

Programul: **IDEI**

Codul proiectului: **ID\_2219**

Numărul contractului: **458/2009**

Director de proiect: **Conf. dr. Adrian Bîrzu**

Denumirea proiectului: **STUDIUL TEORETIC AL UNOR SISTEME ELECTROCHIMICE COMPLEXE CU CARACTER NELINIAR**

### SINTEZA LUCRĂRII – 2009

Proiectul urmărește studiul teoretic, prin modelare matematică și numerică, a unor sisteme electrochimice complexe, cu caracter neliniar.

#### Rezultatele obținute în 2009

##### 1. Studiul rețelelor de oscilatori electrochimici de tip S-NDR și N-NDR

Cercetări recente arată o dinamică deosebit de complexă în cazul rețelelor de oscilatori chimici sau electrochimici [1-4]. În timp ce rezultatele experimentale obținute în astfel de sisteme sînt înțelese bine la nivel calitativ, modelarea acestora se află într-un stadiu incipient. În acest context, studiile noastre s-au axat pe descrierea teoretică și modelarea rețelelor de oscilatori electrochimici de tip N-NDR și S-NDR.

Am considerat modelul Lee-Jorné, ce descrie electrodepunerea Zn [5]. Cînd aceasta are loc sub control potențiosstatic, cu tensiunea aplicată  $U$ , ecuațiile de evoluție au forma:

$$C_d \frac{de}{dt} = \frac{U - e}{AR} - j_F(e, \theta_1, \theta_2) \quad (1.1)$$

$$\Gamma_1 \frac{d\theta_1}{dt} = A_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - A_2\theta_1 - A_4\theta_1\theta_2 - A_6\theta_1 \quad (1.2)$$

$$\Gamma_2 \frac{d\theta_2}{dt} = A_3\theta_2(1 - \theta_1 - \theta_2) - A_3'\theta_2^2 - A_4\theta_1\theta_2 - A_5\theta_2 + A_6\theta_1 \quad (1.3)$$

unde  $C_d$  este capacitatea specifică a stratului dublu electric din fața electrodului de lucru,  $e$  este căderea de potențial pe stratul dublu electric,  $R$  este rezistența electrolitului,  $j_F$  este densitatea curentului faradaic la electrodul de lucru,  $\theta_1$  și  $\theta_2$  sînt gradele de acoperire ale electrodului de lucru cu  $H_{ads}$ , respectiv  $Zn_{ads}$ ,  $A$  este aria suprafeței electrodului de lucru, iar  $\Gamma_1$  și  $\Gamma_2$  reprezintă numărul maxim de moli adsorbiți pe unitate de suprafață, pentru  $H_{ads}$ , respectiv  $Zn_{ads}$ . Acest sistem electrochimic are o caracteristică curent-tensiune în formă de S, cu o zonă de impedanță negativă. În situația în care parametrul  $C_{DL}$  are o valoare suficient de mare, acest model poate prezenta oscilații periodice.

##### 1.1. Studiul factorilor care influențează dinamica rețelelor de oscilatori de tip S-NDR

Am considerat o rețea de oscilatori neidentici, cuplați, de tipul celor descriși mai sus (fig. 1.1).

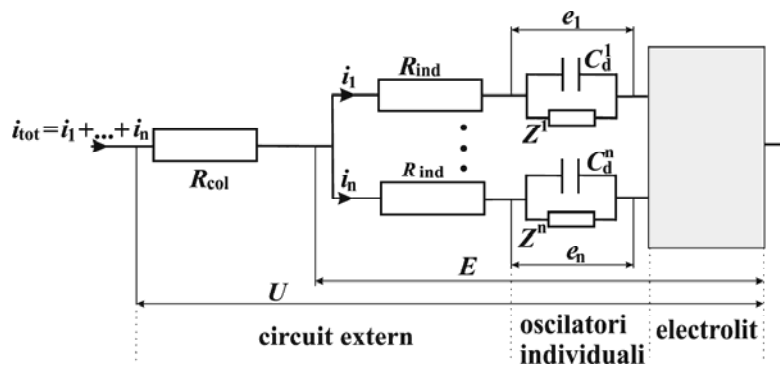


Fig. 1.1

Oscilatorii sînt cuplați global, cu ajutorul rezistorului  $R_{col}$ . Pentru un oscilator din rețea, cu indicele  $k$ , ecuațiile de evoluție au forma:

$$C_{d,k} \frac{de_k}{dt} = \frac{U - e_k}{AR_{ekv}} - j_{F,k}(e_k, \theta_{1,k}, \theta_{2,k}) + \kappa(\bar{e} - e_k) \quad (1.4)$$

$$\Gamma_{1,k} \frac{d\theta_{1,k}}{dt} = A_{1,k}(1 - \theta_{1,k} - \theta_{2,k}) - A_{2,k}\theta_{1,k} - A_{4,k}\theta_{1,k}\theta_{2,k} - A_{6,k}\theta_{1,k} \quad (1.5)$$

$$\Gamma_{2,k} \frac{d\theta_{2,k}}{dt} = A_{3,k}\theta_{2,k}(1 - \theta_{1,k} - \theta_{2,k}) - A'_{3,k}\theta_{2,k}^2 - A_{4,k}\theta_{1,k}\theta_{2,k} - A_{5,k}\theta_{2,k} + A_{6,k}\theta_{1,k} \quad (1.6)$$

unde  $\bar{e}$  este media valorilor  $e_k$  în raport cu ansamblul de oscilatori, iar  $\kappa$  este intensitatea cuplajului, și depinde de  $R_{col}$  și  $R_{ind}$  [5]. Numărul de oscilatori din rețea a fost ales  $n = 2$  sau 128.

a. Dinamica unui oscilator individual de tip S-NDR, descrisă de ecuațiile (1.1)-(1.3), a fost studiată prin analiză de bifurcație. Menținând constanți ceilalți parametri, s-a determinat domeniul valorilor  $(U, C_d)$  în care sistemul prezintă oscilații periodice.

b. Dinamica rețelei de doi oscilatori sau de 128 de oscilatori a fost explorată prin integrarea numerică a sistemului de ecuații (1.4)-(1.6). Pentru o valoare fixată a parametrilor  $U$  și  $C_d$ , s-a studiat efectul pe care îl are asupra dinamicii rețelei de oscilatori modificarea tăriei cuplajului,  $\kappa$  [5]. Principalele aspecte descoperite astfel sînt:

a. Funcție de valorile parametrilor, în cazul a doi oscilatori, aceștia pot fi nesincronizați, sincronizați în fază sau în antifază, parțial sincronizați, sincronizați într-o dinamică de perioadă 2.

b. În cazul unei rețele cu un număr mare de oscilatori, am găsit următoarele tipuri de dinamică [5]: sincronizare aproape completă, coexistență ordonat-dezordonat cu formarea clusterelor de fază sau dinamică de tipul “undelor călătoare” (*traveling waves*).

## 1.2. Găsirea unor metode adecvate de caracterizare a dinamicii rețelelor de oscilatori de tip S-NDR și N-NDR

Pentru caracterizarea dinamicii rețelelor de oscilatori s-au utilizat următoarele metode:

- s-a urmărit evoluția în timp a curentului total corespunzător oscilatorilor, pentru  $n = 2$ ;
- Pentru  $n = 128$ , s-a urmărit grafic, static sau animat, evoluția în timp a ansamblului de oscilatori.
- Dinamica oscilatorilor a fost caracterizată în termeni de fază și amplitudine, utilizînd transformata Hilbert a curentului  $i_k$  corespunzător fiecărui oscilator (metoda semnalului analitic). Se determină  $s_k(t) = i_k(t) - \langle i_k(t) \rangle$ , unde cu  $\langle \rangle$  am notat media în raport cu timpul. Cunoscînd semnalul  $s_k(t)$ , putem calcula transformata Hilbert a acestuia,

$$s_{H,k}(t) = \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{s_k(\tau)}{t - \tau} d\tau \quad (1.7)$$

cu ajutorul căreia se definește semnalul analitic,

$$\mathbf{P}_k(t) = s_k(t) + i s_{H,k}(t) = A_k(t) e^{i\varphi_k(t)} \quad (1.8)$$

unde  $A_k(t)$  este amplitudinea instantanee, iar  $\varphi_k(t)$  este faza instantanee corespunzătoare oscilatorului  $k$  din rețea. Pe baza acestor mărimi, s-au obținut:

- portretele de fază statice sau animate pentru rețeaua de oscilatori;
- diagramele de distribuție a oscilatorilor funcție de fază;
- s-a definit și calculat un parametru de ordine [5], dat de

$$r(t) = \frac{\left| \sum_{k=1}^n \mathbf{P}_k(t) \right|}{\sum_{k=1}^n |\mathbf{P}_k(t)|} \quad (1.9)$$

Acesta este o măsură a sincronizării, fiind 1 în cazul sincronizării complete și zero în cazul unei mulțimi infinite de oscilatori nesincronizați. Cu ajutorul acestuia, s-a trasat diagrama  $\langle r \rangle(\kappa)$ .

### 1.3. Implementarea în aplicații software a metodelor de caracterizare a dinamicii rețelelor de oscilatori electrochimici

Pentru implementarea software a metodelor de caracterizare menționate mai sus, s-au utilizat:

- aplicații software de integrare numerică, scrise în FORTRAN, pe baza subrutinelor LSODE [6];
- aplicații grafice, realizate cu ajutorul unor programe dedicate, pentru trasarea diagramelor și graficelor de la punctul anterior, în mod static sau, unde a fost cazul, animat, pentru a urmări evoluția în timp;
- Pentru implementarea software a calculului transformatei Hilbert, nu se utilizează relația de definiție (1.7), ci transformata Fourier rapidă (FFT), pentru calculul căreia am utilizat implementarea dată de [7].

### 1.4. Studiul posibilității de implementare experimentală a acestor sisteme

a. În urma discuțiilor cu partenerul german implicat în acest proiect – prof. Katharina Krischer, de la T. U. Munich, a rezultat că implementarea experimentală a unei rețele de oscilatori de tip N-NDR cu un cuplaj global dependent de timp este realizabilă. Pe de o parte, este necesar un sistem de achiziție de date cu suficient de multe canale de intrare, și, pe de altă parte, de dispozitive electronice care să emuleze o rezistență negativă, respectiv o rezistență pozitivă dependentă de timp.

b. Din punct de vedere experimental, în condiții uzuale, sistemele electrochimice de tip S-NDR nu prezintă oscilații [8,9]. Pentru a obține experimental un oscilator de tip S-NDR, este necesară emularea unei capacități semnificative asociate oscilatorului [10]. Pentru un singur oscilator, acest procedeu a fost implementat experimental. Pentru o rețea de oscilatori neidentici, implementarea procedurii propus în [10] devine mult mai dificilă. Studiem în continuare această posibilitate, împreună cu prof. V. Gáspár, de la Universitatea Debrecen.

## 2. Studiul sistemelor electrochimice cu doi electrozi – deducerea modelului matematic

### 2.1. Analiza rezultatelor din literatură, referitoare la metoda circuitului echivalent, în sisteme cu trei electrozi

În cercetarea fundamentală din electrochimie, sînt larg utilizate metodele de studiu ce folosesc controlul potențiosstatic sau galvanostatic [11]; ca urmare, și studiile de dinamică s-au axat asupra acestor configurații experimentale [8,9]. În aplicațiile de laborator sau industriale, însă, se folosesc adeseori sisteme electrochimice cu doi electrozi, de exemplu în cazul electrolizei [12]. Descrierea unui sistem electrochimic printr-un circuit electric echivalent constituie o abordare uzuală [8,9,13,14], care permite o descriere cantitativă a sistemului, în termeni de mărimi electrice, folosind ecuația de bilanț a sarcinii. Într-un sistem punctiform (*point-like system*) electrozul poate fi descris cu ajutorul unui circuit echivalent, ce constă într-un capacitor și o impedanță, conectate în paralel (fig. 2.1).

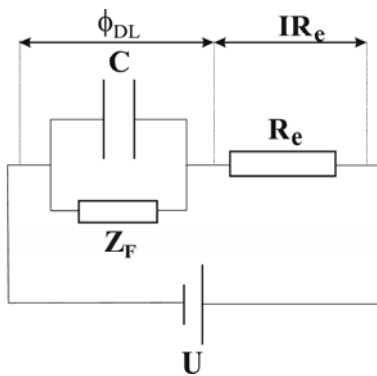


Fig. 2.1

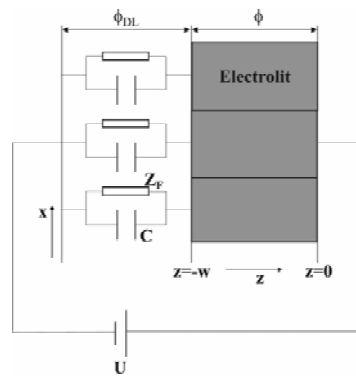


Fig. 2.2

În cazul unui sistem controlat potențiosstatic, tensiunea totală aplicată,  $U$ , este constantă. Acest circuit poate modela și controlul galvanostatic, pentru  $I_{total} = const.$  și  $R_e \longrightarrow \infty$ .

Ecuția de conservare a sarcinii conduce la următoarea relație pentru curentul total la electrodul de lucru:

$$I_{total} = I_{reactie} + I_{capacitiv} \quad (2.1)$$

de unde rezultă

$$C_{DL} \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -I_{reactie} + \sigma \frac{U - \phi_{DL}}{h} \quad (2.2)$$

unde  $C_{DL}$  este capacitatea stratului dublu electric din fața electrodului de lucru,  $\phi_{DL}$  este căderea de potențial pe stratul dublu electric,  $\sigma$  este conductibilitatea electrolitului,  $U$  este tensiunea aplicată asupra celulei electrochimice, iar  $h$  este distanța dintre electrodul de lucru și electrodul de referință. Expresia curentului de reacție depinde de sistemul particular considerat, și este în general funcție de  $\phi_{DL}$ . Într-un sistem extins spațial, fiecare porțiune a electrodului poate fi descrisă de un astfel de circuit (fig. 2.2) [8,13].

## 2.2. Găsirea circuitului echivalent pentru un sistem electrochimic punctiform cu doi electrozi și scrierea ecuației de bilanț a sarcinii

În mod paradoxal, din punct de vedere al modelării, sistemele cu doi electrozi sînt mai complexe decît sistemele cu trei electrozi.

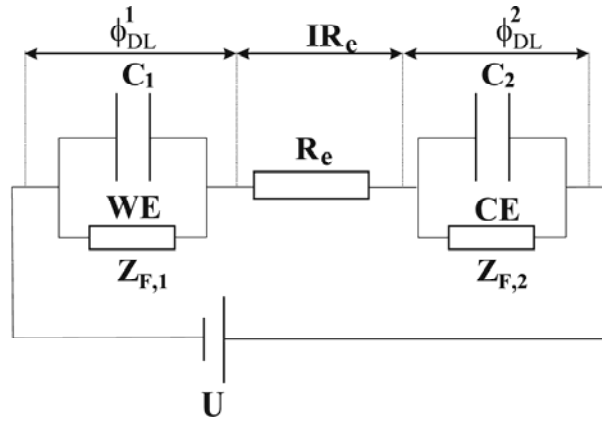


Fig. 2.3

Fig. 2.3 prezintă circuitul echivalent al unui astfel de sistem, în timp ce ecuațiile de evoluție, deduse din condiția de conservare a sarcinii, au forma:

$$\begin{cases} C_{DL}^1 \frac{d\phi_{DL}^1}{dt} = -I_{react}^1 + \sigma \frac{U - \phi_{DL}^1 - \phi_{DL}^2}{h} \\ C_{DL}^2 \frac{d\phi_{DL}^2}{dt} = -I_{react}^2 + \sigma \frac{U - \phi_{DL}^1 - \phi_{DL}^2}{h} \end{cases} \quad (2.3)$$

unde cu 1 au fost indexate mărimile corespunzătoare electrodului de lucru (*Working Electrode*, WE), iar cu doi cele corespunzătoare contraelectrodului (*Counter Electrode*, CE). Funcție de nivelul descrierii, putem considera situațiile:

a. Singura variabilă dinamică este  $\phi_{DL}$ .

- Comportamentele dinamice ce pot fi descrise de ecuația (2.2), corespunzătoare celulei electrochimice cu trei electrozi, sînt monostabilitatea sau bistabilitatea. Sistemul fiind descris de o singură variabilă dinamică, sînt excluse oscilațiile sau comportamentele dinamice mai complexe.

- Sistemul de ecuații (2.3), ce descrie sistemul electrochimic cu doi electrozi, poate în principiu prezenta, pe lîngă comportamentele menționate anterior, și oscilații. Determinarea detaliată a acestor proprietăți dinamice va fi realizată prin analiza de bifurcație.

b. Pe lîngă  $\phi_{DL}$ , putem considera ca variabilă dinamică concentrația unei specii electroactive, în fața electrodului de interes. Adăugarea unei noi variabile dinamice crește complexitatea descrierii și a comportamentelor dinamice posibile. Pentru sistemul cu trei electrozi, este posibilă

și apariția oscilațiilor, iar pentru sistemul cu doi electrozi este în principiu posibilă apariția oscilațiilor mixte (*mixed mode*) sau a haosului.

Odată cu considerarea extinderii spațiale, sistemul dinamic este descris, formal, de o infinitate de variabile dinamice, ceea ce conduce la o diversitate de comportamente dinamice posibile.

### 3. Aplicarea unor metode specifice de estimare a parametrilor

#### 3.1. Analiza comparativă a diverselor metode de estimare a parametrilor, din literatură

Estimarea parametrilor în modele dinamice este o problemă de cercetare fundamentală și aplicativă de mare interes. Ea aparține domeniului mai mare, *identificarea sistemelor*, și mai este întâlnită sub numele de “reverse engineering”. Dacă folosim site-ul [www.scirus.com](http://www.scirus.com), și facem o căutare cu “parameter estimation”, vom obține mai mult de 100.000 de referințe. Ori de câte ori avem un model, pentru ca acesta să reproducă niște date experimentale, este nevoie de a ajusta parametrii săi în mod corespunzător. Acest tip de problemă este întâlnit în mai toate ramurile științifice și ingineresti, de la științe exacte, la inginerie, biologie și medicină.

De câțiva ani, a apărut o nouă disciplină științifică, “Systems Biology” [15]. Aceasta își propune să integreze cunoștințele obținute în mod dispartat pe diferite niveluri și să facă o legătură între informația conținută în genom și output-ul oferit de fiziologie. În această întreprindere, deloc ușoară, modelarea - și deci estimarea parametrilor - are un rol de neînlocuit. De exemplu, pentru a înlătura ambiguitățile, s-a stabilit ca motto “No model without data and no data without model”. Problema nu este nouă, ci s-ar putea spune că este chiar clasică, dar acum este imperios necesară pentru progresul necesar în integrarea cunoștințelor de la diferite niveluri.

Rezultatele și metodele existente sînt încă nesatisfăcătoare, iar dovada o face numărul mare de articole ce se scriu încă în acest domeniu. Această problemă este complexă, și, de obicei, fiecare articol rezolvă o problemă specifică, folosind metode specifice. Cînd modelul este schimbat, sau domeniul valorilor parametrilor este altul, de multe ori metodele existente eșuează. Mai mult decît atît, folosind același model și aceleași date experimentale ca date de intrare, se obțin în cazul anumitor metode prezentate în literatură, rezultate diferite. Din acest motiv, problema estimării parametrilor este încă deschisă, și se impun noi eforturi pentru găsirea de metode mai riguroase și cu o arie de aplicabilitate mai mare. Așa cum arată literatura de specialitate [16], schema generală care se folosește pentru estimarea parametrilor este următoarea: pentru un model dinamic real,

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{F}(\vec{x}, \vec{p}) \quad (3.1)$$

unde  $\vec{x}$  este vectorul de stare, iar  $\vec{p}$  este vectorul parametrilor necunoscuți, se consideră un model:

$$\frac{d\vec{y}}{dt} = \vec{F}(\vec{y}, \vec{q}) \quad (3.2)$$

unde  $\vec{q}$  este necunoscut. Sistemul real (3.1) oferă date experimentale mai mult sau mai puțin complete. De obicei, se cunoaște starea sistemului real în mod parțial, adică se cunosc doar unele componente ale vectorului  $\vec{x}$ . Se integrează modelul (3.2) și se obțin date ale modelului. Se scrie o funcție eroare, de obicei ca suma pătratelor diferențelor între  $\vec{x}$  și  $\vec{y}$ . Marea problemă este cum să fie găsit minimul global al acestei funcții eroare. Dificultatea constă în aceea că funcția eroare are minime multiple. De aici, diverse metode de a depăși această dificultate.

Pentru a ilustra dimensiunea dificultăților întâlnite în estimarea parametrilor, folosind date afectate de zgomot, amintim faptul că chiar pentru modele simple discrete ale funcției logistice,

$$x_{n+1} = 1 - ax_n^2$$

problema nu este rezolvată satisfactor [17].

O alta problemă pe care vrem să o semnalăm este că, în cazul folosirii sincronizării dintre model și datele experimentale, nu este asigurată unicitatea. Acest lucru a fost semnalat cu contraexemple și analizat în mod riguros [18,19]. Mai exact, în [18] este propusă sincronizarea ca metodă în estimarea parametrilor. În [19], sunt date noi rezultate riguroase.

De obicei, în literatură se rezolvă probleme particulare. Căutarea minimului se face cu diferite metode de optimizare. Astfel, se folosesc metode deterministe și metode stohastice de căutare [20,21]. În aceste articole, sînt date rezultate comparative între metode. Se vede clar că pentru același sistem și aceleași date experimentale se obțin soluții – adică parametri - diferiți. Nici măcar pentru o clasă specifică – sistemele S din biochimie – nu există o metodă riguroasă, care să fie cea mai potrivită, așa cum se vede din literatură [22]. Prin urmare, orice îmbunătățire adusă în acest domeniu este binevenită.

### 3.2. Găsirea unei noi metode de estimare a parametrilor

Strategia noastră se bazează pe rezultate anterioare privind controlul și sincronizarea sistemelor haotice [23]. Considerăm că eșecul unor metode se datorează și metodelor de sincronizare folosite, care sînt empirice și alese pe bază de încercări. Metoda noastră de sincronizare este fundamentată matematic și lucrează foarte bine. Aceasta se bazează pe faptul că termenul de cuplaj este scris în mod riguros și fără ambiguități. În plus, matricea Hurwitz care se folosește, și care este arbitrară, dă posibilitatea de a calcula mai multe funcții eroare, care trebuie să aibă același minim global. Acest lucru poate fi folosit în cazul în care funcția eroare are mai multe minime. Practic, dacă o metodă de gradient se oprește într-un minim local, se poate modifica matricea H și nu este nici un motiv ca noua matrice să dea o funcție eroare cu un minim local în același loc. Această facilitate nu o au celelalte metode. Aplicarea acestei metode de sincronizare la estimarea parametrilor a dus la rezultate încurajatoare [24]. Pe scurt aceasta constă în următoarele: în loc de modelul (3.2) de mai sus, noi propunem un alt model:

$$\frac{d\bar{z}}{dt} = \bar{F}(\bar{z}, \bar{q}) + \left( H - \frac{d\bar{F}}{d\bar{x}} \right) (\bar{z} - \bar{x}) \quad (3.3)$$

unde H este o matrice Hurwitz [9]. În cazul nostru, funcția eroare este mult mai netedă, și uneori are un minim global [10], lucru care ne face să sperăm că găsirea minimului se va face mai ușor, deci cu un timp de calcul mai mic. Aceasta înseamnă că, în cazul nostru, căutarea minimului ar fi mai ușoară folosind metode de tip gradient.

### 4. Diseminarea rezultatelor cercetării

Parte dintre rezultatele obținute în anul 2009, în cadrul prezentului contract, au fost publicate în jurnale de specialitate din curentul principal sau au fost prezentate la conferințe internaționale, după cum urmează:

- A fost publicat articolul A. Bîrzu, V. Gáspár, Synchronization of electrochemical oscillators of S-NDR type, *Electrochimica Acta* **55**, 2009, 383-394 (ISI IF 3,078).
- A fost publicat articolul I. Grosu, R. Banerjee, P. K. Roy, S. K. Dana, Design of coupling for synchronization of chaotic oscillators, *Phys. Rev. E* **80**, 2009, 016212 (ISI IF 2,508).
- A fost prezentată comunicarea "Chaos control of chaotic Hindmarsh-Rose models for neurons" la International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications, NOLTA 2009, Sapporo, Japonia.

### Bibliografie

- W. Wang, I. Kiss, J. Hudson, Clustering of Arrays of Chaotic Chemical Oscillators by Feedback and Forcing, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2001, 4954.
- I. Kiss, Y. Zhai, J. Hudson, Collective Dynamics of Chaotic Chemical Oscillators and the Law of Large Numbers, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 2002, 238301.
- I. Kiss, Y. Zhai, J. Hudson, Emerging coherence in a population of chemical oscillators, *Science* **296**, 2002, 1676.
- I. Kiss, C. G. Rusin, H. Kori, J. L. Hudson, Engineering complex dynamical structures: sequential patterns and desynchronization, *Science* **316**, 2007, 1886.
- A. Bîrzu, V. Gáspár, Synchronization of electrochemical oscillators of S-NDR type, *Electrochimica Acta* **55**, 2009, 383-394.
- A. C. Hindmarsh, *ACM-Signum Newsl.* **15**, 1980, 10.
- W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran* 77, Cambridge University Press, 1986.

8. K. Krischer, Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (editori B. E. Conway et al.) vol. **32**, Kluwer Academic, NY, p. 1, 1999.
9. K. Krischer, Nonlinear dynamics in electrochemical systems, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering* (editor R. C. Alkire) vol. **8**, Wiley VCH, Weinheim, p. 89, 2002.
10. I. Z. Kiss, Z. Kazsu, V. Gaspar, Experimental strategy for characterization of essential dynamic variables in oscillatory systems, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2005, 9521.
11. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, NY, 2001.
12. C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3 Auflage, Wiley VCH, Weinheim, 1998.
13. G. Flätgen, K. Krischer, A general model for pattern formation in electrode reactions, *J. Chem. Phys.* **103**, 1995, 5428.
14. M. T. M. Koper, J. H. Sluyters, A simplified approach to the modeling of wave propagation at electrode/electrolyte interfaces, *Electrochim. Acta* **38**, 1993, 1535.
15. E. Klipp, R. Herwig, A. Kowald, C. Wierling, H. Lehrach, *Systems Biology in Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
16. K. Schittkowski, *Numerical Data Fitting in Dynamical Systems*, Springer, NY, 2002.
17. P. E. McSharry, L. A. Smith, Better models from noisy data, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1999, 4385.
18. U. Parlitz, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1996, 1232.
19. W. Yu, G. Chen, J. Cao, J. Lu, U. Parlitz, Parameter identification of dynamical systems from time series, *Phys. Rev. E* **75**, 2007, 067201.
20. C. M. Moles, P. Mendes, J. R. Banga, *Parameter Estimation in Biochemical Pathways: A comparison of Global Optimization methods*, Genome Research 2003, <http://www.genome.org/cgi/doi/10.1101/gr.1262503>.
21. A. Pettinen, T. Aho, O. Smolander et al., Simulation tools for biochemical networks evaluation of performance and usability, *Bioinformatics* **21**, 2005, 357.
22. P. Gennemark, D. Wedelin, Benchmarks for identification of ordinary differential equations from time series data, *Bioinformatics* **25**, 2009, 780.
23. I. Grosu, R. Barnejee, P. K. Roy, S. K. Dana, Design of coupling for synchronization of chaotic oscillators, *Phys. Rev. E* **80**, 2009, 016212.
24. I. Grosu, Parameter Estimation from time series using OPCL Autosynchronization, *Int. J. Bifurcation Chaos* **14**, 2004, 2133.

### **Concluzii**

Luînd în considerare atît obiectivele și activitățile propuse, cît și rezultatele obținute în anul 2009, putem aprecia că gradul de realizare a fost complet.

7.12.2009

Director de proiect.  
Conf. dr. Adrian Bîrzu