pojedinih parametara sistema utiče na karakteristike oscilacija kao što su period i amplituda.

Ovakva analiza se može izvesti na više načina. Najjednostavniji način jeste izvođenje numeričke simulacije u dovoljno dugom vremenskom intervalu koji će obezbediti da se periodično rešenje ustali i zatim očita period, amplitude i stacionarne koncentracije. Međutim, ovo nije najefikasniji pristup kada je potrebno ispitati veliki broj tačaka.

Zbog toga se primenjuje drugi pristup, koji polazi od toga da se sistem običnih diferencijalnih jednačina (5.1) sa početnim uslovima, prevodi u problem rešavanja diferencijalnih jednačina sa dva granična uslova[40]

$$x(0)=x(T)=\eta \quad (5.83)$$

gde η predstavlja vrednosti koncentracija u početnom vremenu integracije koje u slučaju periodičnih rešenja u trenutku koje odgovara periodu T moraju biti iste. Dakle,

prilikom rešavanja ovog problema cilj je odrediti početne uslove η i minimalni period T . Budući da je T nepoznato, prilikom rešavanja ovog problema uvodi se novi parametar τ takav da važi

$$t = \tau T \quad (5.84)$$

Iz (5.84) se vidi da je vreme integracije jednako periodu kada je τ jednako 1. Zamenom (5.84) u (5.1) dobijamo sistem diferencijalnih jednačina sa dva granična uslova

$$\frac{dx}{d\tau} = Tf(x, k) \quad (5.85a)$$

$$x(1; \eta, T) = \eta \quad (5.85b)$$

gde $x(1; \eta, T)$ označava rešenje u tački koja odgovara periodu T kada je $\tau=1$.

Za rešavanje ovog problema može se koristiti više metoda [22,25,29,63,75,76] ali je za potrebe ovog rada korišćen "shooting method" [40] koji će biti i opisan u daljem tekstu. Osnovna ideja ovog metoda jeste da se rešava sistem (5.85a) za neke početne uslove (T_0, η_0) u intervalu od 0 do 1 i zatim ispita da li je zadovoljen uslov (5.85b), drugim rečima proveriti da li su koncentracije jednake u prvoj i poslednjoj tački integracije što je zadovoljeno u slučaju periodičnih rešenja. Ukoliko je razlika koncentracija u prvoj i poslednjoj tački integracije manja od neke zadate tolerancije određeni su period i koncentracije u suprotnom se koriguju njihove vrednosti i zatim ponavlja procedura sa novim vrednostima za T_0 i η_0 sve dok se ne odrede rešenja. Princip izvođenja ovog metoda je opisan u nastavku teksta.

Pretpostavimo da imamo neke početne uslove (T_0, η_0) , koji nisu dovoljno tačni, tako da moramo da nađemo prave vrednosti (T, η) . Dakle, moramo naći

$$\delta\eta = \eta - \eta_0 \quad (5.86a)$$

$$\delta T = T - T_0 \quad (5.86b)$$

takve da bude zadovoljena relacija

$$x(\delta_0 \mp T_0 \ \hat{\eta}_0) \mp \eta - (\hat{\eta}_0 + \hat{\eta}) = \quad (5.87)$$

Razvojem (5.87) u Tejlorov red i zadržavanjem samo linearnih članova dobija se

$$\left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) - \mathbf{I} \right) \boldsymbol{\eta} + \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial T}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) T - \mathbf{x}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) = 0 \quad (5.88)$$

gde je $\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}$ matrica $n \times n$, \mathbf{I} jedinična matrica $n \times n$ i $\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial T}$ vektor $n \times 1$. Iz (5.1) može se videti da je

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial T}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) = \mathbf{F}(\mathbf{x}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0); \mathbf{k}) = \mathbf{F}(\boldsymbol{\eta}_0; \mathbf{k}) \quad (5.89)$$

Sledeći korak jeste izračunavanje matrice $\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}$. Da bi se to izvelo diferenciramo

jednačinu (5.1) po $\boldsymbol{\eta}$ čime se dobija

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}} \right) = \mathbf{J}(\mathbf{x}, \mathbf{k}) \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}} \quad (5.90)$$

što predstavlja sistem običnih diferencijalnih jednačina sa početnim uslovima

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}(0) = \mathbf{I} \quad (5.91)$$

Budući da se najčešće ne može naći analitičko rešenje za \mathbf{x} , za izračunavanje se mora koristiti numerički pristup. Postupak se sastoji u izvođenju numeričke integracije (5.85a) za početne uslove

$$\mathbf{x}(0) = \boldsymbol{\eta}_0 \quad (5.92)$$

$$\mathbf{x}(0) = \boldsymbol{\eta}_0 + \delta \mathbf{e}_k \quad (5.93)$$

u intervalu od 0 do 1, gde $\delta \mathbf{e}_k$ označava da je promenjena početna vrednost k -te vrste prilikom integracije. Zatim se izračunava tražena matrica primenom formule

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}_k}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) = \frac{\mathbf{x}^k(\delta \mathbf{e}_k, \boldsymbol{\eta}_0) - \mathbf{x}^k(T_0, \boldsymbol{\eta}_0)}{\delta} \quad (5.94)$$

gde \mathbf{e}_k predstavlja k -tu kolonu jedinične matrice, dok je δ mali broj. Matrica $\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}$ se još naziva i **monodromna matrica**[77]. Svojevredne vrednosti monodromne matrice

predstavljaju Floketove multiplikatore koji su neophodni za određivanje stabilnosti periodičnih rešenja.[22,40,78]

Kada je izračunata matrica $\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}$, ostaje da se reši sistem jednačina (5.88).

Međutim tu se javlja problem budući da imamo n jednačina i $n+1$ promenljivu, zbog čega je neophodno dodati još jednu jednačinu oblika

$$g(\mathbf{x}=\boldsymbol{\eta}) = 0 \quad (5.95)$$

Prilikom izbora funkcija $g(\mathbf{x}=\boldsymbol{\eta}_0)$ može se iskoristiti nekoliko opcija[29,40]

- (1) Fiksiranje vrednosti jedne od komponenti početnog vektora $\boldsymbol{\eta}_0$.
- (2) Izjednačavanje k -te komponente, $f_k(\mathbf{x}, k)$, funkcije $f(\mathbf{x}, k)$ sa nulom, što obezbeđuje da početna i krajnja tačka integracije odgovaraju ekstremnim vrednostima
- (3) Upotreba uslova ortogonalnosti koja obezbeđuje da je $\mathbf{f}^T(\mathbf{x}, k) \delta \boldsymbol{\eta} = 0$
- (4) Integralni oblik uslova ortogonalnosti

Sledeći korak jeste primena Njutn-Rafson metoda na sistem jednačina

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(T, \boldsymbol{\eta}) - \boldsymbol{\eta} &= 0 \\ g(\mathbf{x}=\boldsymbol{\eta}_0) &= 0 \end{aligned} \quad (5.96)$$

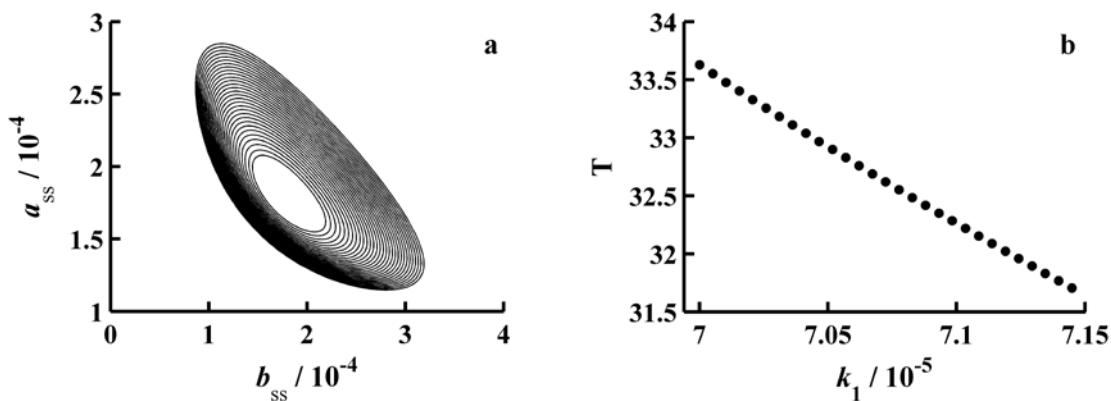
gde oblik jednačina koje je potrebno rešavati u Njutn-Rafson shemi zavisi od oblika funkcije $g(\mathbf{x}=\boldsymbol{\eta})$. Konkretno prilikom pisanja programa korišćen je uslov (2), ali ćemo ovde dati oblik jednačina i za uslov (3). U slučaju uslova (2) jednačine imaju oblik

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) - \mathbf{I} & \mathbf{f}(\boldsymbol{\eta}_0; k) \\ \frac{\partial f_k}{\partial \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_0; k) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \boldsymbol{\eta} \\ \Delta T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\eta}_0 - \mathbf{x}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.97)$$

dok u slučaju uslova (3) imaju oblik

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\eta}}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) - \mathbf{I} & \mathbf{f}(\boldsymbol{\eta}_0; k) \\ \mathbf{f}^T & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \boldsymbol{\eta} \\ \Delta T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\eta}_0 - \mathbf{x}(T_0, \boldsymbol{\eta}_0) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.98)$$

Korigovanje rešenja se izvodi sve dok se ne pronađu dovoljno precizna rešenja. Prilikom primene ovog metoda za izračunavanje periodičnih rešenja mnogo pažnje se mora posvetiti izboru početnih uslova, budući da za loše početne uslove ovaj metod ne može da konvergira.



Slika 9. Periodična rešenja autokatalatora konstruisana primenom shooting metoda . Na slici a) fazni dijagram koji pokazuje kako se menjaju periodična rešenja sa promenom vrednosti konstante brzine k_1 b) promena perioda sa sa promenom vrednosti konstante brzine k_1 . Vrednost konstante k_1 menjana je u opsegu $7.00 \times 10^{-2} \leq k_1 \leq 7.15 \times 10^{-5}$.

5.12. Bifurkaciona analiza ispitivanjem dinamičkih stanja

Bifurkaciona analiza matematičkih modela kompleksnih reakcionih sistema može se izvesti korišćenjem metoda numeričke kontinuirane, ali postoji i drugi pristup koji se bazira na analizi karakteristika dinamičkih stanja[45–47,79,80]. U eksperimentalnoj analizi kompleksnih reakcionih sistema, pogotovo oscilatornih reakcija, ovaj pristup je nezamenjiv, budući da je za primenu metoda numeričke kontinuirane neophodno poznavanje koncentracija svih vrsta koje ulaze u predloženi matematički model. Ovo u najvećem broju slučajeva nije moguće, jer se koncentracije nekih vrsta ne mogu eksperimentalno pratiti. Sa druge strane, za ispitivanje karakteristika dinamičkih stanja dovoljno je pratiti jednu vrstu.

Izvođenje bifurkacione analize na osnovu ispitivanja karakteristika dinamičkih stanja podrazumeva izvođenje niza numeričkih simulacija za različite vrednosti bifurkacionog parametra i beleženja karakteristika dobijenih dinamičkih stanja. Na

osnovu numeričkih simulacija detektuju se vrednosti bifurkacionog parametra u kojima dolazi do promena u dinamici koje su karakteristične za odgovarajuće tipove bifurkacija, kao što je na primer prelazak iz stacionarnog stanja u oscilacije. Karakteristike koje su od značaja u ovom pristupu bifurkacionoj analizi jesu period i amplituda oscilacija kao i postojanje histereziisa. Kada se detektuje odgovarajuća promena u dinamici sistema, sledeći korak je utvrđivanje kako se navedene karakteristike sistema menjaju sa malim promenama bifurkacionog parametra u okolini date bifurkacione tačke. Na osnovu dobijenih podataka konstruišu se grafici zavisnosti perioda i amplitude oscilacija u funkciji promene bifurkacionog parametra u odnosu na kritičnu vrednost u kojoj je došlo do promene dinamike sistema. Na osnovu dobijenih grafika utvrđuje se o kom tipu bifurkacija se radi. Primenom ovog metoda može se detektovati veći broj bifurkacija. Bifurkacije koje se mogu detektovati na ovaj način su date u tabeli 12 zajedno sa kriterijumima diskriminacije.

Iz tabele 12 se može videti da se bifurkacije mogu jednostavno detektovati korišćenjem ovog pristupa, što ne mora uvek biti slučaj kod korišćenja različitih numeričkih tehnika koje često podrazumevaju komplikovane račune.

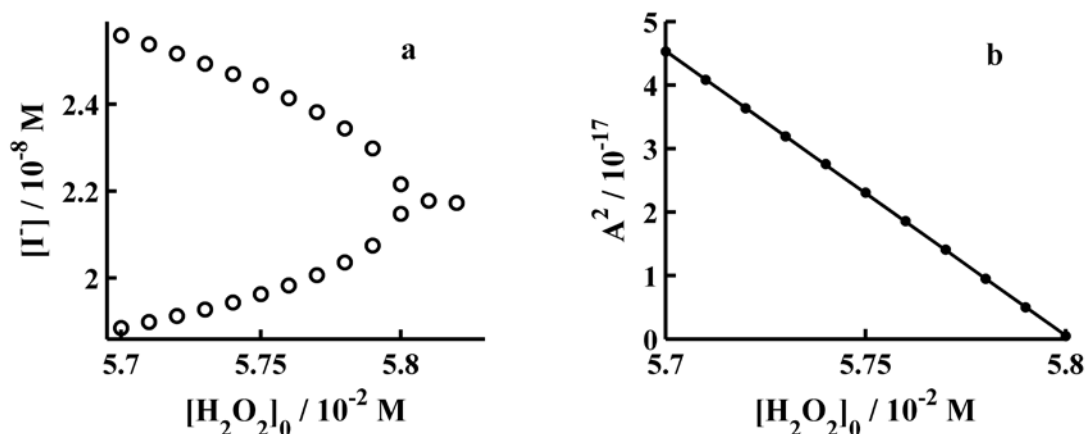
Tabela 12. Karakteristike različitih tipova bifurkacija [6,47,80]

Tip bifurkacije	Zavisnosti od bifurkacionog parametra		
	T	A	Histereziis
Superkritična Andronov-Hopf bifurkacija	$T \propto \alpha - \alpha_c $	$A^2 \propto \alpha - \alpha_c $	–
Subkritična Andronov-Hopf bifurkacija	$T \approx \text{const}$	$A \approx \text{const}$	+
Bifurkacija sedlasta petlja	$T \propto \ln \alpha - \alpha_c $	$A \approx \text{const}$	+
Bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom (SNIPER)	$T^2 \propto \alpha - \alpha_c ^{-1/2}$	$A \approx \text{const}$	+
Bifurkacija dvostruka petlja	$T \propto \alpha_c / \alpha - \alpha_c $	$A \approx \text{const}$	–

Jednostavnost ovog pristupa bifurkacionoj analizi dolazi do izražaja kada je potrebno odrediti da li se radi o superkritičnoj ili subkritičnoj Andronov-Hopf bifurkaciji. Da bi se utvrdilo da li se radi o superkritičnoj ili subkritičnoj bifurkaciji ispitivanjem karakteristika dinamičkih stanja, dovoljno je izvesti numeričke simulacije i utvrditi kako se amplituda menja sa promenom bifurkacionog parametra, što je prilično jednostavan postupak. Sa druge strane, primena metoda numeričke kontinuirane

utvrđivanje tipa Andronov-Hopf bifurkacije podrazumeva izračunavanje prvog Ljapunovljevog koeficijenta[22], za šta je neophodno izračunavanje svojstvenih vektora i matrice parcijalnih izvoda trećeg reda, što je poprilično zahtevan zadatak u slučaju višedimenzionalnih sistema.

Osnovni problem ove metode jeste taj što bifurkacije često imaju slično ponašanje u okolini bifurkacione tačke, pa je potrebno raditi detaljne analize kako bi se utvrdilo o kojoj bifurkaciji je reč. Pored navedenog, precizna i tačna identifikacija bifurkacija zahteva znatno angažovanje i znanje eksperimentatora, pri čemu nije automatizovana kao kontinuirana. Bitan nedostatak jeste taj da se dobijaju samo stabilna stanja i prelazi među njima, odnosno stabilna stanja i krugovi. Ipak, najveća prednost ove metode jeste što se može primeniti kako u eksperimentalnoj analizi tako i u teorijskom ispitivanju matematičkih modela, što nije slučaj sa metodama numeričke kontinuirane.



Slika 10. Primer određivanja superkritične Andronov-Hopf bifurkacije u modelu BL reakcije, gde je određivana promena amplitude vrste Γ . Kao bifurkacioni parameter je korišćena početna koncentracija H_2O_2 u opsegu $5.80 \times 10^{-2} M \leq [H_2O_2]_0 \leq 5.70 \times 10^{-2} M$.

Kao primer primene ove metode iskoristićemo model BL reakcije koji je dat u dodatku C. Prilikom analize uzeto je da je koncentracija H_2O_2 konstantna tokom vremena i jednaka početnoj vrednosti. Zbog toga su u izrazima za brzine reakcija definisanim relacijama (C.3h)-(C.3j) konstantne brzine pomnožene sa početnom koncentracijom H_2O_2 . Početna koncentracija H_2O_2 menjana je u opsegu od $5,80 \times 10^{-2} M$

do $5,70 \times 10^{-2}$ M sa korakom 1×10^{-4} i praćeno je kako se menja amplituda. Na osnovu grafika je utvrđeno da između kvadrata amplitude i vrednosti bifurkacionog parametra postoji linearna zavisnost, što govori da se radi o superkritičnoj Andronov-Hopf bifurkaciji. Zavisnost između kvadrata vrednosti amplituda i promene bifurkacionog parametra data je na slici 10.

5.13. Primena metoda numeričke kontinuiracije i ispitivanja dinamičkih stanja na model HPA sistema

Za potrebe izrade ovog rada urađena je bifurkaciona analiza na modelu (RB.1)-(RB.9) HPA sistema, definisanom u dodatku B pomoću metoda numeričke kontinuiracije i metode ispitivanja dinamičkih stanja.

5.13.1. Analiza polaznog modela HPA sistema (RB.1)-(RB.9)

Prvi korak u ispitivanju ovog modela jeste primena numeričke kontinuiracije na bazi kontinuiracije pseudo-dužine luka sa ciljem da se odredi oblast oscilatornosti za svaku konstantu brzine posebno, kako bi se utvrdio značaj svake od njih na oscilatornu dinamiku i pojavu Andronov-Hopf bifurkacije, čije je postojanje za modele oscilatornih reakcija od suštinske važnosti. Prilikom izvođenja numeričke kontinuiracije rešavane su jednačine stacionarnosti modela HPA sistema, koje se dobijaju izjednačavanjem jednačina (B4a–B4d) sa nulom. Na osnovu ove analize određene su vrednosti konstanti brzina pri kojima dolazi do pojave i nestanka oscilatorne dinamike. Vrednosti su date u tabeli 13. Vrednosti konstanti brzina koje nisu korišćene kao kontinuiracioni parametar su prilikom izvođenja kontinuiracije bile fiksirane na vrednostima koje su date u dodatku B.

Iz tabele 13 se može videti da za nastanak oscilatorne evolucije konstante brzina k_2 , k_5 , k_7 i k_8 nisu od presudne važnosti, budući da se mogu potpuno isključiti a da model i dalje simulira oscilatornu dinamiku. Konstante brzina bitne za oscilatornu dinamiku modela HPA sistema su k_1 , k_3 , k_4 , k_6 i k_9 , budući da svaka od navedenih konstanti brzina ima donju granicu do koje se može smanjiti vrednosti uz zadržavanje oscilatorne

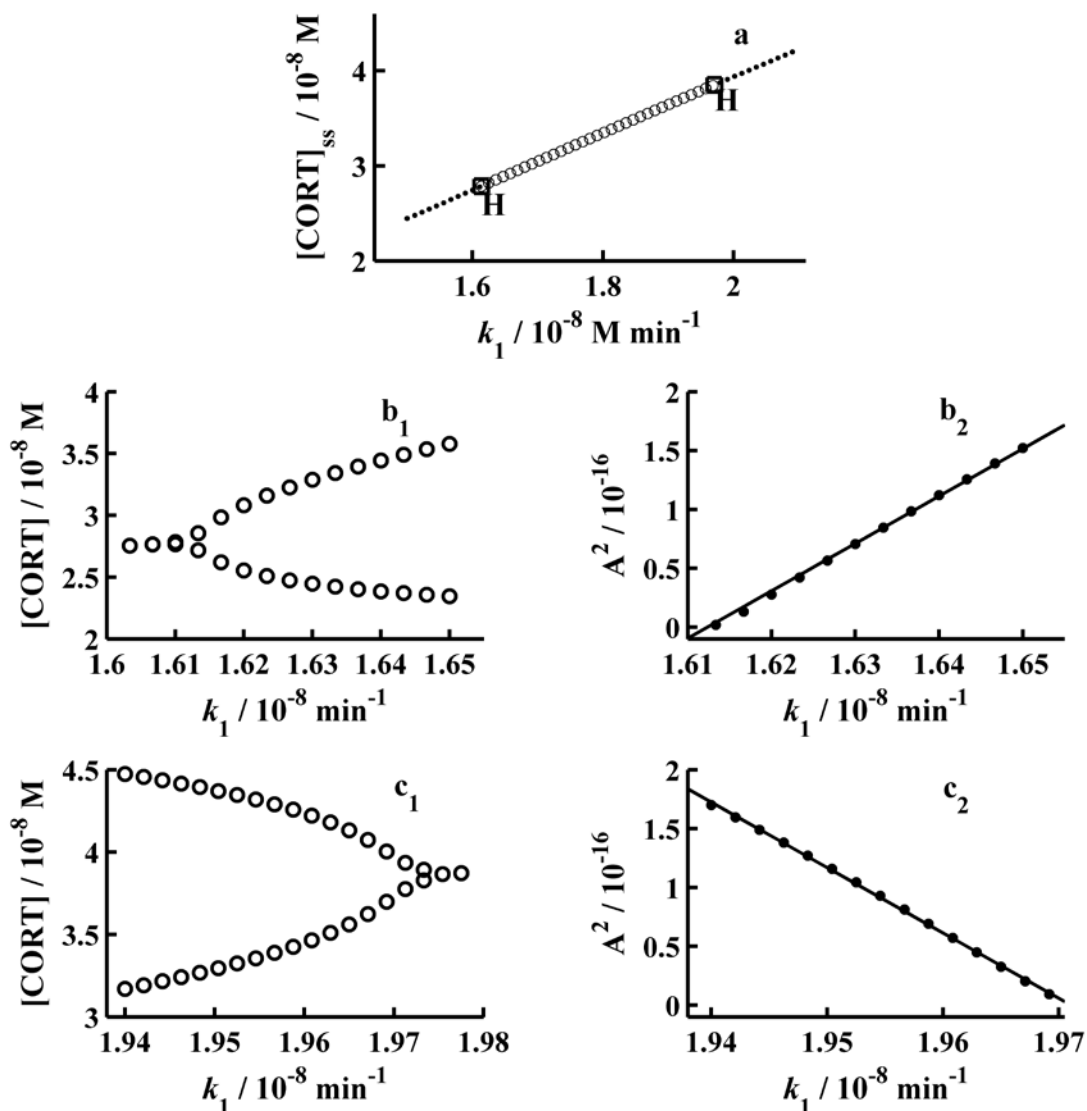
dinamike, i sve izuzev konstante brzine k_3 imaju i gornju granicu. Ovaj rezultat je veoma značajan, jer se u potpunosti slaže sa rezultatima koji su dobijeni primenom SNA, pomoću koje je dobijen minimalni model sposoban da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju (Tabela 3 u poglavlju 4.11.1) i koji sadrži samo reakcije (RB.1), (RB.3), (RB.4), (RB.6) i (RB.9) polaznog modela (RB.1)-(RB.9).

Tabela 13. Vrednosti konstanti brzina u modelu HPA za koje dolazi do pojave i nestanka oscilatorne dinamike

Konstanta brzine	Vrednost pri kojoj počinje oscilatorna dinamika	Vrednost pri kojoj nestaje oscilatorna dinamika
k_1	1.6136×10^{-8}	1.9703×10^{-8}
k_2	0	7.4645×10^{-10}
k_3	$1.00 \times 10^{-3*}$	∞
k_4	$3.88 \times 10^{-3*}$	3.8292×10^{-2}
k_5	0	4.8357×10^{-3}
k_6	9.7843×10^{13}	1.4263×10^{14}
k_7	0	∞
k_8	0	6.4285×10^{-2}
k_9	0.3994	0.5112

*kod ovih konstanti brzina algoritam je naišao na problem računanja tako da su vrednosti konstanti brzina određeni izvođenjem numeričkih simulacija

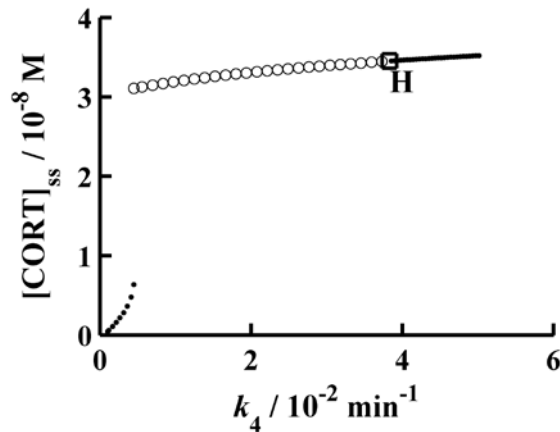
Variranjem vrednosti svake od konstanti brzina bitnih za oscilatornu dinamiku posebno su utvrđeni tipovi bifurkacija koji se javljaju u modelu HPA sistema. Utvrđeno je da se variranje vrednosti konstanti brzina k_1 , k_3 , k_6 i k_9 može dobiti samo superkritična Andronov-Hopf bifurkacija. Sledeći korak je bio odrediti tip Andronov-Hopf bifurkacije, za šta je korišćena analiza dinamičkih stanja. Ovom analizom potvrđeno je da se pri variranju navedenih konstanti javlja samo superkritična Andronov-Hopf bifurkacija. Na slici 11 dati su bifurkacioni dijagrami za konstantu k_1 dobijeni primenom numeričke kontinuirane i ponašanje amplituda u okolini Andronov-Hopf bifurkacije. Sa slike 11 se može videti da postoji linearna zavisnost između kvadrata amplitude i bifurkacionog parametra, što je jasna potvrda da je u pitanju superkritična Andronov-Hopf bifurkacija. Slična situacija se dešava kod svih gore navedenih konstanti brzina, zbog čega su ovde dati samo rezultati za k_1 .



Slika 11. Bifurkacioni dijagrami za model (RB.1)-(RB.9) sa konstantom brzine k_1 kao bifurkacionim parametrom. Na slici a) bifurkacioni dijagram dobijen korišćenjem numeričke kontinuirane. Oznaka H i kvadratić na slici a) označavaju tačku u kojoj je detektovana Andronov-Hopf bifurkacija b) na slikama b₁ i b₂ prikazane su promene amplitude i kvadrata amplitude sa promenom konstante brzine k_1 u intervalu $1,5733 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1} \leq k_4 \leq 1,6500 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$ c) na slikama c₁ i c₂ prikazane su promene amplitude i kvadrata amplitude sa promenom konstante brzine k_1 u intervalu $1,94 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1} \leq k_4 \leq 1,99 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$

Međutim, u slučaju konstante brzine k_4 situacija je malo složenija. Prvi korak u ispitivanju uticaja ove konstante jeste primena metoda numeričke kontinuirane. Kad se krene od vrednosti $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pa naviše u okolini tačke $k_4 = 3,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dolazi do naglog skoka u vrednosti stacionarnih koncentracija pri čemu sistem postaje nestabilan, što se može videti sa bifurkacionog dijagrama na slici 12. Nagli skok u vrednosti stacionarnih koncentracija ukazuje na postojanje sedlastog čvora. Ali u

okolini ove dolazi do pojave i oscilacija što sa druge strane ukazuje da dolazi do pojave i Andronov-Hopf bifurkacije. Istovremeno javljanje obe navedene bifurkacije govori da ovde dolazi do pojave neke složenije bifurkacije u kojoj se sudaraju sedlasti čvor i Andronov-Hopf bifurkacija. Daljim povećavanjem vrednosti k_4 sistem ostaje nestabilan sve do vrednosti $k_4 = 3,8292 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, u kojoj se gubi oscilatorna dinamika, usled prolaska kroz Andronov-Hopf bifurkaciju, što se može videti sa slike 12.



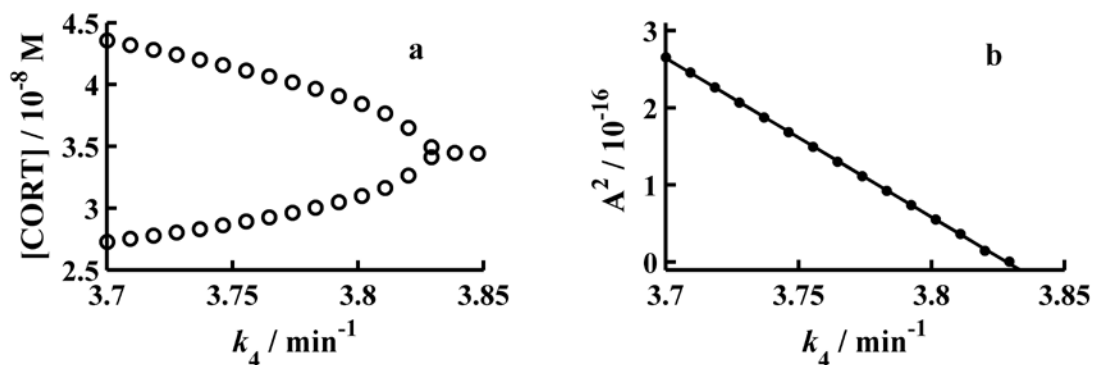
Slika 12. Bifurkacioni dijagram modela (RB.1)-(RB.9) dobijen korišćenjem numeričke kontinuirane sa variranjem vrednosti konstante brzine k_4 u intervalu $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} < k_4 < 5,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Slovo H i kvadratić označavaju tačku u kojoj je detektovana Andronov-Hopf bifurkacija.

Sledeći korak jeste ispitati koja se bifurkacija javlja u okolini tačke $k_4 = 3,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ kao i odrediti tip Andronov-Hopf bifurkacije koja se javlja u $k_4 = 3,8292 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

U cilju određivanja tipa Andronov-Hopf bifurkacije izvedena je analiza dinamičkih stanja u okolini $k_4 = 3,8292 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ i ispitano kako se menja amplituda sa promenom k_4 . Sa slike 13. može se videti da postoji linearna zavisnost između kvadrata amplitude i vrednosti k_4 , što potvrđuje da se radi o superkričnoj Andronov-Hopf bifurkaciji.

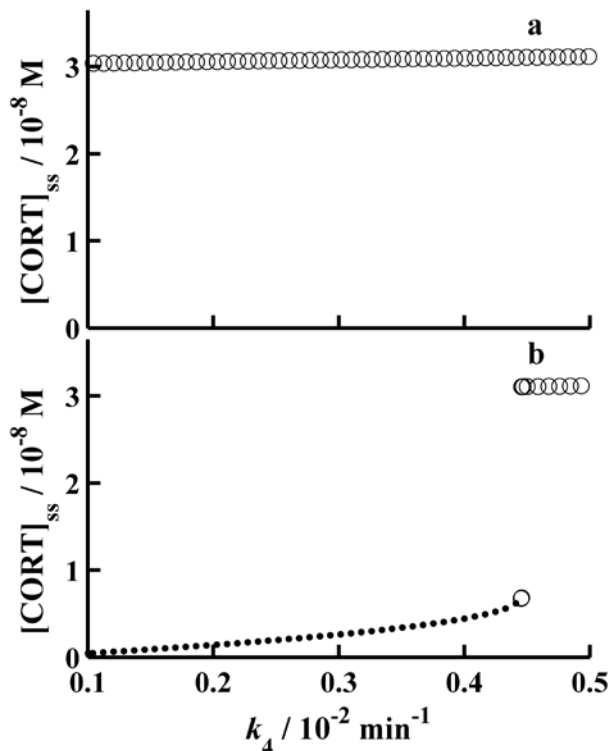
Utvrđivanje tipa bifurkacije koja se javlja u okolini tačke $k_4 = 3,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ izvedeno je iz nekoliko koraka. Prvi korak je ispitivanje da li postoji histerezis, zbog čega je opet izvedena numerička kontinuirana ali sada sa suprotnim smerom kontinuirane od vrednosti $5,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ do $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Ovog puta nije došlo do

nagle promene u vrednosti stacionarnih koncentracija u okolini tačke $k_4=3,88\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, kao što je to bilo u prethodnom slučaju što se može videti sa slike 14, pri čemu sistem ostaje nestabilan čak i za vrednosti k_4 u kojima je u prethodnom slučaju bio stabilan. Na osnovu navedenog zaključuje se da postoji histerezis.

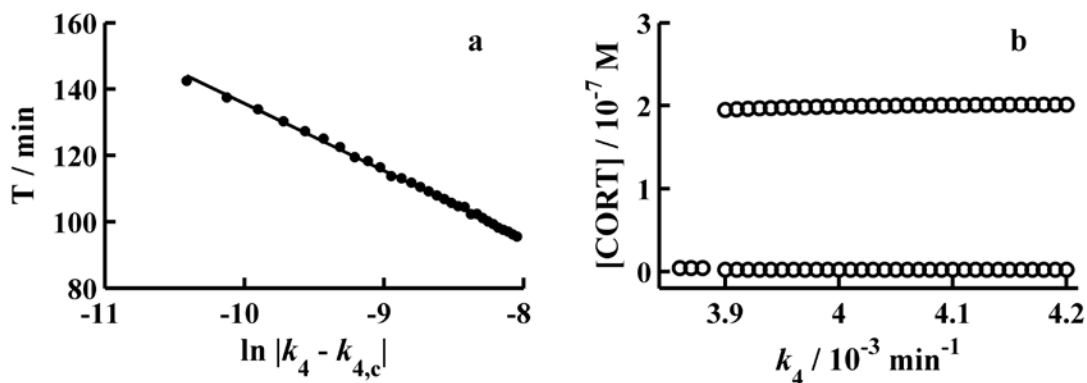


Slika 13. Određivanje superkritične Andronov-Hopf bifurkacije u modelu (RB.1)-(RB.9), ispitivanjem promena amplitude oscilacija vrste CORT sa kontrolnim parametrom. Kao bifurkacioni parameter varirana je vrednost konstante brzine k_4 u opsegu $3,70\times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \leq k_4 \leq 3,82\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Sledeći korak jeste primena analize dinamičkih stanja u cilju utvrđivanja o kojoj bifurkaciji je reč. Usled činjenice da postoji histerezis iz tabele 12 se može videti da su moguće sledeće bifurkacije: subkritična Andronov-Hopf bifurkacija, bifurkacija sedlaste petlje i bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom. Da bi se utvrdilo koja od navedenih bifurkacija se javlja ispitano je kako se amplitude i period menjaju sa promenom k_4 . Na osnovu ove analize utvrđeno je da su amplitude oscilacija približno konstantne dok je zavisnost između perioda oscilacija i $\ln|k_4-k_{4,c}|$ linearna, što se može videti sa slike 15. Sve ovo potvrđuje da se radi o bifurkaciji sedlaste petlje.



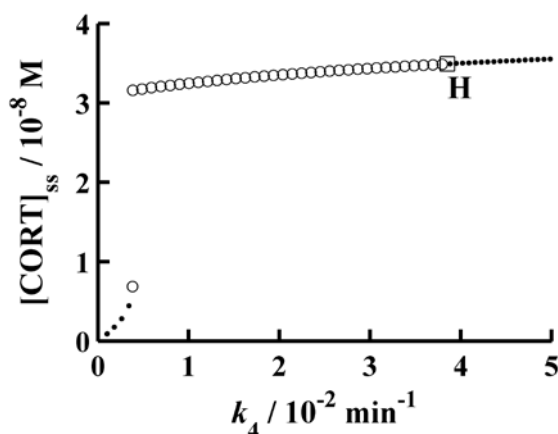
Slika 14. Pojava histerezisa u modelu (RB.1)-(RB.9) usled variranja vrednosti k_4 . Na slici a) vrednost k_4 je smanjivana od $5,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ do $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ b) vrednost k_4 je menjana od $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $5,00 \times 10^{-2}$. Na slici je dat samo deo bifurkacionog dijagrama u opsegu od $1,00 \times 10^{-3} - 5,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ radi jasnije slike o ponašanju sistema u okolini tačke $k_4 = 3,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Na slikama a) i b) tačkice predstavljaju stabilna dok kružići predstavljaju nestabilna stacionarna stanja.



Slika 15. Određivanje bifurkacije sedlaste petlje u modelu (RB.1)-(RB.9). Na slici a) linearna zavisnost između perioda oscilacija i $\ln|k_4 - k_{4,c}|$ b) zavisnost amplitude oscilacija od vrednosti k_4 . Konstanta brzine k_4 menjana je u opsegu $3,90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \leq k_4 \leq 4,20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa korakom $1,00 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, vrednost $k_{4,c} = 3,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

5.13.2. Analiza minimalnog modela koji može da simulira sedlasti čvor dobijenog redukcijom polaznog modela HPA sistema (RB.1)-(RB.9)

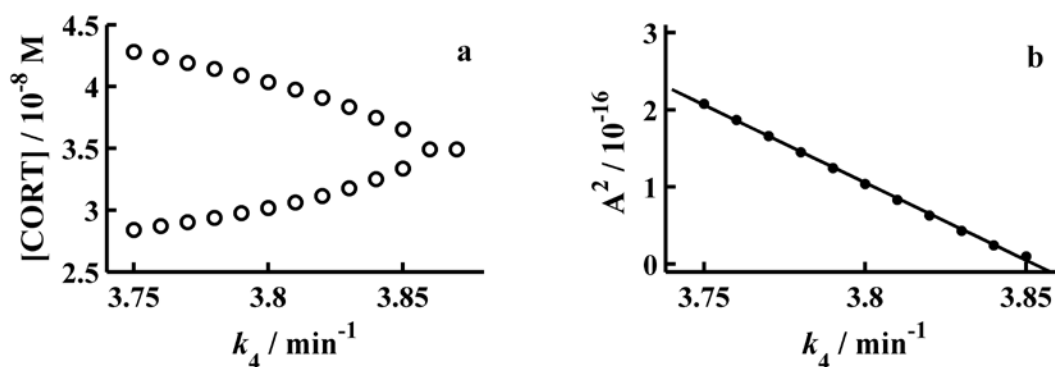
Kako su na osnovu bifurkacione analize potvrđeni rezultati dobijeni primenom SNA koji se tiču minimalnog modela sposobnog da simulira Andronov-Hopf bifurkaciju (tabela 3 u poglavlju 4.11.1), sledeći logičan korak jeste potvrditi validnost rezultata SNA koji se tiču minimalnog modela sposobnog da simulira sedlasti čvor (tabela 6 u poglavlju 4.11.2). U tu svrhu ponovo je ispitan uticaj konstante k_4 , ali sada na modelu datom u tabeli 6 u poglavlju 4.11.2.



Slika 16. Bifurkacioni dijagram za minimalni model sposoban da simulira sedlasti čvor (tabela 6 u poglavlju 4.11.2) dobijen redukcijom polaznog modela (RB.1)-(RB.9). Bifurkacioni dijagram je dobijen primenom numeričke kontinuirane sa variranjem konstante brzine k_4 u opsegu $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} < k_4 < 5,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

I u ovom slučaju izvedena je numerička kontinuirana gde je k_4 menjana u opsegu od $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $5,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Iz dobijenog bifurkacionog dijagrama slika 16 može se videti da je situacija identična kao i u slučaju polaznog modela (RB.1)-(RB.9).

Opet dolazi do naglog skoka vrednosti stacionarnih koncentracija ali sada u tački $k_4 = 3,775 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ koja je malo pomerena u odnosu na polazni model. Daljim povećanjem vrednosti k_4 sistem prolazi kroz Andronov-Hopf bifurkaciju. Primenom analize dinamičkih stanja utvrđeno je da je opet reč o superkritičnoj Andronov-Hopf bifurkacija (slika 17).

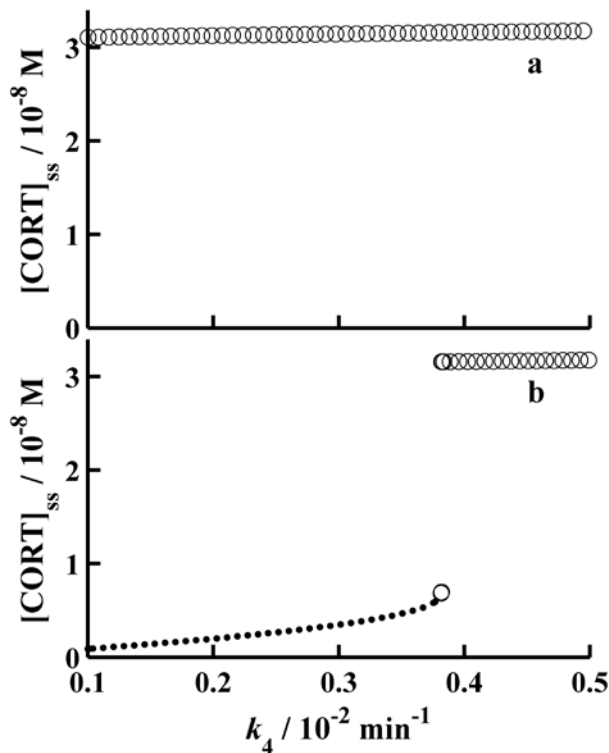


Slika 17. Određivanje superkritične Andronov-Hopf bifurkacije u minimalnom modelu sposobnom da simulira sedlasti čvor dobijenog redukcijom modela (RB.1)-(RB.9), ispitivanjem promena amplitude oscilacija vrste CORT sa kontrolnim parametrom. Kao bifurkacioni parameter varirana je vrednost konstante brzine k_4 u opsegu $3,70 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \leq k_4 \leq 3,82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

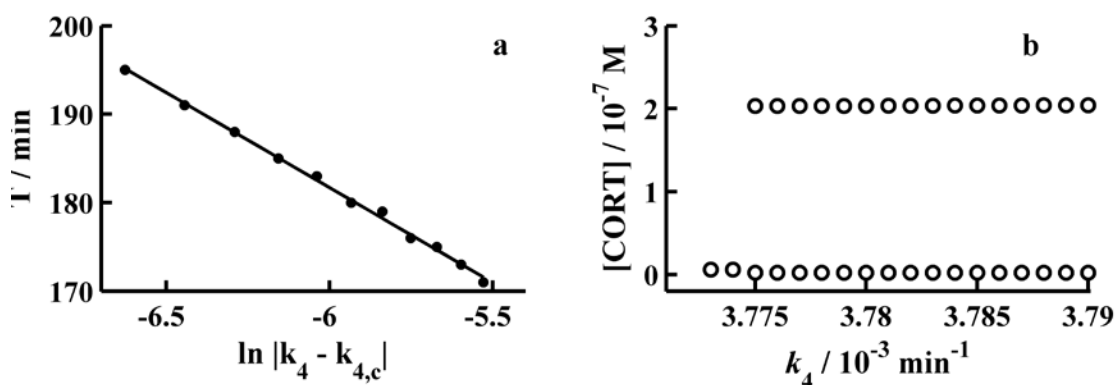
Da bi se utvrdilo da li se i ovde javlja bifurkacija sedlaste petlje ponovljen je postupak izveden prilikom analize polaznog modela. Prvo je urađena numerička kontinuirana od vrednosti $k_4 = 5,00 \times 10^{-2}$ do $k_4 = 1,00 \times 10^{-3}$ pri čemu je situacija identična kao i u slučaju analize polaznog modela (slika 18). Na ovaj način je potvrđeno postojanje histerezisa.

Kako je potvrđeno postojanje histerezisa, sledeći korak je ispitati kako se menjaju amplitude i period sa promenom k_4 . Opet je nađeno da su amplitude približno konstantne i da postoji linearna zavisnost između perioda oscilacija i $\ln|k_4 - k_{4,c}|$, što se može videti sa slike 19.

Na ovaj način su potvrđeni rezultati dobijeni primenom SNA, pri čemu je utvrđeno da se sedlasti čvor u okviru ovog modela ne javlja sam već zajedno sa Andronov-Hopf bifurkacijom, što za posledicu ima nastanak globalne bifurkacije sa sedlastom petljom.



Slika 18. Pojava histerezisa u minimalnom modelu sposobnom da simulira sedlasti čvor dobijenom redukcijom modela (RB.1)-(RB.9). Na slici a) vrednost k_4 je smanjivana od $5,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ do $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ b) vrednost k_4 je povećavana od $1,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do $5,00 \times 10^{-2}$. Na slici je dat samo deo bifurkacionog dijagrama u opsegu od $1,00 \times 10^{-3}$ - $5,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ radi jasnije slike o ponašanju sistema u okolini tačke $k_4 = 3,775 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Na slikama a) i b) tačkice predstavljaju stabilna dok kružići predstavljaju nestabilna stacionarna stanja.



Slika 19. Određivanje bifurkacije sedlaste petlje u minimalnom modelu koji može da simulira sedlasti čvor dobijenom redukcijom modela (RB.1)-(RB.9). Konstanta brzine k_4 menjana je u opsegu $3,780 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \leq k_4 \leq 3,790 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sa korakom $1,00 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Na slici $\ln|k_4 - k_{4,c}|$, gde je $k_{4,c} = 3,775 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

6. Zaključak

U okviru ovog rada detaljno su obrađeni različiti pristupi u analizi stabilnosti neravnotežnih stacionarnih stanja složenih reakcionih sistema. Oni su primenjeni na autokatalatoru, modelima oscilatornih reakcija BZ i BL kao i na modelu HPA sistema sa ciljem da se obrade različiti problemi koji se sreću prilikom izvođenja analize stabilnosti i tako dobiju korisne informacije o dinamičkim stanjima pomenutih sistema.

U okviru glave **3** obrađen je klasičan pristup analizi stabilnosti koji se zasniva na određivanju analitičkih izraza za svojstvene vrednosti nalaženjem nula karakterističnog polinoma. Detaljnom analizom modela autokatalatora pokazano je da je primena ovog pristupa ograničena na one reakcione sisteme koji imaju najviše dve intermedijerne vrste. Pokazano je da čak i u slučaju autokatalatora, relativno jednostavnog modela oscilatorne reakcije koji sadrži dve intermedijerne vrste i četiri reakcije, izrazi za svojstvene vrednosti predstavljaju komplikovane funkcije konstanti brzina.

U okviru glave **4** data je metoda koja se zove analiza stehiometrijskih mreža (SNA), podvučeni problemi koji se javljaju pri primeni ove metode u ispitivanju stabilnosti neravnotežnih stacionarnih stanja modela složenih reakcionih sistema i predložena rešenja za njihovo prevezilaženje. U tom cilju, napisani su programi u MATLAB programskom paketu, koji omogućavaju brzo izračunavanje matrice ekstremnih struja **E** primenom algoritama opisanih u poglavljima **4.4.1** i **4.4.2**, kao i efikasno određivanje negativnih dijagonalnih minora matrice brzine struja **V(j)**. Pored navedenog, detaljno je objašnjeno kako izabrati intermedijerne vrste bitne za izvođenje analize stabilnosti, pojednostaviti dobijene uslove nestabilnosti i ono što je najbitnije dat je odgovor na pitanje koji je od dva tipa parametara, brzina reakcija v_{ss} i brzina struja **j**, bitniji za analizu stabilnosti. Pokazano je da efikasna primena SNA u analizi stabilnosti zahteva korišćenje oba tipa parametara budući da korišćenje brzina struja **j** omogućava tačno i precizno određivanje negativnih dijagonalnih minora ali dobijeni rezultati se ne mogu uporediti sa eksperimentom. Sa druge strane, analiza zasnovana samo na brzinama reakcija v_{ss} omogućava poređenje rezultata sa eksperimentima, ali postojanje lažno negativnih minora uvodi teškoće u određivanju vrsta i reakcija bitnih za nastanak

nestabilnosti i bifurkacija. Sve to je primenjeno na modelima HPA sistema i BL reakcije pri čemu je pokazano kako se jednostavno i efikasno mogu odrediti funkcionalni delovi modela odgovorni za nastanak bifurkacija sedlasti-čvor i Andronov-Hopf .

U okviru glave 5 obrađeni su problemi vezani za bifurkacionu analizu kompleksnih reakcionih sistema primenom tehnika numeričke kontinuirane i analize dinamičkih stanja. Detaljno su obrađene tehnike numeričke kontinuirane, problemi vezani za rešavanje sistema nelinearnih jednačina, određivanja početnih uslova kao i detekcije bifurkacija i konstrukcija periodičnih rešenja. Za potrebe ovog rada napisani su programi koji izvedu numeričku kontinuiranu na principu kontinuirane pseudo-dužine luka, a koji mogu da detektuju lokalne bifurkacije stacionarnih stanja: Andronov-Hopf, sedlasti čvor i tačku grananja. Takođe je napisan i program za dobijanje periodičnih rešenja. Navedene metode su primenjene na model HPA sistema u cilju potvrđivanja rezultata dobijenih primenom SNA. Na ovaj način je pokazano kako se kombinovanjem različitih tehnika na jednostavan i efikasan način mogu analizirati složeni modeli.

Među navedenim rezultatima kao posebno bitan ističe se rezultat vezan za značaj brzina reakcija i brzina struja u analizi stabilnosti koji značajno unapređuje efikasnost SNA analize, a do sada u literaturi ovaj problem nije obrađivan. Programi napisani za potrebe ove teze značajno su unapredili i ubrzali izvođenje SNA analize, kao i metod koji omogućava određivanje vrednosti konstanti brzina reakcija za koje sistem osciluje u unapred zadatom koncentracionom opsegu intermedijernih vrsta. Iako je kombinatorni pristup i ranije korišćen, sada je pokazano kako se on može efikasno iskoristiti za detektovanje funkcionalnih delova ispitivanih modela koji su odgovorni za nastanak odgovorajućih tipova bifurkacija. Takođe, mora se istaći da je u okviru ove teze prvi put pokazano kako se metode numeričke kontinuirane i analiza dinamičkih stanja zajedno mogu primeniti sa ciljem izvođenja bifurkacione analize i kako se dobijeni rezultati mogu povezati sa rezultatima dobijenim izvođenjem SNA analize.

Literatura

- [1] D. Bakes, L. Schreiberová, I. Schreiber, M.J.B. Hauser, Mixed-mode oscillations in a homogeneous pH-oscillatory chemical reaction system, *Chaos*. 18 (2008) 015102.
- [2] I.R. Epstein, K. Showalter, *Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos*, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13132–13147.
- [3] C.G. Steinmetz, T. Geest, R. Larter, Universality in the peroxidase-oxidase reaction: period doublings, chaos, period three, and unstable limit cycles, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5649–5653.
- [4] R.A. Schmitz, K.R. Graziani, J.L. Hudson, Experimental evidence of chaotic states in the Belousov–Zhabotinskii reaction, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3040–3044.
- [5] Lj. Kolar-Anić, Z. Čupić, V. Vukojević, S. Anić, *Dinamika nelinearnih procesa*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2011.
- [6] P. Gray, S.K. Scott, *Chemical oscillations and instabilities*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [7] Lj. Kolar-Anić, S. Anić, V. Vukojević, Neravnotežni sistemi i samoorganizacija -nelinearni fizički, fizičko-hemijski i biološki sistemi, *Nauka Teh. Bezb.* 13 (2003) 11–25.
- [8] W.C. Bray, A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 1262–1267.
- [9] W.C. Bray, H.A. Liebhafsky, Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. I. Introduction, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 38–44.
- [10] W.C. Bray, A.L. Caulkins, Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. II. The preparation of iodic acid. Preliminary rate measurements, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 44–48.
- [11] H.A. Liebhafsky, Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. III. The reduction of iodate ion by hydrogen peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 896–911.
- [12] B.P. Belousov, *Sb. Ref. Radiat. Med.* (collections of abstracts on radiation medicine), in: Medgiz, Moscow, 1958: pp. 145–147.
- [13] A. Zhabotinsky, Periodical oxidation of malonic acid in solution (a study of the Belousov reaction kinetics), *Biofizika*. 9 (1964) 306–311.
- [14] T.S. Briggs, W.C. Rauscher, An oscillating iodine clock, *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 496.
- [15] M. Orban, Oscillations and bistability in the copper(II)-catalyzed reaction between hydrogen peroxide and potassium thiocyanate, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6893–6898.
- [16] L. Strayer, *Biochemistry*, W.H. Freeman, New York, 1996.
- [17] A.L. Lehninger, D.L. Nelson, M.M. Cox, *Principles of biochemistry*, Worth Publishers, New York, 2000.
- [18] P. Felig, L.A. Frohman, *Endocrinology & metabolism*, McGraw-Hill, Health Professions Division, New York, 2001.
- [19] B.L. Clarke, Stability of complex reaction networks, in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), *Adv. Chem. Phys.*, John Wiley & Sons, Inc., 1980: pp. 1–215.

- [20] I.R. Epstein, J.A. Pojman, An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos: oscillations, waves, patterns, and chaos, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [21] J. Ross, I. Schreiber, M.O. Vlad, Determination of complex reaction mechanisms: Analysis of chemical, biological, and genetic networks, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [22] I.A. Kuznetsov, Elements of applied bifurcation theory, Springer, 2004.
- [23] W.J.F. Govaerts, Numerical methods for bifurcations of dynamical equilibria, SIAM, 2000.
- [24] J.-Q. Sun, A.C.J. Luo, Bifurcation and chaos in complex systems, Elsevier, 2006.
- [25] R. Seydel, Practical bifurcation and stability analysis, Springer, 2010.
- [26] B.L. Clarke, Stoichiometric network analysis, Cell Biophys. 12 (1988) 237–253.
- [27] E.L. Allgower, K. Georg, Introduction to numerical continuation methods, SIAM, 2003.
- [28] E. Doedel, H.B. Keller, J.P. Kernevez, Numerical analysis and control of bifurcation problems (I): Bifurcation in finite dimensions, Int. J. Bifurc. Chaos. 1 (1991) 493–520.
- [29] E. Doedel, H.B. Keller, J.P. Kernevez, Numerical analysis and control of bifurcation problems (II): Bifurcation in infinite dimensions, Int. J. Bifurc. Chaos. 1 (1991) 745–772.
- [30] J.P. Abbott, Numerical continuation methods for nonlinear equations and bifurcation problems, Bull. Aust. Math. Soc. 17 (1977) 307–308.
- [31] B. Krauskopf, H.M. Osinga, Numerical continuation methods for dynamical systems - path following and boundary value problems, Springer, 2007.
- [32] J. Maselko, Determination of bifurcation in chemical systems. An experimental method, Chem. Phys. 67 (1982) 17–26.
- [33] S.H. Strogatz, Nonlinear dynamics and chaos: With applications to physics, biology, chemistry and engineering, Perseus Books, Reading, 1994.
- [34] G. Schmitz, Lj.Z. Kolar-Anić, S.R. Anić, Z.D. Čupić, Stoichiometric network analysis and associated dimensionless kinetic equations. application to a model of the Bray–Liebhafsky Reaction, J. Phys. Chem. A. 112 (2008) 13452–13457.
- [35] Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, G. Schmitz, S. Anić, Improvement of the stoichiometric network analysis for determination of instability conditions of complex nonlinear reaction systems, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 3718–3728.
- [36] S.M. Blagojević, S. Anić, Z. Čupić, N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, Malonic acid concentration as a control parameter in the kinetic analysis of the Belousov-Zhabotinsky reaction under batch conditions, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6658–6664.
- [37] S. Jelić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, Mathematical modeling of the hypothalamic–pituitary–adrenal system activity, Math. Biosci. 197 (2005) 173–187.
- [38] S. Jelić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, Predictive modeling of the hypothalamic-pituitary-adrenal (HPA) function. Dynamic systems theory approach by stoichiometric network analysis and quenching small amplitude oscillations, Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 10 (2009) 1451–1472.
- [39] V.M. Marković, Ž. Čupić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, Predictive modeling of the hypothalamic-pituitary-adrenal (HPA) axis response to acute and chronic stress, Endocr. J. 58 (2011) 889–904.

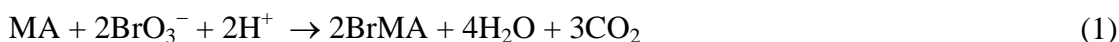
- [40] A.H. Nayfeh, B. Balachandran, Applied nonlinear dynamics: analytical, computational, and experimental methods, Wiley, New York, 1995.
- [41] M. Domijan, M. Kirkilionis, Bistability and oscillations in chemical reaction networks, *J. Math. Biol.* 59 (2008) 467–501.
- [42] O. Hadač, I. Schreiber, Stoichiometric network analysis of the photochemical processes in the mesopause region, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 1314–1322.
- [43] I. Schreiber, J. Ross, Mechanisms of oscillatory reactions deduced from bifurcation diagrams, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 9846–9859.
- [44] R. Seydel, V. Hlavacek, Role of continuation in engineering analysis, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 1281–1295.
- [45] Z. Noszticzius, P. Stirling, M. Wittmann, Measurement of bromine removal rate in the oscillatory BZ reaction of oxalic acid. Transition from limit cycle oscillations to excitability via saddle-node infinite period bifurcation, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4914–4921.
- [46] V. Gaspar, P. Galambosi, Bifurcation diagram of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii system of oxalic acid in a continuous flow stirred tank reactor. Further possible evidence of saddle node infinite period bifurcation behavior of the system, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2222–2226.
- [47] K. Bar-Eli, M. Broens, Period lengthening near the end of oscillations in chemical systems, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7170–7177.
- [48] R. Heinrich, S. Schuster, The regulation of cellular systems, Chapman & Hall, New York, 1996.
- [49] Ž. Čupić, D. Lončarević, A. Ivanović, P. Banković, S. Petrović, Experimentally observable transitions between dynamical states in complex reaction systems, *Comput. Chem. Eng.* 32 (2008) 1293–1304.
- [50] B.L. Clarke, W. Jiang, Method for deriving Hopf and saddle-node bifurcation hypersurfaces and application to a model of the Belousov–Zhabotinskii system, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4464–4478.
- [51] J.Z. Hearon, The kinetics of linear systems with special reference to periodic reactions, *Bull. Math. Biophys.* 15 (1953) 121–141.
- [52] B. Schuman, J. Tóth, No limit cycle in two species second order kinetics, *Bull. Sci. Mathématiques.* 127 (2003) 222–230.
- [53] P. Gray, S.K. Scott, A new model for oscillatory behaviour in closed systems: The Autocatalator, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 90 (1986) 985–996.
- [54] P.E. Lehner, E. Noma, A new solution to the problem of finding all numerical solutions to ordered metric structures, *Psychometrika.* 45 (1980) 135–137.
- [55] W. Liu, Criterion of Hopf Bifurcations without Using Eigenvalues, *J. Math. Anal. Appl.* 182 (1994) 250–256.
- [56] B.L. Clarke, Stoichiometric network analysis of the oxalate–persulfate–silver oscillator, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2459–2472.
- [57] Ž. Čupić, V.M. Marković, A. Ivanović, Lj. Kolar-Anić, Modeling of the complex nonlinear processes: Determination of the instability region by the stoichiometric network analysis, in: C.R. Brennan (Ed.), *Mathematical Modeling*, Nova Science Publishers Inc., 2011, n.d.: pp. 111–178.
- [58] S. Maćešić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, Model of the nonlinear reaction system with autocatalysis and autoinhibition: Stability of dynamic states, *Hem. Ind.* 66 (2012) 637–646.

- [59] V.M. Marković, Ž. Čupić, S. Maćešić, A. Stanojević, V. Vukojević, Lj.Z. Kolar-Anić, Modelling cholesterol effects on the dynamics of the hypothalamic-pituitary-adrenal (HPA) axis, *Math. Med. Biol.* (u štampi).
- [60] S. Maćešić, Ž. Čupić, S. Blagojević, N. Pejić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Current rates and reaction rates in the Stoichiometric Network Analysis (SNA), *Cent. Eur. J. Chem.* (u štampi).
- [61] S. Maćešić, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Autocatalator as the source of instability in the complex nonlinear neuroendocrine model, *Int. J. Non-Linear Mech.* (u štampi).
- [62] G. Lindfield, J. Penny, *Numerical methods using MATLAB*, 3 edition, Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, 1999.
- [63] L.F. Shampine, I. Gladwell, T. Thompson, *Solving ODEs with MATLAB*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2003.
- [64] K.J. Beers, *Numerical methods for chemical engineering applications in Matlab*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2007.
- [65] S.K. Rahimian, F. Jalali, J.D. Seader, R.E. White, A new homotopy for seeking all real roots of a nonlinear equation, *Comput. Chem. Eng.* 35 (2011) 403–411.
- [66] G. Moore, A. Spence, The calculation of turning points of nonlinear equations, *SIAM J. Numer. Anal.* 17 (1980) 567–576.
- [67] A. Griewank, G. Reddien, The calculation of hopf points by a direct method, *IMA J. Numer. Anal.* 3 (1983) 295–303.
- [68] A. Griewank, G. Reddien, Characterization and computation of generalized turning points, *SIAM J. Numer. Anal.* 21 (1984) 176–185.
- [69] G. Pönisch, Computing simple bifurcation points using a minimally extended system of nonlinear equations, *Computing.* 35 (1985) 277–294.
- [70] M. Holodniok, M. Kubiček, DERP—an algorithm for the continuation of periodic solutions in ordinary differential equations, *J. Comput. Phys.* 55 (1984) 254–267.
- [71] D. Roose, An algorithm for the computation of Hopf bifurcation points in comparison with other methods, *J. Comput. Appl. Math.* 12–13 (1985) 517–529.
- [72] R. Seydel, Numerical computation of branch points in ordinary differential equations, *Numer. Math.* 32 (1979) 51–68.
- [73] R. Seydel, Numerical computation of periodic orbits that bifurcate from stationary solutions of ordinary differential equations, *Appl. Math. Comput.* 9 (1981) 257–271.
- [74] J. Guckenheimer, P. Worfolk, Instant chaos, *Nonlinearity.* 5 (1992) 1211.
- [75] E.J. Doedel, W. Govaerts, Y.A. Kuznetsov, Computation of periodic solution bifurcations in ODEs using bordered systems, *SIAM J. Numer. Anal.* 41 (2002) 401–435.
- [76] K. Engelborghs, T. Luzyanina, K. Hout, D. Roose, Collocation methods for the computation of periodic solutions of delay differential equations, *SIAM J. Sci. Comput.* 22 (2001) 1593–1609.
- [77] X. Wang, J.K. Hale, On monodromy matrix computation, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 190 (2001) 2263–2275.
- [78] C.A. Klausmeier, Floquet theory: a useful tool for understanding nonequilibrium dynamics, *Theor. Ecol.* 1 (2008) 153–161.

- [79] K. Bar-Eli, R.M. Noyes, Relevance of a two-variable Oregonator to stable and unstable steady states and limit cycles, to thresholds of excitability, and to Hopf vs SNIPER bifurcations, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1927–1937.
- [80] P. Gaspard, Measurement of the instability rate of a far-from-equilibrium steady state at an infinite period bifurcation, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1–3.

Dodatak A: Belousov-Zhabotinsky reakcija

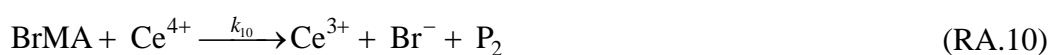
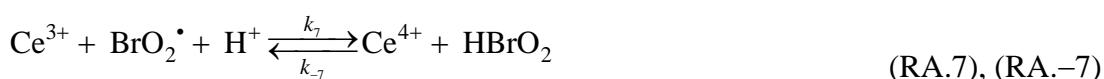
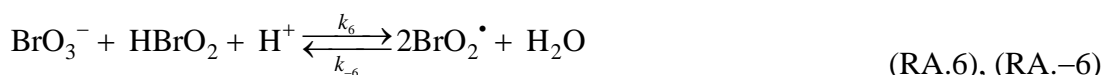
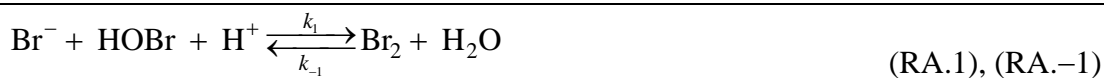
Belousov-Zhabotinsky (BZ)[12] reakcija predstavlja proces razlaganja organske kiseline (najčešće malonske) u prisustvu bromata i metalnog katalizatora (najčešće cerijum). Iako se malonska kiselina može totalno razložiti na vodu i ugljen dioksid, u literaturi se ovaj proces najčešće opisuje reakcijom:



gde MA predstavlja malonsku kiselinu ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$), dok BrMA predstavlja brommalonsku kiselinu ($\text{BrCH}(\text{COOH})_2$) i predstavlja produkt reakcije.

U ovoj reakciji su dobijeni različiti oblici dinamike kao što su proste oscilacije, oscilacije mešanih modova i haos i svi oni imaju važnu ulogu u modeliranju BZ reakcije.

Tabela A.1 BG model BZ reakcije[36]



*U modelu oznake MA i BrMa predstavljaju redom skraćenice za malonsku $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ i brom malonsku $\text{CHBr}(\text{COOH})$ kiselinu.

Do sada je objavljen veliki broj modela BZ reakcije koju su sa manjim ili većim uspehom opisivali eksperimentalno dobijene rezultate. Za potrebe ove disertacije korišćen je BG model[36]. Ovaj model simulira dinamiku BZ reakcije u uslovima zatvorenog reaktora i sadrži dvanaest reakcija od kojih su četiri povratne, tako da je ukupan broj reakcija šesnaest.

U ovom modelu reaguje šesnaest vrsta: BrHOBr , Br_2 , HBrO_2 , Br_2O , BrO_3^- , BrO_2 , Ce^{3+} , Ce^{4+} , MA, BrMA, H^+ , H_2O , P_1 , P_2 i $\text{Br}_2(\text{g})$. Međutim, koncentracije vrsta H^+ i H_2O su znatno veće od koncentracija ostalih vrsta zbog čega se mogu smatrati konstantnim i njihove koncentracije su unete u izraze za konstante brzina u reakcijama u kojima učestvuju. Matrice \mathbf{S}_{tot} i \mathbf{K}_{tot} za ovaj model su:

$$\mathbf{S}_{\text{tot}} = \begin{matrix} & R_1 & R_{-1} & R_2 & R_3 & R_{-3} & R_4 & R_5 & R_6 & R_{-6} & R_7 & R_{-7} & R_8 & R_9 & R_{10} & R_{11} & R_{12} \\ \left[\begin{array}{cccccccccccccccc} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 2 & -2 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & -2 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{Br}^- \\ \text{HOBr} \\ \text{Br}_2 \\ \text{HBrO}_2 \\ \text{Br}_2\text{O} \\ \text{BrO}_3^- \\ \text{BrO}_2^\bullet \\ \text{Ce}^{3+} \\ \text{Ce}^{4+} \\ \text{MA} \\ \text{BrMA} \\ \text{P}_1 \\ \text{P}_2 \\ \text{Br}_2(\text{g}) \end{array} \end{matrix} \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{K}_{\text{tot}} = \begin{matrix} & R_1 & R_{-1} & R_2 & R_3 & R_{-3} & R_4 & R_5 & R_6 & R_{-6} & R_7 & R_{-7} & R_8 & R_9 & R_{10} & R_{11} & R_{12} \\ \left[\begin{array}{cccccccccccccccc} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{Br}^- \\ \text{HOBr} \\ \text{Br}_2 \\ \text{HBrO}_2 \\ \text{Br}_2\text{O} \\ \text{BrO}_3^- \\ \text{BrO}_2^\bullet \\ \text{Ce}^{3+} \\ \text{Ce}^{4+} \\ \text{MA} \\ \text{BrMA} \\ \text{P}_1 \\ \text{P}_2 \\ \text{Br}_2(\text{g}) \end{array} \end{matrix} \quad (\text{A.2})$$

Rang matrice \mathbf{S}_{tot} je 10, što znači da su četiri vrste linearno zavisne i da se mogu predstaviti preko linearnih kombinacija preostalih deset vrsta. Matrica \mathbf{C} za ovaj model je

$$\mathbf{C} = \begin{array}{ccccc|l} C_1 & C_2 & C_3 & C_4 & C_5 & \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 6 & \text{Br}^- \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 4 & \text{HOBr} \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 1 & 0 \text{ Br}_2 \\ 0 & 0 & 1 & 4 & 2 & \text{HBrO}_2 \\ 0 & 0 & 2 & 4 & 8 & \text{Br}_2\text{O} \\ 0 & 0 & 1 & 6 & 0 & \text{BrO}_3^- \\ 0 & 0 & 1 & 5 & 1 & \text{BrO}_2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \text{Ce}^{3+} \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & \text{Ce}^{4+} \\ 0 & 1 & 1 & 2 & 7 & \text{BrMA} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 3 & \text{MA} \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & \text{Br}_2(\text{g}) \\ 0 & 1 & 0 & 3 & 0 & \text{P}_1 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 1 & 0 \text{ P}_2 \end{array} \quad (\text{A.3})$$

Kako je već navedeno matrica \mathbf{C} može imati veći broj kolona nego što ima linearno zavisnih vrsta ali je potrebno iskoristiti samo onoliko kolona koliko je i linearno zavisnih vrsta, u našem slučaju 4, Koristeći prve 4 kolone u jednačini (4.17) dobijaju se sledeće relacije održanja

$$[\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]_0 + [\text{Ce}^{4+}]_0 \quad (\text{A.4a})$$

$$[\text{BrMA}] + [\text{MA}] + [\text{Br}_2(\text{g})] + [\text{P}_1] = [\text{BrMA}]_0 + [\text{MA}]_0 + [\text{Br}_2(\text{g})]_0 + [\text{P}_1]_0 \quad (\text{A.4b})$$

$$\begin{aligned} & [\text{Br}^-] + [\text{HOBr}] + 2[\text{Br}_2] + [\text{HBrO}_2] + 2[\text{Br}_2\text{O}] + [\text{BrO}_3^-] + [\text{BrO}_2] + [\text{BrMA}] \\ & + 2[\text{P}_1] = [\text{Br}^-]_0 + [\text{HOBr}]_0 + 2[\text{Br}_2]_0 + [\text{HBrO}_2]_0 + 2[\text{Br}_2\text{O}]_0 + [\text{BrO}_3^-]_0 \\ & + [\text{BrO}_2]_0 + [\text{BrMA}]_0 + 2[\text{P}_1]_0 \end{aligned} \quad (\text{A.4c})$$

$$\begin{aligned} & 2[\text{HOBr}] + 2[\text{Br}_2] + 4[\text{HBrO}_2] + 4[\text{Br}_2\text{O}] + 6[\text{BrO}_3^-] + 5[\text{BrO}_2] + [\text{Ce}^{4+}] + 2[\text{BrMA}] \\ & + 2[\text{Br}_2(\text{g})] + 3[\text{P}_1] + 2[\text{P}_2] = 2[\text{HOBr}]_0 + 2[\text{Br}_2]_0 + 4[\text{HBrO}_2]_0 + 4[\text{Br}_2\text{O}]_0 + 6[\text{BrO}_3^-]_0 \\ & + 5[\text{BrO}_2]_0 + [\text{Ce}^{4+}]_0 + 2[\text{BrMA}]_0 + 2\text{Br}_2(\text{g})_0 + 3[\text{P}_1]_0 + 2[\text{P}_2]_0 \end{aligned} \quad (\text{A.4d})$$

Iz relacija (A.4a-d) mogu se odrediti koncentracije vrsta Ce^{4+} , P_1 , P_2 i $Br_2(g)$, tako da je za izvođenje numeričkih simulacija potrebno koristiti preostalih deset vrsta.

Brzine reakcija za ovaj model date su sledećim izrazima:

$$v_1 = k_1[Br^-][HOBr] \quad k_1 = 2.55 \times 10^9 M^{-2} s^{-1} \quad (A.3a)$$

$$v_{-1} = k_{-1}[Br_2] \quad k_{-1} = 3.18 s^{-1} \quad (A.3b)$$

$$v_2 = k_2[HBrO_2][Br^-] \quad k_2 = 5.93 \times 10^6 M^{-2} s^{-1} \quad (A.3c)$$

$$v_3 = k_3[Br_2O] \quad k_3 = 3.21 \times 10^3 s^{-1} \quad (A.3d)$$

$$v_{-3} = k_{-3}[HOBr]^2 \quad k_{-3} = 3.22 \times 10^8 M^{-1} s^{-1} \quad (A.3e)$$

$$v_4 = k_4[Br^-][BrO_3^-] \quad k_4 = 2.86 M^{-3} s^{-1} \quad (A.3f)$$

$$v_5 = k_5[HBrO_2]^2 \quad k_5 = 3.49 \times 10^3 M^1 s^{-1} \quad (A.3g)$$

$$v_6 = k_6[BrO_3^-][HBrO_2] \quad k_6 = 44.70 M^{-2} s^{-1} \quad (A.3h)$$

$$v_{-6} = k_{-6}[BrO_2 \cdot]^2 \quad k_{-6} = 6.70 \times 10^7 M^{-1} s^{-1} \quad (A.3i)$$

$$v_7 = k_7[Ce^{3+}][BrO_2 \cdot] \quad k_7 = 3.20 \times 10^4 M^{-2} s^{-1} \quad (A.3j)$$

$$v_{-7} = k_{-7}([Ce_0^{3+}] + [Ce_0^{4+}] - [Ce^{3+}])[HBrO_2] \quad k_{-7} = 1.12 \times 10^4 M^{-1} s^{-1} \quad (A.3k)$$

$$v_8 = k_8[MA][Br_2] \quad k_8 = 4.24 M^{-1} s^{-1} \quad (A.3l)$$

$$v_9 = k_9[MA][Ce^{4+}] \quad k_9 = 0.36 M^{-1} s^{-1} \quad (A.3m)$$

$$v_{10} = k_{10}[BrMA][Ce^{4+}] \quad k_{10} = 47.17 M^{-1} s^{-1} \quad (A.3n)$$

$$v_{11} = k_{11}[Br_2O][MA] \quad k_{11} = 4.23 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1} \quad (A.3o)$$

$$v_{12} = k_{12}[Br_2] \quad k_{12} = 1.10 \times 10^{-2} s^{-1} \quad (A.3p)$$

Za izvođenje numeričkih simulacije neophodno je rešiti sistem kinetičkih jednačina

$$\frac{d[Br^-]}{dt} = -v_1 + v_{-1} - v_2 - v_4 + v_8 + v_{10} \quad (A.4a)$$

$$\frac{d[HOBr]}{dt} = -v_1 + v_{-1} + 2v_3 + v_4 + v_5 + v_1 \quad (A.4b)$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_8 - v_1 \quad (\text{A.4c})$$

$$\frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = -v_2 + v_4 - 2v_5 - v_6 + v_{-6} + v_7 - v_{-7} \quad (\text{A.4d})$$

$$\frac{d[\text{Br}_2\text{O}]}{dt} = v_2 - v_3 + v_{-3} - v_{11} \quad (\text{A.4e})$$

$$\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = -v_4 + v_5 + v_6 + v_{-6} \quad (\text{A.4f})$$

$$\frac{d[\text{BrO}_2^\bullet]}{dt} = 2v_6 - 2v_{-6} - v_7 + v_{-7} \quad (\text{A.4g})$$

$$\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = v_7 - v_{-7} - v_9 - v_{10} \quad (\text{A.4h})$$

$$\frac{d[\text{BrMA}]}{dt} = v_8 - v_{10} + v_{11} \quad (\text{A.4i})$$

$$\frac{d[\text{MA}]}{dt} = -v_8 - v_9 - v_{11} \quad (\text{A.4j})$$

Dodatak B: Hipotalamo-hipofizo-adrenalni (HPA) sistem

Neuroendokrini sistem obuhvata delove endokrinog sistema koji se aktiviraju pod djelovanjem signala iz nervnog sistema, mozga ili nervnih ćelija. Neuroendokrini regulacija koja se ostvaruje uzajamnim delovanjem hipotalamusa, hipofize i nadbubrežne (adrenalne) žlezde zove se Hipotalamo-hipofizo-adrenalni (HPA) sistem. Dakle, ovaj sistem predstavlja spregu između nervnog i endokrinog sistema. U najkraćim crtama, ovaj oblik regulacije se uspostavlja tako što hipotalamus luči kortikotropin-oslobađajući hormon (CRH), koji kada dospe do hipofize, stimuliše lučenje adrenokortikotropnog hormona (ACTH). Ovaj hormon deluje na sve periferne endokrine žlezde, a u kori preko složenog mehanizma aktivira lučenje glukokortikoidnog hormona kortizola (CORT) i mineralkortikoidnog hormona aldosterona (ALDO)[5,18]

Do sada je objavljeno više modela mehanizma ovog procesa, ali se skoro svi baziraju na skupu diferencijalnih jednačina sa naknadno dodatim nelinearnim članovima, koji na prilično veštački način uvode nelinearnost u model. Za potrebe izrade ove doktorske teze korišćen je model koji na bazi stehiometrije opisuje reakcije između svih navedenih hormona, uzimajući u obzir poznate eksperimentalne informacije

Tabela B.1 Model HPA sistema[37–39]

$\xrightarrow{k_1} \text{CRH}$	(RB.1)
$\xrightarrow{k_2} \text{ALDO}$	(RB.2)
$\text{CRH} \xrightarrow{k_3} \text{ACTH}$	(RB.3)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_4} \text{CORT}$	(RB.4)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_5} \text{ALDO}$	(RB.5)
$\text{ACTH} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_6} 3\text{CORT}$	(RB.6)
$\text{ALDO} + 2\text{CORT} \xrightarrow{k_7} \text{CORT}$	(RB.7)
$\text{ACTH} \xrightarrow{k_8} P_1$	(RB.8)
$\text{CORT} \xrightarrow{k_9} P_2$	(RB.9)

Ovaj model se sastoji od devet reakcija i četiri vrste CRH, ALDO, ACTH i CORT. U ovom modelu su uključeni direktni autokatalitički koraci (RB.6) i direktni autoinhibicioni korak (RB.7). Budući da model opisuje biološki sistem koji je po pravilu otvoren sistem, ovaj model HPA predstavlja pseudo-otvoreni reaktor. Pod pseudo-otvorenim reaktorom se podrazumeva reaktor u kome vrste mogu da utiču u

sistem različitim ulaznim brzinama, što nije slučaj u otvorenom hemijskom reaktoru u kome sve vrste utiči istom brzinom. Matrice \mathbf{S}_{tot} i \mathbf{K}_{tot} za ovaj model su:

$$\mathbf{S}_{\text{tot}} = \begin{array}{cccccccccc} R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 & R_6 & R_7 & R_8 & R_9 & \\ \left[\begin{array}{cccccccccc} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{CRH} \\ \text{ALDO} \\ \text{ACTH} \\ \text{CORT} \end{array} \end{array} \quad (\text{C.1})$$

$$\mathbf{K}_{\text{tot}} = \begin{array}{cccccccccc} R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 & R_6 & R_7 & R_8 & R_9 & \\ \left[\begin{array}{cccccccccc} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & 1 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{CRH} \\ \text{ALDO} \\ \text{ACTH} \\ \text{CORT} \end{array} \end{array} \quad (\text{C.2})$$

Rang matrice \mathbf{S}_{tot} je četiri, što znači da su sve vrste linearno nezavisne. Brzine reakcija date su sledećim izrazima:

$$v_1 = k_1 \quad k_1 = 1.83 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1} \quad (\text{B.3a})$$

$$v_2 = k_2 \quad k_2 = 6.09 \times 10^{-11} \text{ M min}^{-1} \quad (\text{B.3b})$$

$$v_3 = k_3 [\text{CRH}] \quad k_3 = 1.83 \text{ min}^{-1} \quad (\text{B.3c})$$

$$v_4 = k_4 [\text{ACTH}] \quad k_4 = 3.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{B.3d})$$

$$v_5 = k_5 [\text{ACTH}] \quad k_5 = 2.88 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad (\text{B.3e})$$

$$v_6 = k_6 [\text{ACTH}][\text{CORT}]^2 \quad k_6 = 1.26 \times 10^{14} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{B.3f})$$

$$v_7 = k_7 [\text{ALDO}][\text{CORT}]^2 \quad k_7 = 7.05 \times 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{B.3g})$$

$$v_8 = k_8 [\text{ACTH}] \quad k_8 = 5.35 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{B.3h})$$

$$v_9 = k_9 [\text{CORT}] \quad k_9 = 4.10 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{B.3i})$$

Za izvođenje numeričkih simulacije neophodno je rešiti sistem kinetičkih jednačina

$$\frac{d[\text{CRH}]}{dt} = v_1 - v_3 \quad (\text{B.4a})$$

$$\frac{d[\text{ALDO}]}{dt} = v_2 + v_5 - v_7 \quad (\text{B.4b})$$

$$\frac{d[\text{ACTH}]}{dt} = v_3 - v_4 - v_5 - v_6 - v_8 \quad (\text{B.4c})$$

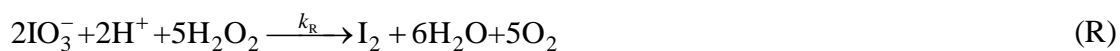
$$\frac{d[\text{CORT}]}{dt} = v_4 + v_6 - v_7 - v_9 \quad (\text{B.4d})$$

Dodatak C: Bray-Liebhafsky reakcija

Bray-Liebhafsky (BL) reakcija[8] je najstarija poznata oscilatorna reakcija koja predstavlja razlaganje vodonik peroksida na vodu i kiseonik u prisustvu jodatnih i vodoničnih jona.



Globalni mehanizam reakcije (D) zasnovan je na činjenici da se vodonikperoksid može ponašati i kao oksidaciono i kao redukciono sredstvo, Tako da se proces u reakciji (D) može predstaviti preko dva procesa, gde u prvom vodonikperoksid može redukovati jodat do joda po reakciji



a i nastali jod oksidovati do jodata po reakciji



Suma reakcija (R) i (O) daje reakciju (D).

Bray-Liebhafsky reakcija se odvija preko čitavog niza intermedijera kao što su I_2 , Γ , HIO , HIO_2 i drugi, i predstavlja veoma složen proces koji poseduje veoma bogat spektar dinamičkih stanja koja su eksperimentalno zapažene. Iako nisu pouzdano utvrđene sve intermedijerne vrste koje učestvuju u BL reakciji postavljeno je nekoliko modela, među kojima se smatra da je model koji je postavio Schimitz najbliži realnom mehanizmu. Ovaj model je prvi koji je uspešno opisao neku oscilatornu reakciju ne koristeći direktni autokatalitički korak. Za potrebe izrade ove teze korišćena je varijanta modela (M1-8), koja ne uključuje sedmu reakciju budući da je detaljnom analizom pokazano da ona nije bitna za simuliranje eksperimentalnih pojava.

Tabela C1. Model BL reakcije (M1-8) bez sedme reakcije[34,35]

$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{HIO} + \text{HIO}_2$	(RC.1),(RC.-1)
$\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	(RC.2)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2\text{HIO}$	(RC.3),(RC.-3)
$\text{HIO} + \text{I}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(RC.4),(RC.-4)
$\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_5} \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(RC.5)
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_6} \text{HIO} + \text{HIO}_2$	(RC.6)
$\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_8} \text{HIO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(RC.8)

Ovaj model se sastoji od sedam reakcija uključujući tri povratne tako da ukupno ima deset reakcija. U modelu učestvuje deset vrsta: I^- , HIO , HIO_2 , I_2O , I_2 , IO_3^- , H^+ , H_2O , H_2O_2 i O_2 . Međutim vrste H^+ i H_2O imaju znatno veće koncentracije zbog čega se smatraju konstantnim i uračunate su u vrednosti konstanti brzina, tako da u sistemu ostaje osam vrsta. Matrice \mathbf{S}_{tot} i \mathbf{K}_{tot} za ovaj model su:

$$\mathbf{S}_{\text{tot}} = \begin{matrix} & R_1 & R_{-1} & R_2 & R_3 & R_{-3} & R_4 & R_{-4} & R_5 & R_6 & R_8 \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{matrix} \text{I}^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \\ \text{IO}_3^- \\ \text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \end{matrix} \quad (\text{C.1})$$

$$\mathbf{K}_{\text{tot}} = \begin{matrix} & R_1 & R_{-1} & R_2 & R_3 & R_{-3} & R_4 & R_{-4} & R_5 & R_6 & R_8 \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} \text{I}^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \\ \text{IO}_3^- \\ \text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \end{matrix} \quad (\text{C.2})$$

Rang matrice \mathbf{S}_{tot} je šest, što znači da postoje dve vrste koje su linearno zavisne. Brzine reakcija date su sledećim izrazima: (popraviti matrice S i K i uneti O_2)

$$v_1 = k_1[\text{IO}_3^-][\text{I}^-] \quad k_1 = 1.375 \times 10^2 \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3a})$$

$$v_{-1} = k_{-1}[\text{HIO}][\text{HIO}_2] \quad k_{-1} = 7.91 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3b})$$

$$v_2 = k_2[\text{HIO}_2][\text{I}^-] \quad k_2 = 4.79 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3c})$$

$$v_3 = k_3[\text{I}_2\text{O}] \quad k_3 = 5.00 \times 10^{10} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3d})$$

$$v_{-3} = k_{-3}[\text{HIO}]^2 \quad k_{-3} = 3.15 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3e})$$

$$v_4 = k_4[\text{HIO}][\text{I}^-] \quad k_4 = 3.00 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3f})$$

$$v_{-4} = k_{-4}[\text{I}_2] \quad k_{-4} = 46.97 \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3g})$$

$$v_5 = k_5[\text{HIO}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad k_5 = 1.487 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3h})$$

$$v_6 = k_6[\text{I}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad k_6 = 5.00 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3i})$$

$$v_8 = k_8[\text{IO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] \quad k_8 = 2.2303 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad (\text{C.3j})$$

Izuzimajući vrste H^+ i H_2O odnosno redove u matrici \mathbf{S}_{tot} koji odgovaraju ovim vrstama, izračunata je matrica održanja \mathbf{C}

$$\mathbf{C} = \begin{matrix} & \begin{matrix} C_1 & C_2 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \\ 1 & 2 \\ 2 & 2 \\ 2 & 1 \\ 1 & 3 \\ 0 & 1 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} & \begin{matrix} \text{I}^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \\ \text{IO}_3^- \\ \text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \end{matrix} \quad (\text{C.4})$$

Koristeći jednačinu (4.17) dobijaju se sledeće relacije održanja

$$[\text{I}^-] + [\text{HIO}] + [\text{HIO}_2] + 2[\text{I}_2\text{O}] + 2[\text{I}_2] + [\text{IO}_4^-] = [\text{I}^-]_0 + [\text{HIO}]_0 + [\text{HIO}_2]_0 + 2[\text{I}_2\text{O}]_0 + 2[\text{I}_2]_0 + [\text{IO}_4^-]_0 \quad (\text{C.5a})$$

$$\begin{aligned}
& [\text{HIO}] + 2[\text{HIO}_2] + 2[\text{I}_2\text{O}] + [\text{I}_2] + 3[\text{IO}_3^-] + [\text{H}_2\text{O}_2] + 2[\text{O}_2] = [\text{HIO}]_0 + 2[\text{HIO}_2]_0 \\
& + 2[\text{I}_2\text{O}]_0 + [\text{I}_2]_0 + 3[\text{IO}_3^-]_0 + [\text{H}_2\text{O}_2]_0 + 2[\text{O}]_{20}
\end{aligned}
\tag{C.5b}$$

Iz relacija (C.5a) i (C.5b), mogu se izračunati koncentracije O_2 i IO_3^- . Za izvođenje numeričkih simulacija neophodno je rešiti sistem od šest kinetičkih jednačina

$$\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -v_1 + v_{-1} - v_2 - v_4 + v_{-4} + v_5
\tag{C.6a}$$

$$\frac{d[\text{HIO}]}{dt} = v_1 - v_{-1} + 2v_3 - 2v_{-3} - v_4 + v_{-4} - v_5 + v_6
\tag{C.6b}$$

$$\frac{d[\text{HIO}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_6 + v_8
\tag{C.6c}$$

$$\frac{d[\text{I}_2\text{O}]}{dt} = v_2 - v_3 + v_{-3} - v_6
\tag{C.6d}$$

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v_4 - v_{-4}
\tag{C.6e}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -v_5 - v_6 - v_8
\tag{C.6f}$$

Biografija

Stevan R. Maćešić rođen je 09.01.1985 godine u Beogradu. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, završio je 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,30. Diplomski rad pod naslovom „Monte Karlo metod: Primena metropolis algoritma u ispitivanju Izingovog modela feromagnetizma“ odbranio je sa ocenom 10 na katedri za dinamiku i strukturu materije, mentor redovni prof. dr Ljiljana Kolar-Anić.

Marta 2011. zaposlen je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, projekat 172015, rukovodilac prof. dr Liljana Kolar-Anić, kao istraživač pripravnik, a od aprila 2012. ima zvanje istraživač saradnik. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju upisao je školske 2010/2011 godine.

Dosadašnja istraživanja spadaju u oblasti dinamike nelinearnih procesa. Akcenat je na ispitivanju i razotkrivanju mehanizama složenih hemijskih sistema, kao što su oscilatorne reakcije Bray-Liebhafsky (BL) i Belousov-Zhabotinskii (BZ) i hipotalamo-hipofizno-adrenalni sistem (HPA).

Изјава о ауторству

Потписани-а Стеван Маћешкић

број индекса 317/10

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој метода за испитивање стабилности неравнотежних стационарних стања

сложених реакционих система

- 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, 18.09.2014

Стеван Маћешкић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Стеван Маћешаћ

Број индекса 317/10

Студијски програм _____

Наслов рада Развој метода за испитивање стабилности неравнотежних
стационарних стања сложених реакционих система

Ментор др. Љиљана Колар Анић, редовни професор, др. Жељко Чупић, научни
саветник

Потписани/а Стеван Маћешаћ

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, 18.09.2014

Маћешаћ Стеван

Изјава о коришћењу

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

Развој метода за испитивање стабилности неравнотежних стационарних

стања сложених реакционих система

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, 18.09.2014

Маријана Ајвањ

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.