

1. NERAVNOTEŽNI SISTEMI, DINAMIČKA STANJA I SAMOORGANIZACIJA

U svim naukama se pretežno izučavaju sistemi koji se nalaze u sebi svojstvenim ravnotežnim stacionarnim stanjima, odnosno, u termodinamičkoj ravnoteži ili njenoj neposrednoj blizini. Međutim, posmatrani sistem se, pod dejstvom neke sile, odnosno spoljnog parametra koji na njega deluje,¹ može menjati u vremenu i tako doći u stanja koja su udaljena od ravnoteže, takozvana neravnotežna stanja. Dinamička stanja kroz koja sistem prolazi su karakteristična za date neravnotežne uslove. Ona se, generalno, dele u dve grupe: prolazna (tranzijentna) i ustaljena (stacionarna).

Prolazna ili tranzijentna stanja su privremena stanja kroz koja sistem prolazi između dva stacionarna. Neki nerevnotežni sistemi za jednu vrednost spoljnog parametra mogu imati više neravnotežnih stacionarnih stanja. Tada za sistem kažemo da je multistabilan. Monostabilnost odgovara slučaju kada za jednu vrednost parametra postoji samo jedno neravnotežno stacionarno stanje. Svaki multistabilan sistem ima po jedno nestabilno neravnotežno stacionarno stanje između dva stabilna. Iako sistem u datom trenutku može biti samo u jednom stanju, u uslovima multistabilnosti neki sistemi se samoorganizuju stvarajući dinamičke strukture nesvojstvene polaznom ravnotežnom stanju², što će biti posebno razmatrano u sledećim glavama knjige. Te dinamičke strukture u vremenu i prostoru, koje zavise od udaljenosti i načina udaljavanja sistema od ravnoteže, zovu se disipativne strukture³. Neprekidan niz neravnotežnih stanja kroz koja sistem prolazi u vremenu predstavlja evoluciju sistema. Evolucija sistema može biti periodična i neperiodična, odnosno haotična.[1-31]

Iako su neravnotežni sistemi sa svojim specifičnim dinamičkim stanjima i sebi svojstvenim načinima samoorganizovanja predmet istraživanja mnogih nauka [1-125], njihovo svesno proučavanje praktično počinje tek u 20. veku, odnosno onda kada su izvedeni prvi eksperimenti sa kontrolisanim

¹ U termodinamici se umesto izraza "parametar sistema", obično koristi izraz "promenljiva stanja sistema".

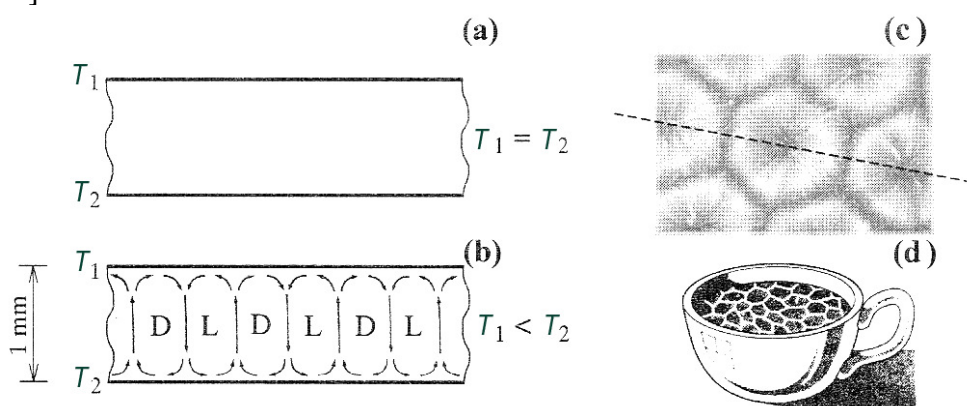
² Generalno, svako spontano uređenje sistema predstavlja samoorganizaciju.

³ Pojam "disipativne strukture" je uveden da bi se napravila razlika između njih i ravnotežnih struktura.

stvaranjem neravnotežnih dinamičkih struktura. Jedan od takvih eksperimenata je izveo francuski naučnik Bénard (Benar) 1900. godine.[4, 14]

1.1. Samoorganizacione pojave u fizičkim sistemima. Bénard-ove strukture

Bénard je ispitivao ponašanje tankog sloja fluida⁴ postavljenog između dve planparalelne ploče, pri različitim stepenima zagrejanosti ploča (slika 1.1(a)). [4, 14]



Slika 1.1. Bénardov fluid. Shematski prikaz fluida između dve planparalelne ploče (a) jednakih temperatura, (b) različitih temperatura. (c) Bénardove ćelije gledane odozgo.⁵ Isprekidanom linijom naznačeno je mesto ortogonalnog preseka kroz fluid. Izgled strukture fluida na preseku shematski je dat na slici (b). Uzlazne putanje kretanja čestica odgovaraju centru šestougla, a silazne njegovim ivicama. (d) Bénard-ove ćelije mogu se uočiti i u svakodnevnom životu, na primer na površini rastvora tople kafe.⁶

Dimenzije površine ploča su mnogo veće nego što je debljina sloja fluida koji se između njih nalazi. U početku, obe ploče imaju istu temperaturu kao i okolina. Može se smatrati da se fluid tada nalazi u ravnotežnom stacionarnom stanju, karakterističnom po tome što su svi njegovi delovi istih osobina. Posmatrani delovi moraju imati mnogo veće dimenzije od dimenzija molekula. Molekuli se, čak i kada je fluid u ravnoteži, kreću stohastički, sudarajući se i razmenjujući pri tome svoje kinetičke energije. Iako na mikro

⁴ Fluid može biti i voda.

⁵ Da bi kretanje čestica fluida bilo uočljivo u fluid su dodati opiljci aluminijuma. Slika 1.1.c preuzeta iz <http://www.etl.noaa.gov/eo/notes/Convection/RBCells.html>.

⁶ Voker, Dž., *Leteći cirkus fizike*, Vuk Karadžić, Beograd, 1986.

nivou uvek postoji nehomogenost, na makro nivou homogenost je ostvarena. Homogenost makro sistema se odnosi na sve veličine koje definišu njegovo stanje. Tako, pod datim uslovima, u sistemu ne postoji ni gradijent gustine, ni gradijent pritiska, kao ni gradijent temperature. Ovaj je zaključak validan samo u slučaju da ne postoji uticaj gravitacionog polja.

Ako se, na trenutak, promeni temperatura jedne od ploča, sistem će biti izveden iz ravnotežnog stacionarnog stanja u kome se do tog trenutka nalazio. U isto stanje će se ponovo spontano vratiti po prestanku delovanja spoljnog parametra, odnosno temperature. Kada se fluid nakon prestanka delovanja spoljnog parametra vrati u polazno ravnotežno stanje, kaže se da je ono asimptotski stabilno.

Međutim, posmatrani fluid se može trajno izvesti iz početnog ravnotežnog stanja držeći donju ploču na temperaturi T_2 koja je viša od temperature gornje ploče T_1 ($T_2 > T_1$). Na taj način se dovodi izvesna količina toplote fluidu. Ako je razlika između T_2 i T_1 relativno mala, u fluidu će se uspostaviti gradijent temperature i gustine. Generalno, zbog razlike temperatura ploča dolazi do raslojavanja fluida. Gustina fluida u donjem delu postaje manja od one u gornjem, što je suprotno spontanom organizovanju fluida koji se nalazi samo pod dejstvom spoljnog parametra privlačne sile Zemljine teže. Sistem će zauzeti neko relativno jednostavno uređeno stanje, različito od ravnotežnog, koje se naziva stanje toplotnog provođenja (kondukcija).

Sa povećanjem temperature donje ploče, povećava se razlika između T_2 i T_1 , a gradijenti posmatranih veličina su sve veći. Novouspostavljena stanja liče na upravo opisano sve do neke kritične vrednosti temperature, kada se fluid iznenada preuredi, obrazujući potpuno novu diskontinualnu dinamičku strukturu sa jasno definisanim makrocelinama (sl. 1.1.(b)). Strukturna jedinica ove nove dinamičke strukture, takozvana Bénardova ćelija, sadrži oko 10^{20} molekula. Molekuli fluida unutar jedne Bénardove ćelije se organizuju tako da se kreću duž pravilnih zatvorenih putanja gradeći ćelije visine oko 1mm. Putanje kretanja molekula unutar jedne ćelije su iste orijentacije, dok se putanje molekula u susednim ćelijama razlikuju po tome što su suprotnih orijentacija (u smeru kretanja kazaljke na satu i obrnuto). Novonastala uređenost sistema je posledica suprotnih delovanja gradijenta temperature i sile zemljine teže na molekule fluida. Entropija ovako uređenog sistema je manja od entropije prethodnog stanja, odnosno novonastala, složena struktura je termodinamički povoljnija u odnosu na onu koja je svojstvena sistemu u stanju toplotnog provođenja. I u ovom slučaju postoji prenos toplote sa donje ploče na gornju, ali sa strogom uređenošću kretanja molekula unutar Bénardovih ćelija. Tada fluid zauzima stanje toplotnog prenošenja ili strujanja (konvekcija).

Sa daljim povećanjem temperature iznad kritične vrednosti karakteristične za uspostavljanje Bénardovih ćelija, stanje fluida se neznatno menja, da bi opet,

na nekoj novoj kritičnoj temperaturi, prešlo u novo stanje u kome se javljaju vrtložne šetajuće strukture poznate pod nazivom turbulencija. Tako fluid prelazi u stanje haosa.

Ako se sada temperatura donje ploče snižava do vrednosti koja odgovara temperaturi gornje ploče, fluid prolazi kroz sva već opisana stanja, a prelazi iz jednog oblika uređenosti u drugi (bifurkacija), dešavaju se na već pomenutim kritičnim vrednostima temperature.

Za isti fluid opisani eksperiment je potpuno ponovljiv nebrojeno puta. Znači, opisane dinamičke strukture nastaju i nestaju pri tačno određenim kritičnim vrednostima temperature i bez obzira na to da li se kritične temperature postižu zagrevanjem ili hlađenjem donje ploče. U tom smislu opisana pojava predstavlja determinističku pojavu. Nedeterministička karakteristika opisane pojave ogleda se u tome što nije moguće predvideti tačan položaj Bénardovih ćelija. Svaki kritični prelaz iz jednog oblika uređenosti fluida u drugi (tačka u kojoj dolazi do promene dinamičkih stanja) predstavlja događaj zavisen od celokupnog stanja fluida, ali i osetljiv na fluktuacije oko srednjih vrednosti svih parametara stanja sistema, pa i na prisustvo nečistoća i drugih uzročnika šuma. Zato se celokupna evolucija sistema može analizirati metodama karakterističnim za determinističke pojave, a izbor mogućeg puta u kritičnoj tački, metodama karakterističnim za stohastičke pojave.

Na opisanom primeru jasno se vidi kako se u neravnotežnim uslovima javljaju novi oblici uređenosti, koji su različiti od onih koje srećemo u stanju ravnoteže. Pojava ovakvih, specifičnih, oblika samoorganizacije je kasnije uočena i u drugim sistemima.[1-31]

1.2. Samoorganizacione pojave u hemijskim i fizičko-hemijskim sistemima

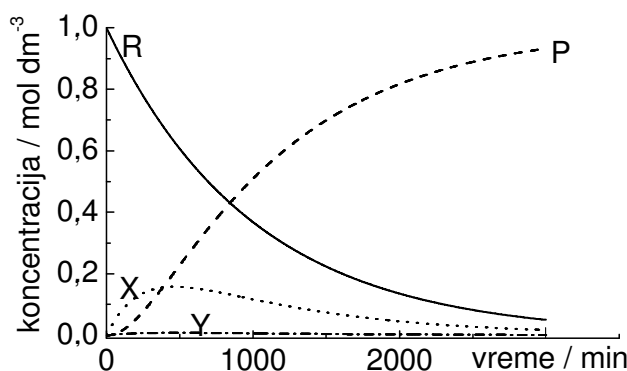
Poznato je da u toku hemijske reakcije koncentracije reaktanata monotonno opadaju, a koncentracije produkata monotonno rastu sa vremenom sve dok se reakcioni sistem ne ustali, odnosno dok ne dosegne stanje hemijske ravnoteže. Brzine opadanja koncentracije reaktanata i brzine porasta koncentracije produkata zavise od načina reagovanja prisutnih vrsta, ali i od uslova pod kojima se reakcija odvija. Tako, na primer, promena temperature ili dodatak katalizatora mogu promeniti brzinu hemijske reakcije, pri čemu monotonost veličine ili funkcije koja opisuje pomenuto opadanje koncentracije reaktanta ili porast koncentracije produkta, biva obično zadržana. Neka se složena reakcija odvija uz učešće niza intermedijera čije su početne

koncentracije jednake nuli. U opštem slučaju, njihove koncentracije će monotono rasti i opadati prolazeći kroz maksimum, slika 1.2.[31-37]

Dugo se smatralo da je ovo i jedini mogući način odvijanja hemijske reakcije. Međutim, 20-tih godina dvadesetog veka, Bray (Brej) uočava nemonotono nastajanje gasovitog kiseonika pri razlaganju vodonikperoksida na vodu i kiseonik u kiseloj sredini u prisustvu jodata (sl. 1.3.) [38]⁷



Pošto je primećeno da se reakcija odvija preko niza intermedijera kao što su Γ , I_2 , HIO , HIO_2 i drugi, nametnulo se pitanje kakva je njihova evolucija u vremenu? [29-33,38-65]

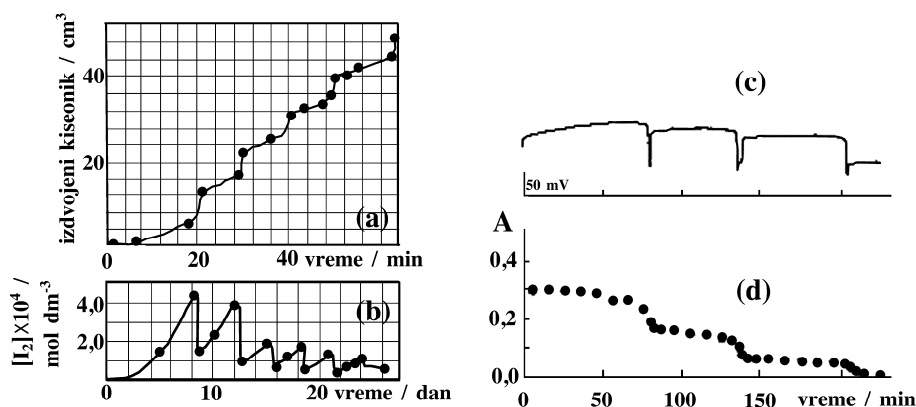


Slika 1.2. Monotona evolucija koncentracije reaktanta R, produkta P i intermedijera X i Y u slučaju reakcije tipa $\text{R} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{P}$. Početne koncentracije reakcionih vrsta u mol/dm^3 su: $r_0 = 1,0$, $p_0 = x_0 = y_0 = 0,0$; $k_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $k_3 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Praćenjem koncentracija nekih intermedijera, lako se moglo ustanoviti da one periodično rastu i opadaju sa vremenom u pravilnim vremenskim razmacima sinhronim sa periodičnim promenama brzine oslobađanja gasovitog kiseonika (slika 1.3.). Zbog toga je ova reakcija, a i sve njoj srodne, dobila naziv oscilatorna hemijska reakcija, a sistem u kome se ona realizuje, hemijski

⁷ Opisana reakcija je u literaturi poznata pod imenom Bray-Liebhafsky (BL) oscilatorna reakcija. Naziv reakcije, koju je otkrio i definisao Bray [38], nastao je spontano, iz poštovanja prema izuzetnom doprinosu u ispitivanju navedene reakcije koji je, pored Braya, dao i Liebhafsky tokom svojih dugogodišnjih istraživanja. (Detaljno o reakciji u 9. poglavlju.)

oscilator.⁸ Koncentracije reaktanata i produkata u oscilatornoj reakciji se ne menjaju oscilatorno kao u slučaju intermedijera, već se menjaju kaskadno odražavajući periodične promene brzina njihovih nastajanja, odnosno nestajanja.



Slika 1.3. Evolucija izdvojenog kiseonika iz reakcionog rastvora (a), koncentracije joda (b), logaritma koncentracije jodida ispoljene preko potencijala jodid-jon osetljive elektrode (c) i koncentracije vodonikperoksida ispoljene preko apsorpcije odgovarajućeg kompleksa vodonikperoksida i titaniloksalata (d). Početne koncentracije u mol·dm⁻³ na slici (a): $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,90 \times 10^{-1}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 9,40 \times 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,65 \times 10^{-2}$, ($T = 60,0$ °C); na slici (b): $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,27 \times 10^{-1}$, $[\text{HIO}_3]_0 = 9,00 \times 10^{-3}$ ($T = 25,0$ °C) na slikama (c) i (d): $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,98 \times 10^{-2}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 6,62 \times 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,45 \times 10^{-2}$ ($T = 60,0$ °C). (slike (a) i (b) preuzete iz ref. 38, a slike (c) i (d) iz ref. 60)

Već u prvom objavljenom radu o Bray-Liebhafsky (Brey-Liphafski, BL) reakciji 1921. godine [38], primećeno je da se ona ostvaruje kroz dva složena stupnja koja naizmenično dominiraju, a koji su posledica činjenice da vodonikperoksid može biti i redukciono i oksidaciono sredstvo. Međutim, neočekivane eksperimentalne pojave, zapažene već tada, a i kasnije, nisu mogle biti objašnjene jednostavnim mehanizmom. Na primer, već tada je primećeno da se kiseonik izdvaja u daleko većoj količini za vreme dominacije procesa u kome je vodonikperoksid oksidaciono sredstvo, a kada se ne javlja kao produkt u stehiometrijskoj jednačini koja opisuje pomenuti proces oksidacije. Zbog takvih problema, Liebhafsky je uradio dodatna istraživanja koja su dala neophodne kinetičke podatke o BL reakciji, ali i otvorila nove probleme. Bray-Liebhafsky reakcija se izučavala, a i danas izučava sa ciljem objašnjenja njenog mehanizma koji bi trebalo da objasni egzotična ponašanja ovog sistema,

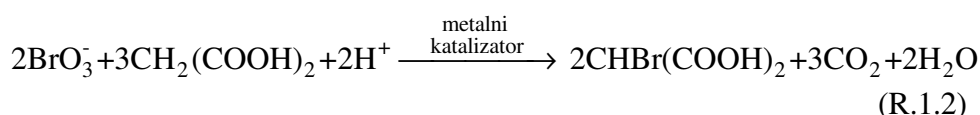
⁸ Kako periodičnost hemijskih oscilatora podseća na periodičnost mehaničkih oscilatora, u literaturi se za hemijski oscilator može sresti i naziv hemijski sat.

ali i kao prototip za ispitivanje složenih hemijskih i biohemijskih procesa. Zato će joj, u okviru ove knjige, biti posvećeno posebno poglavlje (Poglavlje 9.).

Međutim, istraživanja ovog relativno jednostavnog homogenog i neorganskog hemijskog oscilatora bivaju napuštena u dužem vremenskom periodu zbog nemogućnosti neposrednog simultanog praćenja kinetički značajnih vrsta u reakciji kao posledica tada slabo razvijene eksperimentalne tehnike. Sama pojava, iako nedvosmisleno eksperimentalno ostvarena dugo nije bila zapažena od strane drugih naučnika. Tek u drugoj polovini dvadesetog veka kada su se pojavile nove eksperimentalne tehnike, postaje predmet izučavanja više istraživača.

Nezavisno od prethodnih istraživanja, sredinom dvadesetog veka, Белоусов (Bjelousov) otkriva drugu oscilatornu hemijsku reakciju pri ispitivanju katalizovane oksidacije limunske kiseline bromatnim jonima u kiselj sredini.[16] Kao metalni katalizator koristio je cer, koji je u toku reakcije periodično menjao svoje oksidaciono stanje iz Ce^{4+} u Ce^{3+} i obrnuto.⁹ Белоусов je imao velikih problema pri pokušaju objavljivanja svog otkrića, jer se ono, na prvi pogled, kosilo sa osnovnim zakonitostima termodinamike. Međutim, Жаботинский (Žabotinski), ne samo da je potvrdio pomenuto otkriće, već je pokazao da je isti tip reakcije moguć ako se limunska kiselina zameni malonskom ili nekom drugom organskom kiselinom, a cer-katalizator drugim oksido-redukcionim katalizatorima kao što su $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ i $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [16(a), 21, 23]. Tek nakon radova Жаботинский-og pomenuta reakcija je dobila opšte prihvaćen naziv Белоусов-Жаботинский (BZ).

Ukupna hemijska reakcija razlaganja malonske kiseline u prisustvu bromata u kiselj sredini može se predstaviti sledećom stehometrijskom jednačinom:

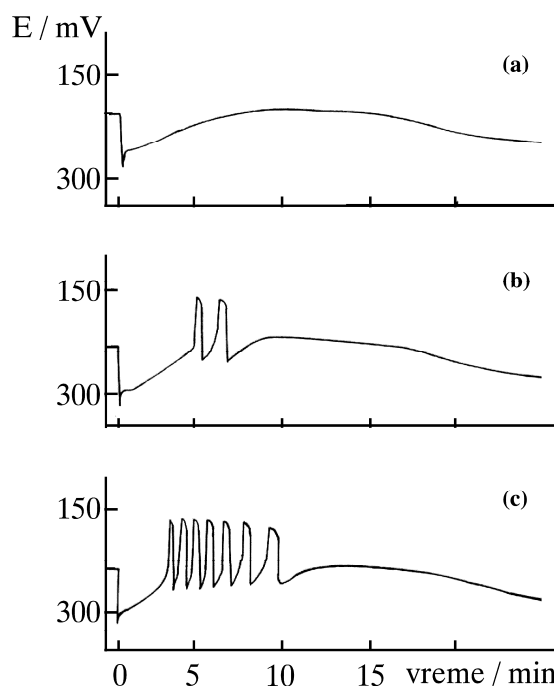


U ovoj reakciji se, slično kao i u slučaju BL reakcije javlja niz intermedijera. Koncentracione promene bromida u vremenu u BŽ sistemima različitih početnih sastava mogu se ilustrovati oscilogramima dobijenim korišćenjem Br^- -jon osetljive elektrode (slika 1.4.).

Evolucija BŽ sistema se može pratiti i vizuelno, pošto višak Ce^{4+} daje rastvoru svetlo žutu boju, dok višak Ce^{3+} jona utiče da rastvor postane bezbojan. Zato, u toku procesa, sistem periodično menja boju iz žute u bezbojnu, a dužina

⁹ Originalni rastvor se sastojao od 2,00 g limunske kiseline, 0,16 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 0,20 g KBrO_3 , 2,0 mL H_2SO_4 (1:3) i H_2O do zapremine od 10,0 mL.

perioda oscilovanja je određena periodičnom dominacijom reakcionih puteva koji se sukcesivno smenjuju, a čiji mehanizmi obezbeđuju zastupljenost jednog, odnosno drugog oksidacionog oblika cera. [15, 16]

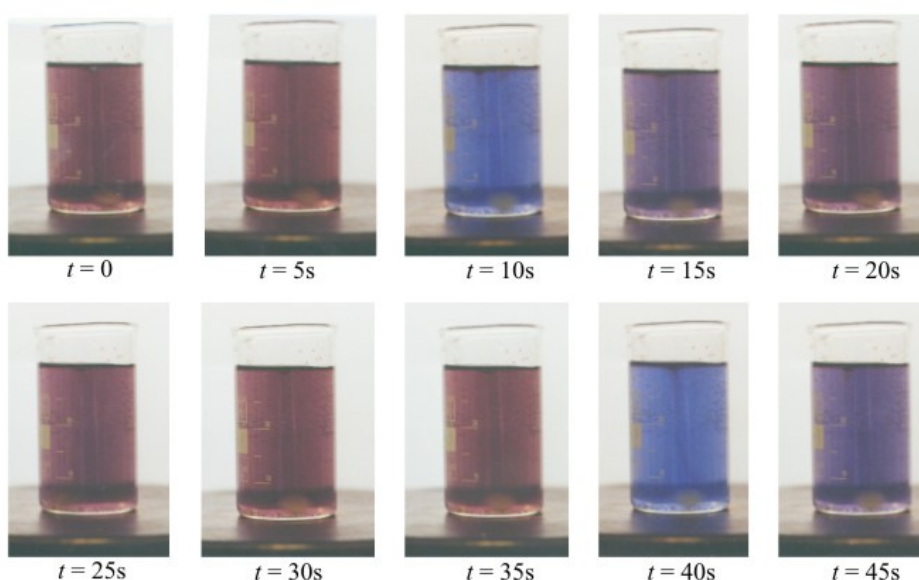


Slika 1.4. Potenciometrijski zapis Br^- -jon osetljive elektrode u funkciji vremena u toku BŽ reakcije. Početne koncentracije u mol dm^{-3} su: $[\text{KBrO}_3]_0 = 6,30 \times 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$, $[\text{KBr}]_0 = 1,50 \times 10^{-5}$, $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3]_0 = 2,50 \times 10^{-3}$, $T = 318,2$ K, (a) $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 9,00 \times 10^{-3}$, (b) $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 1,20 \times 10^{-2}$, (c) $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 1,60 \times 10^{-2}$. [66(a), 67(a)]

Ukoliko se Ce zameni redoks indikatorom feroin¹⁰, periodične promene boje BZ rastvora postaju izraženije. U prisustvu feroina, boja rastvora prelazi iz crvene u plavu, slika 1.5. Naizmenična promena boje rastvora je posledica naizmenične dominacije crvenog kompleksa Fe(II), a potom plavog kompleksa Fe(III) sa fenatrolinom. Ovi vizuelni efekti su omogućili otkriće novog fenomena koji se u tankim slojevima reakcionog sistema ispoljava kao takozvani putujući talas. Tada dolazi do sprežanja dva procesa: hemijske reakcije i radijalne difusije reakcionih vrsta. Ako se u Petrijevoj šolji formira tanki sloj od homogenog (predhodno mešanog) BZ reakcionog rastvora, sloj će u početku biti uniformne boje. Vremenom na pojedinim mestima (reakcionim

¹⁰ Rastvor kompleksa 1,10-fenatrolin-Fe(II).

centrima), u datoj tački, boja će početi da se menja¹¹. U odnosu na tu tačku, koju uslovno možemo nazvati isvorom talasa, ispoljiće se vremenska radijalna raspodela mesta u kojima je BZ reakcije u istoj fazi. Naime, prvobitna homogena obojenost će se promeniti u vremenski promenljivu obojenost istom bojom radijalno raspoređenih mesta oko izvora talasa. Tako će se stvoriti iluzija talasnog kretanja mase reakcionog rastvora (slika 1.6).¹² Postojanje više reakcionih centara vodi ka svojevrsnoj dinamici sistema ispoljenoj kroz hemijsku interferenciju putujućih talasa [16, 19, 23].¹³



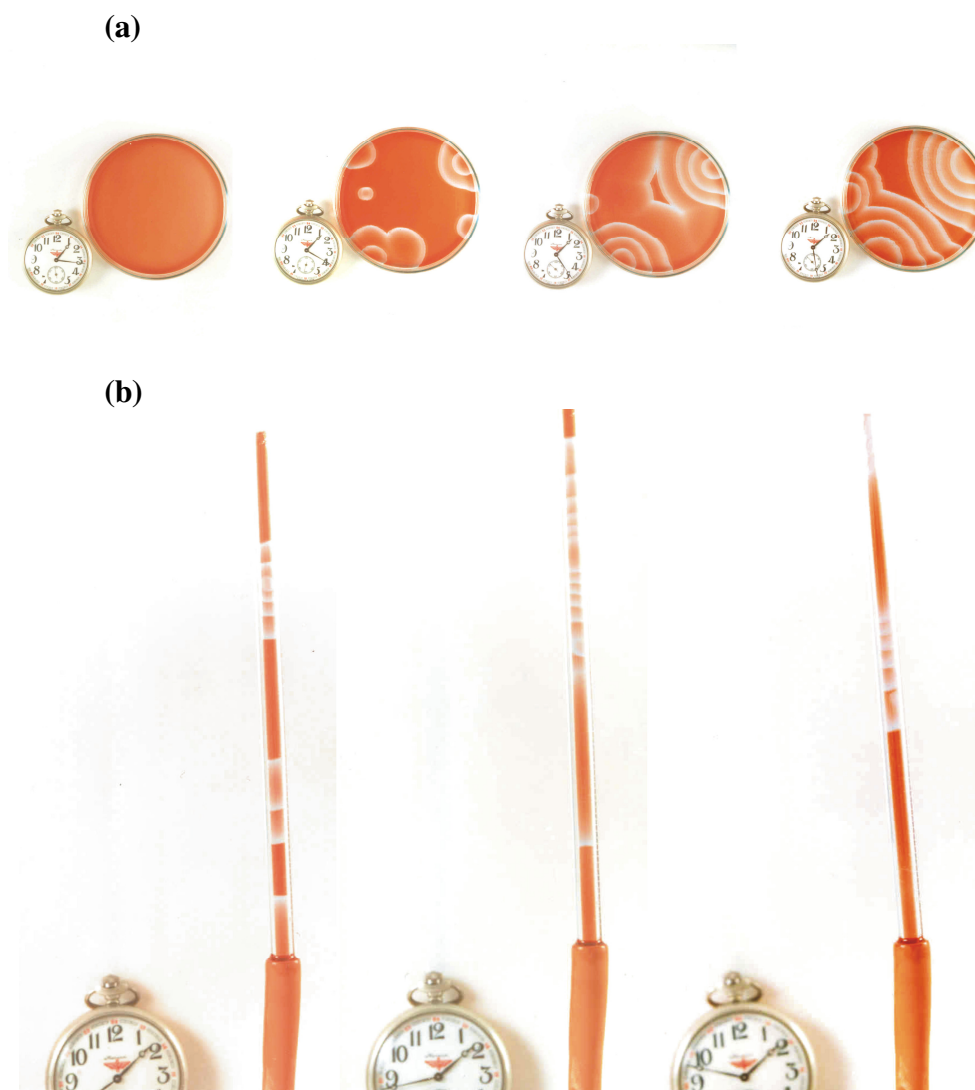
Slika 1.5. Fotografije reakcionog rastvora BŽ oscilatora sa feroinom u različitim trenucima evolucije.¹⁴

¹¹ Reakcioni centri će se stohastički pojaviti usled nehomogenosti površine dna Petrijeve šolje ili prisutnih nečistoća. Oni se mogu generisati i ukapavanjem, na primer prekusora ili mehaničkom inicijacijom (dodirom rastvora staklenim štapićem).

¹² Naime, putujući talasi se mogu dobiti ako se koristi reakcioni rastvor uzet iz zatvorenog dobromešajućeg reaktora u kome je BŽ reakcija već u oscilatornom režimu. Tada nije potrebno ukapavanje reaktanta. Reakcioni centri će se stohastički pojaviti i od njih će se širiti putujući talasi. Reakcioni centri se javljaju spontano u BŽ rastvoru nakon izvesnog vremena.

¹³ Reakcioni sistem se može shvatiti kao skup reakcionih ćelija u kojima reakcije mogu biti u istoj fazi, ali i ne moraju. Njihovim međusobnim sprežanjem, razmenom mase i toplote, utiče se na tok reakcije u svakom od njih pojedinačno što se ispoljava kao svojevrsna fluktuacija koncentracija vrsta i količine toplote u vremenu i prostoru po celoj reakcionoj masi. U dobro-mešajućim reaktorima efekti difuzije su zanemarljivi i reakcija je u istoj fazi evolucije u celoj masi reakcionog rastvora.

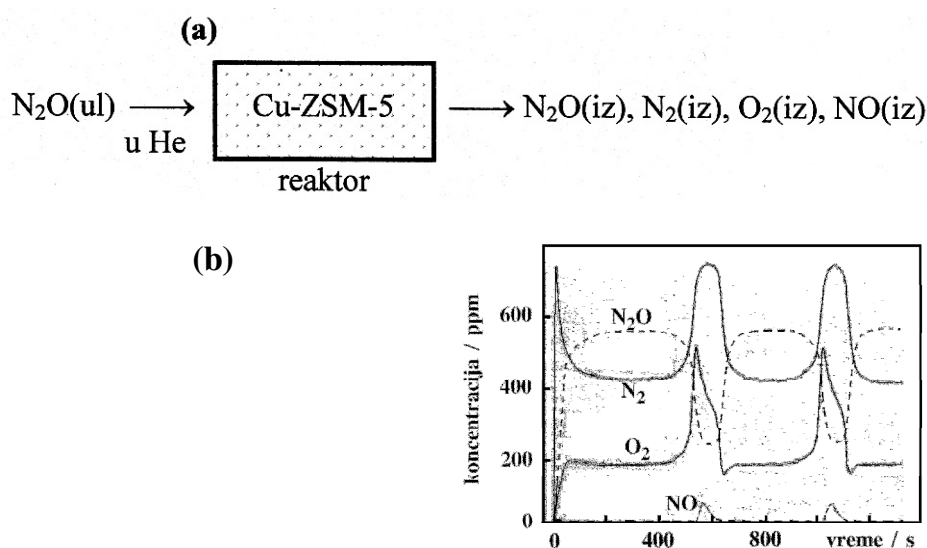
¹⁴ Slika preuzeta iz <http://de.wikipedia.org/wiki/Belousov-Zhabotinsky-Reaktion>.



Slika 1.6. Putujući talasi u slučaju BŽ reakcije: (a) u tankom sloju tečnosti, kada radijalna difuzija vrsta postaje kinetički značajna prouzrokujući fazni pomeraj reakcije u pravcu difuzije, a difuzija vrsta u pravcu normalnom na površinu reakcionog rastvora ima zanemarljiv uticaj na celokupni proces, pa se sistem može opisati kao dvodimenzionalni; (b) u uzanom stubu tečnosti (unutrašnjeg prečnika oko 4 mm), kada difuzija duž stuba tečnosti ima odlučujući uticaj na celokupni proces, pa se sistem može opisati kao jednodimenzionalni. [65]

Kombinovanjem Bray-Liebhafsky i Белоусов-Жаботинский oscilatora dobijen je nov oscilatorni sistem, u literaturi poznat kao Briggs-Rauscher-ov (Brigs-Raušerov, BR) oscilator [47].¹⁵

Iako se pomenute egzotične pojave dešavaju u uzanom opsegu vrednosti promenljivih koje određuju stanje sistema, danas su poznati mnogi oscilatori u hemiji i fizičkoj hemiji. Tako su oscilatorne promene koncentracija hemijskih vrsta prateća pojava mnogih heterogenih procesa [8, 9, 75-88]. Jedan primer je razlaganje azotsuboksida (N_2O), na azot (N_2) i kiseonik (O_2), na zeolitu Cu-ZSM-5 u protočnom reaktoru (Slika 1.7 (a)). [75-83]

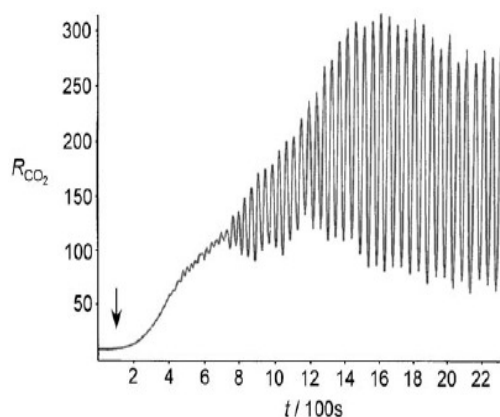


Slika 1.7. Razlaganje azotsuboksida (N_2O) na azot (N_2) i kiseonik (O_2) na katalizatoru zeolitu Cu-ZSM-5 u protočnom reaktoru. (a) Šema protočnog reaktora. Noseći gas je helijum (He). (b) Oscilatorna evolucija koncentracija supstancija N_2O , N_2 , O_2 i NO na izlazu iz reaktora. Poslednje tri hemijske vrste nastaju u reaktoru.[77, 82, 83]

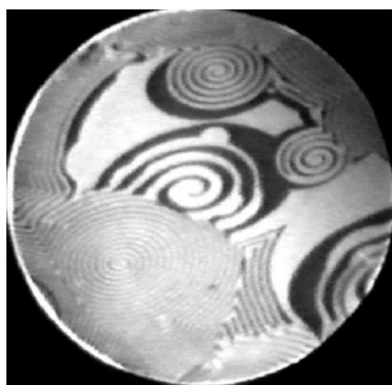
U protočni (otvoreni) reaktor (poglavlje 2.2.), u kome se nalazi katalizator zeolit Cu-ZSM-5, pomoću helijuma kao nosećeg gasa uvodi se azotsuboksid, koji je reaktant. Iz reaktora se izvode, pored N_2O i helijuma, produkti razlaganja azotsuboksida: NO, N_2 i O_2 . Na izlazu iz reaktora se, različitim detektorima, jasno prate oscilatorne promene njihovih koncentracija (slika 1.7.(b)).

¹⁵ Beogradska grupa istraživača sa Fakulteta za fizičku hemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Farmaceutskog fakulteta, Instituta za opštu i fizičku hemiju i Centra za multidisciplinarne nauke u Beogradu ispituje dinamiku, kinetiku i primenu sve tri pomenute reakcije.

Drugi primer je katalitička oksidacija CO na Pt(110), slika 1.8 i 1.9, koju je istraživao Ertl¹⁶ sa saradnicima.[84-87]



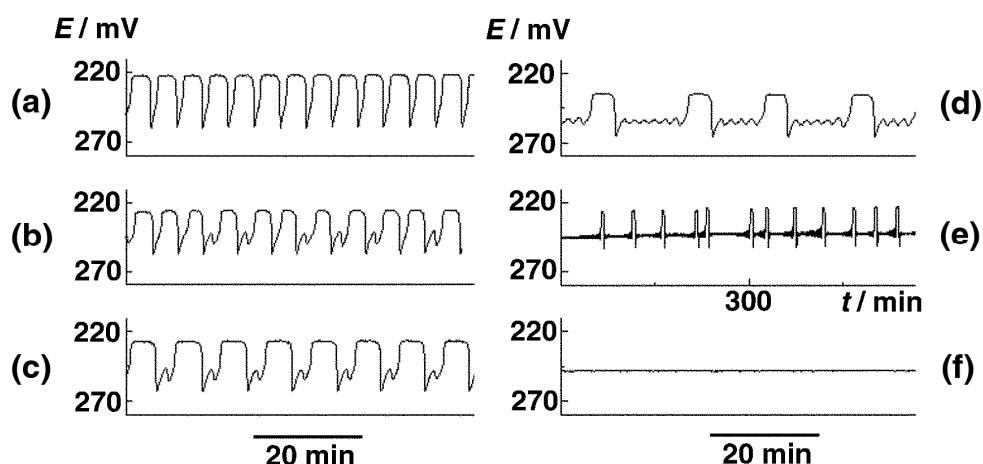
Slika 1.8. Promena brzine katalitičke oksidacije CO do CO₂ (R_{CO_2}) na Pt(110) u vremenu t ; $T = 470 \text{ K}$, parcijalni pritisak ugljenmonoksida $P_{\text{CO}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. [84-86]



Slika 1.9. Putujući talasi pri katalitičkoj oksidaciji CO do CO₂ na Pt(110) snimljeni tehnikom fotoemisione elektronske mikroskopije (PEEM); $T = 488 \text{ K}$, parcijalni pritisak ugljenmonoksida $P_{\text{CO}} = 4,3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ i kiseonika $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$. Dijametar slike je $500 \mu\text{m}$. [87]

¹⁶ Gerhard Ertl (1936-) je dobio Nobelovu nagradu 2007. godine za rezultate iz oblasti Nelinearnih nauka, odnosno istraživanja na atomskoj skali fenomena i samoorganizacije u procesima heterogene katalize.

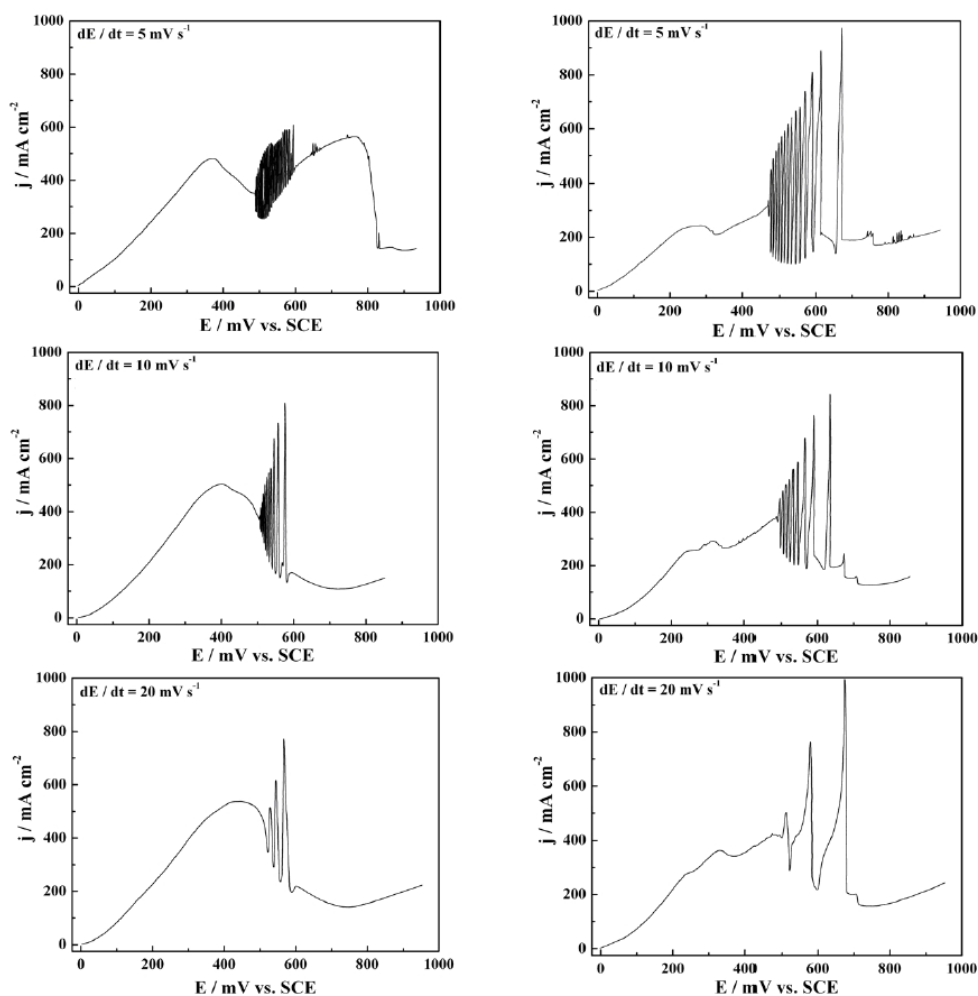
Pored oscilatorne evolucije i niza drugih dinamičko-kinetičkih pojava, u hemijskim sistemima je moguće zapaziti i prelaz sistema u kontrolisani haos, kao i postepen izlazak iz njega (slika 1.10). Na slikama 1.10.(a) i (c) se vide različite, ali pravilne dinamičke strukture u vremenu, dok se na slikama 1.10.(b), (d) i (e) jasno uočavaju poremećaji dinamičkih struktura (haos).



Slika 1.10. Dinamičke strukture BL reakcije ostvarene u protočnom reaktoru pri konstantnoj brzini protoka $k_f = 3,24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i konstantnom sastavu ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,55 \times 10^{-1}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 4,74 \times 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,79 \times 10^{-2}$) i različitoj temperaturi: (a) $T = 52,8 \text{ }^\circ\text{C}$, relaksacione oscilacije velike amplitude; (b) $T = 50,3 \text{ }^\circ\text{C}$, haos; (c) $T = 49,8 \text{ }^\circ\text{C}$, oscilacije mešanih modova (pravilno raspoređene oscilacije sa velikim i malim amplitudama); (d) $T = 48,8 \text{ }^\circ\text{C}$, haos; (e) $T = 47,8 \text{ }^\circ\text{C}$, haos; (f) $T = 47,6 \text{ }^\circ\text{C}$, stabilno neravnotežno stacionarno stanje. [63, 88]

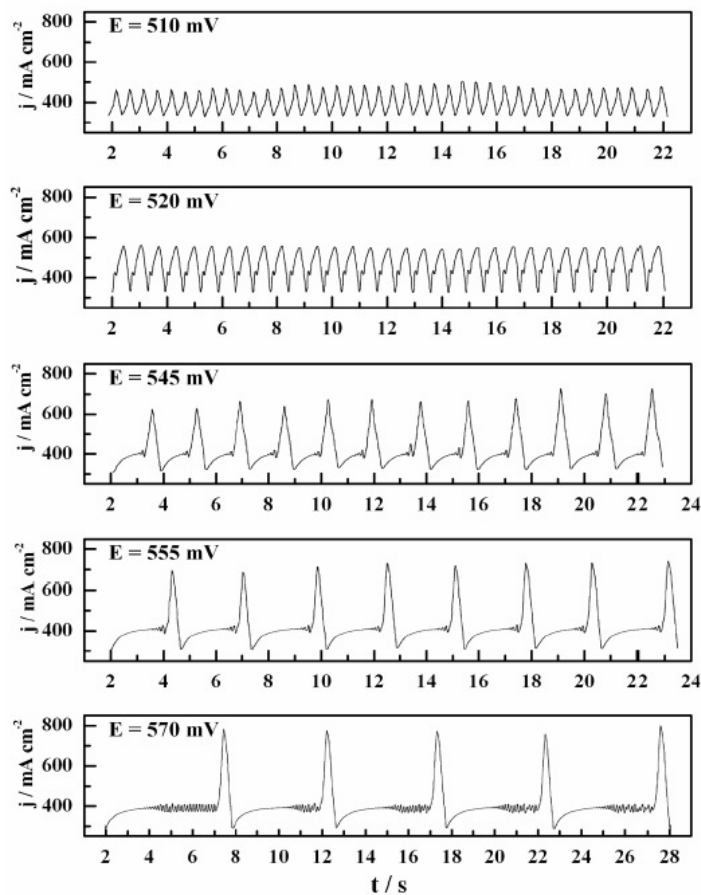
Potrebno je napomenuti da postoji jedna grupa elektrohemijskih oscilatora u kojima su oscilacije uzrokovane procesima na elektrodama. One se mogu generisati u elektrohemijskim sistemima pri anodnoj ili katodnoj polarizaciji elektroda u potenciostatskim ili galvanostatskim uslovima. [89-101] Na primer, anodnom polarizacijom niza metala (Ag, Fe, Cu, Zn, In, itd.), mogu se generisati *struja-potencijal* polarizacione krive oscilatorne forme. Na slici 1.11 su prikazane polarizacione krive sistema $\text{Cu}|\text{CF}_3\text{COOH}$ generisane sa različitim brzinama polarizacije u smeru rastućih pozitivnih potencijala i obrnuto, gde se jasno uočava domen potencijala u kome se mogu ostvariti oscilatorni fenomeni. [99] Strujne oscilacije u vremenu pri konstantnom naponu polarizacije zavise od zadatog napona, slika 1.12. I ovde, slično kao u slučaju prikazanom na slici 1.10, postoje evolucije okarakterisane veliko-

amplitudnim oscilacijama, ali i oscilacijama mešanih modova gde se u jednom periodu pojavljuje jedna velika i jedna mala oscilacija, zatim, jedna velika i tri male oscilacije, kao i haotična kombinacija jedne velike i niza malih oscilacija.

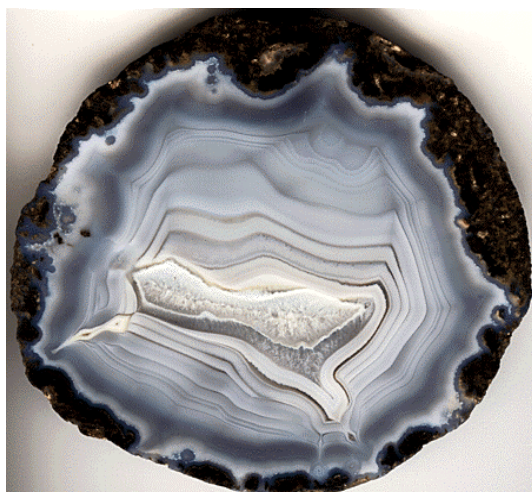


Slika 1.11. Struja-napon krive polarizacije sistema Cu|0,5 M CF_3COOH generisane različitim brzinama polarizacije u smeru priraštaja potencijala (i obrnuto) na temperaturi od 25°C . [99]

Periodičnost strukture, koje podsećaju na one prikazane na slici 1.6 (a), mogu se zapaziti i u čvrstim telima (slika 1.13) One mogu shvatiti kao zamrznuti putujući talasi.



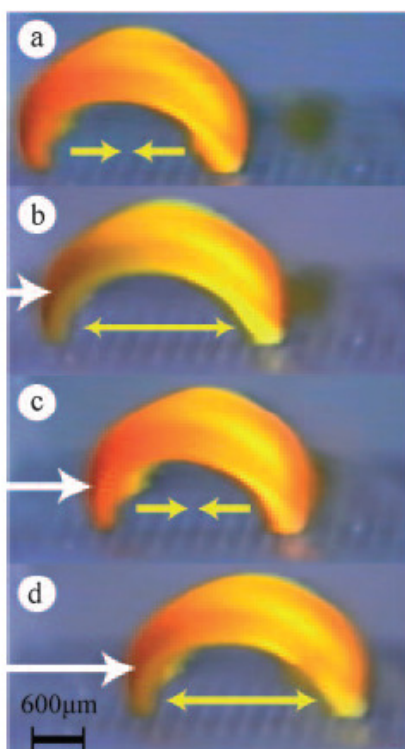
Slika 1.12. Strujne oscilacije elektrohemijskog sistema Cu/0,5 M CF_3COOH generisane pri različitim naponima polarizacije Cu-elektrode. [99]



Slika 1.13.

Ahat je po hemijskom sastavu silicijum-dioksid sa primesama minerala. Koncentrične šare (zamrznuti putujući talasi) u strukturi ahata potiču od primesa.[102]

Posebno su interesantne pojave izazvane odigravanjem oscilatornih procesa u želatinoznom medijumu ograničane mase pločastog oblika. Zahvaljujući periodičnim promjenama koncentracija vrsta u vremenu u gelu dolazi do periodičnog bubrenja što izaziva njegovo kretanje slično kretanju crva, slika 1.14.

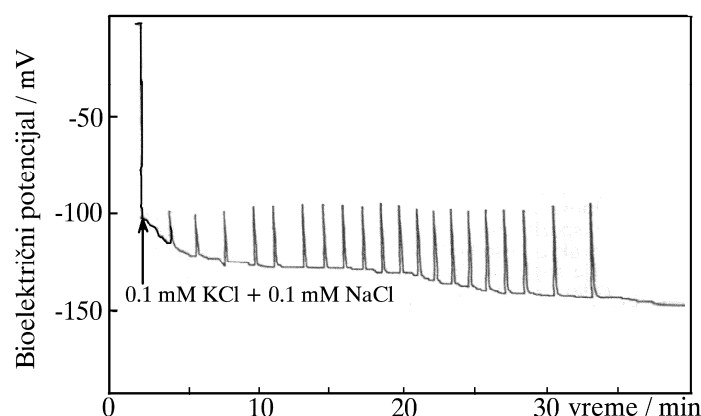


Slika 1.14. Sekvencije autonomnog kretanja mase gela po rebrastoj ploči sa izrazito asimetričnim brežuljcima. Tokom faze istezanja (b i d) prednji kraj slobodno klizi unapred, dok je kretanje zadnjeg kraja unazad ograničeno rebrastim reljefom podloge. Tokom faze skupljanja (a i b), kretanje prednjeg kraja unazad je ograničeno, ali zadnji kraj klizi unapred. Dalje ponavljanje periodičnog istezanja i skupljanja vodi kretanju gela unapred.[103]

1.3. Samoorganizacione pojave u biološkim i ekološkim sistemima

Gore pomenuta ispitivanja homogenih hemijskih oscilatora (BL i BŽ) verovatno ne bi imala velikog odjeka u nauci da nekako u isto vreme kada je Жаботинский objavio svoje rezultate, nisu otkrivene slične pojave i u biohemijskim sistemima [104-115]. Na primer, analizirane su oscilacije koncentracije intermedijera u procesu glikolize [105, 107, 108], periodična evolucija akcionih potencijala i oscilacije membrane nervnih vlakana [108, 109], molekularne osnove oscilovanja koncentracije intermedijernih vrsta u toku fotosinteze [107, 108] i druge pojave samoorganizacije procesa u biološkim sistemima.[112-115] Među navedene pionirske radove možemo svrstati i one koji

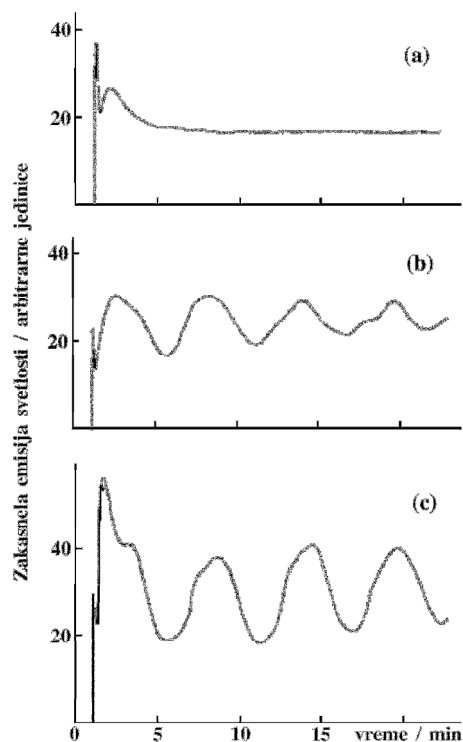
se odnose na izučavanje oscilovanja bioelektričnog potencijala citoplazme ćelije slatkovodne alge *Nitella mucronata*, koja su izvedena u našoj zemlji (slika 1.15) [114-116].



Slika 1.15. Oscilovanje bioelektričnog potencijala citoplazme izmereno u živim ćelijama slatkovodne alge *Nitella mucronata* dobijeno uvođenjem u citoplazmu mikroelektrode spregnute sa mikroelektrodom uvedenom u rastvor u kome se alga nalazi. [114, 115]

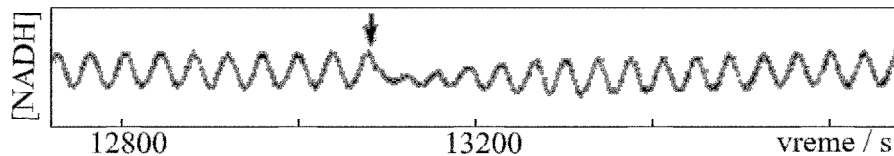
U suštini, svi procesi u živim organizmima imaju mogućnost da pod određenim uslovima ispolje neku vrstu periodičnosti. [108] S jedne strane, ovi procesi su direktno uslovljeni periodičnim promenama spoljnjih parametara do kojih dolazi, na primer, usled smene dana i noći, ili usled smene godišnjih doba. Periodična promena spoljnjeg parametra, nameće promene procesa u živom sistemu, zbog kojih se on prilagođava novim uslovima. S druge strane, biohemijski procesi mogu biti dovedeni u oscilatorno stanje kada iznenadna promena koncentracije nekog od učesnika u reakciji prouzrokuje promenu odnosa zastupljenosti alternativnih procesa u sistemu, odnosno drugih mogućih reakcionih puteva posmatrane složene reakcije. Promena spoljnjeg parametra, koja ne mora biti periodična, takođe može izazvati promenu dinamičkog stanja sistema (slika 1.16).

Da bi se procesi u neživim sistemima, kao što su hemijski i fizički sistemi koji su predhodno razmatrani, odvijali u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže, potrebno je da sistem neprekidno razmenjuje energiju, ili energiju i masu sa okolinom. Za razliku od neživih sistema, u kojima spoljnu prisilu nameće istraživač odabiranjem uslova izvođenja reakcije, procesi u živim sistemima se odvijaju spontano kao rezultat unosa hrane i vode i eliminacije nepotrebnih produkata metabolizma. Na taj način, živi sistemi predstavljaju klasičan primer neravnotežnih sistema.

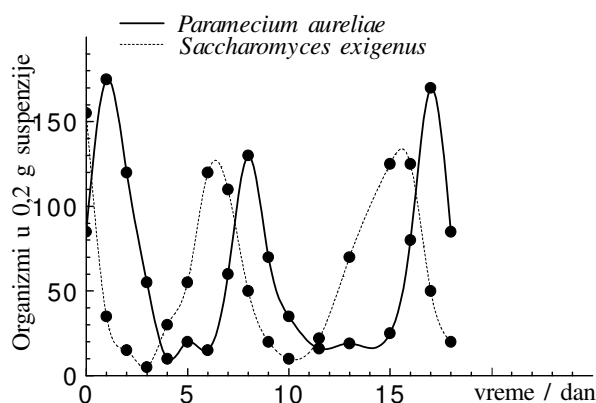


Slika 1.16. Zakasnela emisija svetlosti merena na intaktnom segmentu lista kukuruza (a) kada biljka nije bila izložena suši (b) i (c) kada je biljka bila izložena različitim vidovima suše.[117]

Samoorganizacija se u živim sistemima javlja na različitim nivoima organizacije. [108, 109, 115, 116] Molekuli su u živim sistemima organizovani u funkcionalne i strukturne jedinice, makromolekulske komplekse (ribozom, nukleozom, hromatin), ćelijske organele, ćelije, tkiva, organe i organizme. Biohemijski procesi koji se odvijaju unutar jedne ćelije spregnuti su u vremenu i prostoru. Na primer, pobuđivanjem površinskih receptora koji se nalaze u plazma membrani aktivira se niz procesa u citoplazmi, čiji je krajnji ishod transkripcija gena u ćelijskom jedru. U višćelijskim sistemima, biohemijski procesi su spregnuti između istorodnih ćelija (na slici 1.17 je dat primer sprežavanja glikolitičkih oscilacija u suspenziji ćelija kvasca), istorodnih ćelija tkiva i organa, između ćelija koje pripadaju različitim tkivima i organima i tako redom. Pri tome, ćelije neprestano nastaju i odumiru, a ceo organizam se menja: razvija, raste, razmnožava, oboljeva i umire. Osim toga, različite biološke vrste žive zajedno na istim staništima, hrane se istom hranom, ili jedne drugima, i tako uzajamno utiču na brojnost i rasprostranjenost populacija (slika 1.18) i grade samoorganizovane ekološke sisteme.



Slika 1.17. Oscilacije u koncentraciji NADH (redukovani oblik nikotinamid-adenin-dinukleotida) u suspenziji živih ćelija kvasca. Reakcija se odvija u otvorenom reaktoru pri čemu se glukoza, rastvor cijanida i sveža suspenzija ćelija kvasca neprestano uvode u reakcionu posudu. Glukoza je hranljiva supstancija koja se metabolički razlaže u procesu glikolize, a cijanidima se blokira respiratorni lanac enzima i tako onemogućava razlaganje glukoze u procesu ćelijskog disanja. Koncentracija NADH se menja oscilatorno u citoplazmi svake ćelije pojedinačno, prolazi kroz ćelijski zid u ekstracelularni prostor i tako utiče na sinhronizaciju procesa glikolize između različitih jedinki. Strelicom je označen trenutak kada se u reakcionu sud doda $1,11 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} glukoze. Oscilacije u koncentraciji NADH za trenutak prestaju i ponovo se sinhronizovano uspostavljaju.[119]

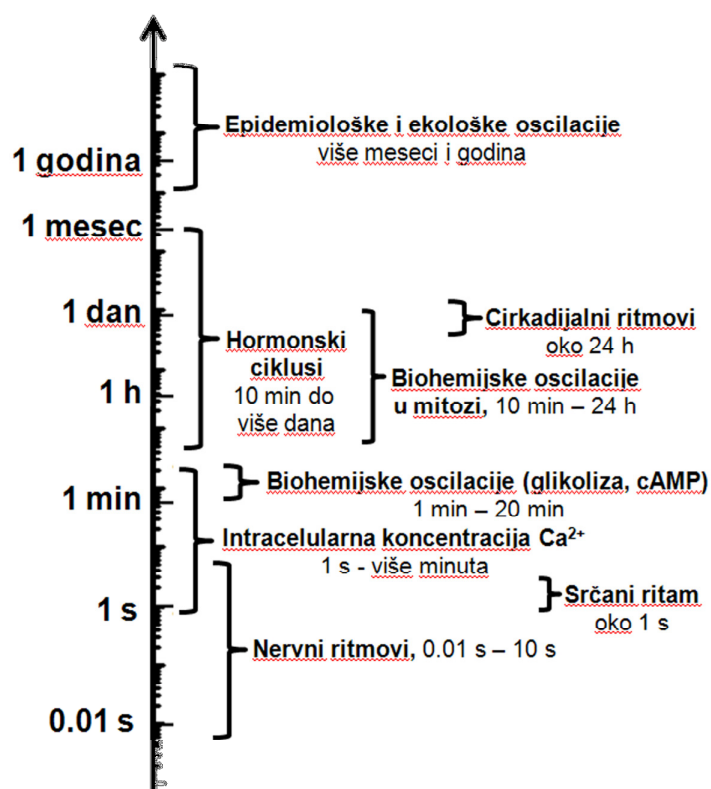


Slika 1.18. Evolucija populacije *Parametium aureliae* kao “grabljivice” koja se hrani kvascem *Saccharomyces exigenus*. [121]

Različiti oblici vremenske samoorganizacije periodičnog karaktera, koji su svojstveni živim sistemima, a koji se ispoljavaju na svim nivoima organizacije biosistema, zovu se opštim imenom biološki ritmovi. U slučaju da se odigravaju na nivou jedne ćelije nazivaju se ćelijski, odnosno celularni ritmovi. Periodi bioloških ritmova se međusobno razlikuju, odnosno imaju različite vremenske skale. Na primer, nervni ritmovi (0,01 s do 10 s), srčani

ritmovi (oko 1 s), intracelularne oscilacije koncentracije Ca^{2+} (1 s do nekoliko minuta) koje se dešavaju spontano ili pod dejstvom hormona ili neurotransmitera, biohemijske oscilacije (1 min do 20 min) kao što su glikolitične oscilacije i oscilacije u koncentraciji cAMP (ciklični adenozin monofosfat), biohemijske reakcije u mitozu (10 min do 24 časa), hormonski ciklusi (10 min do više dana), dnevno-noćni ili cirkadijalni ritmovi (24 časa), vegetacioni ritmovi (jedna ili više godina), epidemiološke i ekološke oscilacije (više godina) (slika 1.19).¹⁷

Osim vremenske, u živim sistemima srećemo mnogobrojne oblike prostorno-vremenske samoorganizacije nalik na one koji su nađeni u hemijskim sistemima (slika 1.6). Njihovo nabranje izlazi iz okvira ove knjige, ali je celishodno navesti nekoliko karakterističnih primera¹⁸ (slika 1.20).

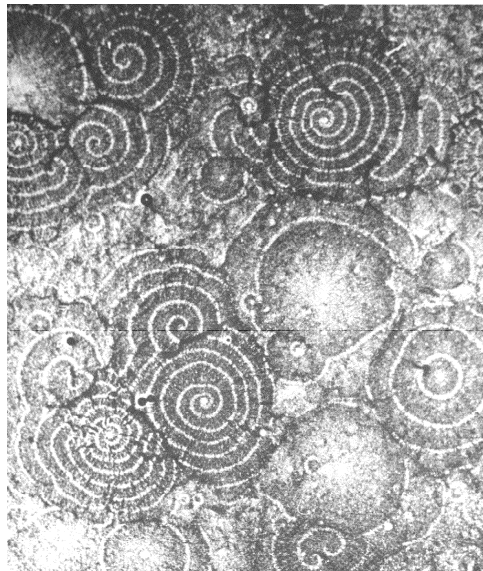


Slika 1.19. Vremenska skala bioritmova.

¹⁷ Periodi ponavljanja, koji su navedeni u zagradama, dati su okvirno. Biološki ritmovi ne moraju biti striktno konstantnog perioda ponavljanja već im period ponavljanja može biti promenljiv.

¹⁸ Više detalja se može naći u refernci 56.

(a)



(b)



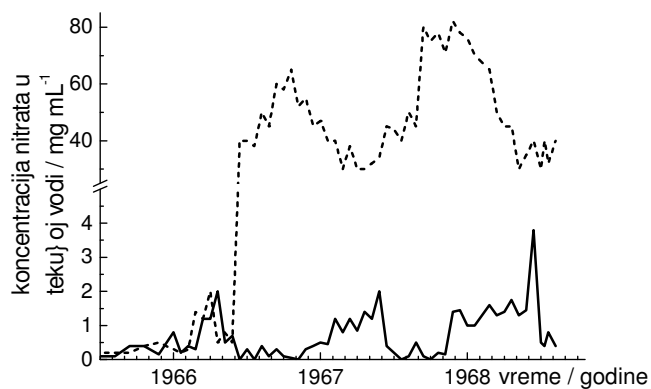
1984.



1996.

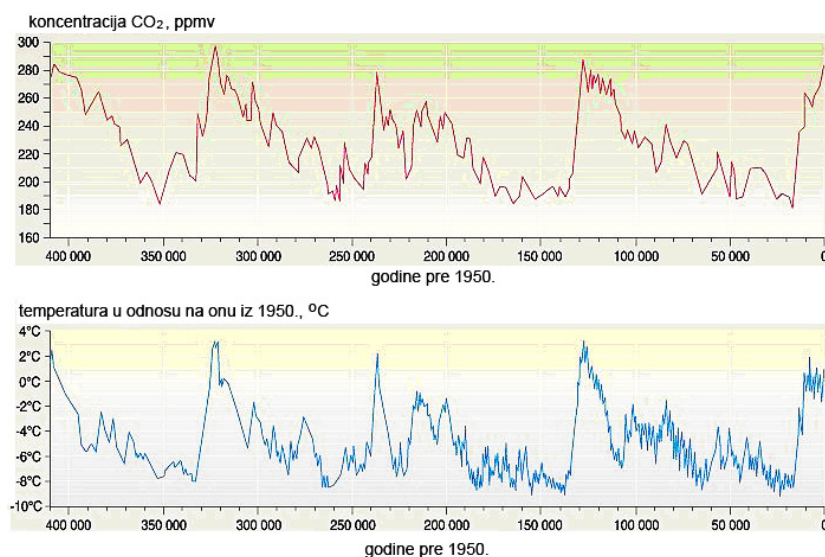
Slika 1.20. Primeri prostorno-vremenske samoorganizacije u višestaničnim sistemima. (a) Grupisanje ameba *Dictyostelium discoideum* na homogenoj hranljivoj podlozi. Populacije ameba koje se kreću vide se u obliku svetlih koncentričnih krugova i spirala, dok se nepokretni organizmi vide kao tamne površine [6]. (b) Rasprostriranje kolonije lišajeva snimljene 1984. (leva slika) i 1996. godine (desna slika). [121]

Promene dinamičkih stanja biosistema odražavaju se na promene ekosistema. Jedan takav primer je dat na slici 1.21. Praćen je sadržaj nitrata u površinskim vodama na dve površine pod šumom u toku više godina. Posle izvesnog vremena, na jednoj od njih šuma je posečena, što se odrazilo na nagli porast sadržaja nitrata. Međutim, i posle seče šume oscilatorno dinamičko stanje se uspostavilo ali na višem nivou koncentracije nitrata. Inače, sadržaj nitrata u vodi je minimalan u toku vegetacije, a maksimalan u toku mirovanja. [122]



Slika 1.21. Periodična promena sadržaja nitrata u površinskim vodama praćena na dve površine pod šumom u toku više godina. Nagli porast sadržaja nitrata na jednoj od njih odgovara momentu kada je šuma posečena, s tim što se periodičnost ponovo uspostavlja.[122]

Interesantno je znati da su globalne klimatske promene i sadržaj ugljendioksida u atmosferi na zemlji, takođe, periodičnog karaktera. Kao ilustracija mogu poslužiti uočene promene ugljendioksida i temperature na Antartiku prikazane na slici 1.22.



Slika 1.22. Fluktuacije temperature leda i koncentracije ugljendioksida na Antartiku.[123] 1950. godina je uzeta za nulu.

1.4. Termodinamičko objašnjenje samoorganizacije

Iz navadenih primera se vidi da specifična samoorganizacija sistema udaljenih od ravnoteže stvarno postoji. Klasična ravnotežna termodinamika to nije mogla da objasni. Neravnotežna termodinamika, kako su pokazali pre svega Prigogine¹⁹ (Prigožin) i njegovi saradnici, predviđa postojanje novih, jasno definisanih dinamičkih struktura u sistemu udaljenom od ravnoteže. [1-5, 7, 11] Suštinska razlika je u tome što ravnotežna termodinamika posmatra ravnotežne sisteme koji su izolovani od okoline,[124] dok neravnotežna termodinamika posmatra neizolovane sisteme koji su manje ili više udaljeni od ravnoteže i koji se udaljavanjem od nje kreću ka nekom novom ustaljenom stanju uz moguće prolaženje kroz potpuno nova dinamička stanja i strukture nesvojstvene ravnotežnom stanju.

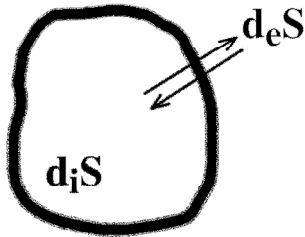
Sistem koji je izolovan od okoline, i koji ne može da razmeni energiju i masu sa okolinom, teži da zauzme sva svoja stanja (mikrostanja) i to sa istom verovatnoćom. Drugim rečima, svaki izolovan sistem nepovratno teži da dosegne stanje termodinamičke ravnoteže u kome su njegovi konstituenti u stanju maksimalnog nereda, ali u stanju kada je postignuta maksimalna homogenost sistema. Kako je entropija (S) veličina koja je proporcionalna broju mikrostanja sistema, promene stanja sistema se mogu opisati promenom ove funkcije stanja. U izolovanom sistemu entropija raste monotono dok ne dosegne svoju maksimalnu vrednost, koju postiže u stanju termodinamičke ravnoteže, kada je svaka njena dalja promena jednaka nuli ($dS = 0$). Zato se evolucija izolovanog sistema u vremenu t opisuje izrazom

$$\frac{dS_i}{dt} \geq 0 \quad (\text{za izolovani sistem}). \quad (1.1)$$

Naime tendencija rasta entropije u izolovanim sistemima, sve do dosezanja njene maksimalne vrednosti u ravnoteži, opisana je drugim zakonom termodinamike. Prigogine 1945. godine formuliše proširenu verziju drugog zakona termodinamike primenljivu i na neizolovane sisteme. U neizolovanim sistemima, bilo da sa okolinom razmenjuju samo energiju ili i energiju i masu, promena entropije dS u toku vremenskog intervala dt je data kao suma dva sabirka. Jedan od njih, $d_e S$, označava entropiju razmenjenu sa okolinom zbog razmene energije ili mase, te kao takav predstavlja entropijski fluks. Drugi

¹⁹ Ilya Prigogine (1917-2003) je dobitnik Nobelove nagrade (1977) za rezultate iz oblasti Nelinearnih nauka, odnosno za fundamentalni teorijski doprinos u oblasti dinamike procesa u kompleksnim sistemima i neravnotežne termodinamike.

sabirak, $d_i S$, označava priraštaj entropije zbog nepovratnih procesa koji se odigravaju unutar sistema, kao što su difuzija, provođenje toplote, viskozno trenje i hemijske reakcije (slika 1.23).



Slika 1.23. Promena entropije u neizolovanom sistemu. Entropijski fluks i entropijski priraštaj.

Sada relacija za ukupnu promenu entropije dS u toku vremenskog intervala dt glasi:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} . \quad (1.2)$$

Za izolovani sistem u ravnoteži $d_e S = 0$ i prethodna jednačina daje već očekivanu relaciju po kojoj je

$$dS = d_i S \geq 0 . \quad (1.3)$$

Međutim, čak iako je sistem neizolovan, $d_i S$ opisuje nepovratne procese u sistemu. Zato drugi zakon termodinamike mora biti dat u opštem obliku:

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (= 0 \text{ u ravnoteži}). \quad (1.4)$$

U slučaju neizolovanog sistema postoji i drugi entropijski sabirak $d_e S$ koji može biti i pozitivan i negativan, za razliku od $d_i S$ koji nikada ne može biti negativan. Kao rezultat, neizolovan sistem može u nekom trenutku dosegnuti stanje sa nižom vrednosti entropije od početne, stanje u kome važi relacija:

$$\frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} < 0 . \quad (1.5)$$

To stanje se može održavati beskonačno dugo održavanjem konstantnih graničnih uslova. Ako je sistem ušao u neravnotežno stacionarno stanje u kome je ukupna promena entropije $dS = 0$, tada važi relacija

$$d_e S = -d_i S < 0 . \quad (1.6)$$

Sledi da se smanjenje entropije može očekivati, ali samo u otvorenim sistemima udaljenim od ravnoteže. Tako neravnoteža može postati izvor uređenosti.[1, 125]

Ovim uopštavanjem drugog zakona termodinamike kojim je konstatovano da relacija $d_i S \geq 0$ nije u suprotnosti sa opadanjem celokupne entropije sistema ($dS < 0$), pokazano je da su eksperimentalno uočene specifične samo-organizacione pojave moguće. Međutim, nije dat odgovor na pitanje koji je mehanizam procesa odgovoran za njihovo nastajanje i uslovi pod kojima se javljaju, a što je cilj ove knjige. Kako se ovakve pojave dešavaju samo u nekim nelinearnim sistemima u stanjima daleko od ravnoteže, što će biti pokazano kasnije, pažnja će biti usredsređena na ispitivanje upravo tih sistema i njihovih dinamičkih stanja.

Pored nelinearnosti, zajednička karakteristika svih sistema u kojima se gore navedeni fenomeni mogu javiti je postojanje povratne sprege. U hemijskim, fizičko-hemijskim i biološkim sistemima, ona je hemijskog ili fizičkog (na primer termalnog porekla). Povratna sprega hemijskog porekla potiče od prisustva autokatalize ili autoinhibicije, a termalna povratna sprega od egzotermnosti ili endotermnosti pojedinih elementarnih reakcija koje su uzrok pojave lokalne promene temperature u odnosu na prosečnu temperaturu reakcione mase.

Literatura

1. Prigogine, I, *Thermodynamics of Irreversible Processes* (prevod na srpski jezik Malić, D), Gradjevinska knjiga, Beograd, 1967.
2. Glansdorff, P, Prigogine, I, *Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, J.Wiley, New-York, 1971.
3. Nicolis, G, Prigogine, I, *Self-organization in Non-equilibrium Systems*, J. Wiley, New-York, 1977.

4. Nicolis, G, Dewel, G, Turner, J. W, *Order and Fluctuations in Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, J. Wiley, New-York, 1978.
5. Prigogine, I, Stengers, I, *From Being to Becoming*, Freeman, New York, 1980.
6. Yates F. E (Ed.), *Self-organizing Systems*, Plenum Press, New York, 1987.
7. Nicolis, G, Prigogine, I, *Exploring Complexity*, Freeman, New York, 1989.
8. Gray, P, Scott, S. K, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon Press, Oxford 1990.
9. Scott, S. K, *Chemical Chaos*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
10. Drazin, P. G, *Nonlinear Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
11. Nicolis, G, *Introductions to Nonlinear Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
12. Epstein, I. R, Pojman, J. A, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
13. Chandrasekhar, S, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
14. Velarde, M, Normant, C, Convection, *Scientific American*, 243 (1980) 79-85.
15. Frank G. M (Ed.), *Kolebatel'nye processy v biologicheskikh sistemah*, Nauka, Moskva, 1974.
16. (a)Belousov, B. P. A, Periodic Reactions and Its Mechanism, *Sbornik Referatov po Radiatsionnoi Meditsine*, Medigz, Moskow, 1958, 145; (b)Zhabotinskii, A. M, *Koncentrionnye avtokolebanya*, Nauka, Moskva, 1974.
17. Pacault, A, Vidal, C (Eds.), *Synergetics, Far from Equilibrium*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
18. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 295-426.
19. Grekova M. T (Ed.), *Avtovolnoye processy v sistemah s diffuzie*, Institute prikladnoi fizike AN SSSR, Gorki, 1981.
20. Gurel, D, Gurel, O, *Oscillations in Chemical Reactions*, Springer-Verlagf, Berlin, 1983.
21. Krinskii, V. I, Mihailov, A. S, *Avtovolny*, Znanie, Moskva, 1984.
22. Vidal, C, Pacault A (Eds.), *Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
23. Field, R. J, Burger M (Eds.), *Oscillation and Traveling Waves in Chemical Systems*, J.Wiley, New York, 1985.
24. *Physical Chemistry* 93 (1989) 2689-2868 (7. volumen posvećen sedamdese-togodišnjici rođenja Richarda M. Noyesa).
25. *International Conference on Dynamics of Exotic Phenomena in Chemistry* (Reprints), The Hungarian Academy of Sciences and The Hungarian Chemical Society, Hajduszoboszlo, 1989.
26. Gray, P, Nicolis, G, Borckmans, P, Scott S. K (Eds.), *Spatial Inhomogeneities and Transient Behavior in Chemical Kinetics*, Manchester University Press, Manchester, 1990.

27. Kols, O. R, Maksimov, G. V, Radenović, Č. N, *Biofizika ritmicheskovo vzbuzhdeniya*, ULB, Moskva, 1993.
28. *Samoorganizacija neravnotežnih procesa 95*, Društvo fizikohemišara Srbije i Društvo biofizičara Srbije, Ečka, 1995.
29. Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Autokataliza i autoinhibicija. Oscilatorne reakcije; u Putanov P. (Ed.), *Novi izazovi u katalizi*, SANU, Novi Sad, 1997, 139-162.
30. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Anić, S, Multistabilnost i nelinearni dinamički sistemi, *Hem.ind.* 52 (1988) 337-342.
31. Anić, S, Stanisavljev, D, Čupić, Ž, Radenković, M, Vukojević V, Kolar-Anić, Lj, The Selforganization Phenomena during Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide; *Science of Sintering* 30 (1998) 49-57.
32. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Vukojević, V, Čupić, Ž, Stanisavljev, D, Radenković, M, Brej-Liebhaufski oscilatorna reakcija, u Anić, S, Marković, D (Eds.), *Profesoru Draganu Veselinoviću*, DFHS i FFH, Beograd, 2001, 179-192.
33. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Vukojević, V, Ćirić, J, Mehanizam homogene oscilatorne hemijske reakcije: Bray-Liebhaufsky reakcija, *Nauka Tehnika Bezbednost* 11 (2001) 47-64.
34. Veljković; S, *Hemijska Kinetika*, Građevinska Knjiga, Beograd, 1969.
35. Panchenkov, M. G, Lebedev; V. P, *Chemical Kinetics and Catalysis*, MIR, Moscow, 1976.
36. Yereimin, E. N, *The Foundations of Chemical Kinetics*, MIR, Moscow, 1981.
37. Pilling, M. J, Seakins, P. W, *Reaction Kinetics*, Oxford Science Publications, Oxford, 1995.
38. Bray, W. C, A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 1262-1267.
39. Bray, W. C, Liebhaufsky H. A, Reactions involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. I. Introduction; *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 38-44.
40. Matzusaki, I, Woodson, J. H, Liebhaufsky, H. A, pH and Temperature Pulses During the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 3317.
41. Woodson, J. H, Liebhaufsky, H. A, Pulses in Iodide Concentration during the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Nature* 224 (1969) 690.
42. Liebhaufsky, H. A, Furuichi, R, Roe, G. M, Reacting involving Hydrogen Peroxide, Iodine, and Iodate Ion. 7. The Smooth Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide, mainly at 50 °C; *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 51-56.
43. Schmitz, G, Stationarite et reactions periodique, *Thesis*, Universite Libre de Bruxelles, Bruxelles, 1983.
44. Furrow, S. D, Chemical Oscillators based on Iodate Ion and Hydrogen Peroxide, Field, R. J, Burger M (Eds.), *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, J.Wiley, New York, 1985, 171-192.
45. Anić, S, Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonikperoksida, *Doktorska Teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1987.
46. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Kinetic Aspects of the Bray-Liebhaufsky Oscillatory Reaction; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84 (1988) 3413-3421.

47. Briggs, T. S, Rausher, W. C, An Oscillatory Iodine Clock, *J. Chem. Education* 50 (1973) 496.
48. Buchholtz, F. G, Broecker S, Oscillations of the Bray-Liebafsky Reaction at Low Flow Rates in a Continuous Flow Stirred Tank Reactor, *J. Phys. Chem.* 102 (1988) 1556-1559.
49. Noyes, R. M, Mechanisms of Some Chemical Oscillators; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4404-4412.
50. Treindl, L, Noyes, R. M, A New Explanation of the Oscillations in the Bray-Liebafsky Reaction, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11354-11362.
51. Kolar-Anić, Lj, Mišljenović, Dj, Anić, S, Nicolis, G, Influence of the Reduction of Iodate Ion by Hydrogen Peroxide on the Model of the Bray-Liebafsky Reaction, *React. Kinet. Katal. Lett.* 54 (1995) 35-41.
52. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Koros, E, Method to Determine Activation Energies for the two Kinetic States of the Oscillatory Bray-Liebafsky Reaction, *React. Kinet. Katal. Lett.* 61 (1997) 111-116.
53. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Anić, S, Schmitz, G, Pseudo-steady States in the Model of the Bray-Liebafsky Oscillatory Reaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 93 (1997) 2147-2152.
54. Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj, Contraction of the Model for the Bray-Liebafsky oscillatory reaction by eliminating Intermediate I_2O , *J. Chem. Physics* 6 (1999) 3951-3954.
55. Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj, Contraction of Complex Models by the Stoichiometric Network Analysis, in Stojanović, B. D, Skorokhod V. V, Nikolić M. V (Eds.), *Advanced Sconces and Technology of Sintering*, Kluwer Acad. Plenum Publ, New York, 1999, 75-80.
56. Čupić, Ž, Modeliranje mehanizma oscilatornih katalitičkih procesa sa primenom na reakciju razlaganja vodonikperoksida, *Doktorska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1998
57. Valent, I, Adamčikova, L. Ševčík, P, Simulations of the Iodine Interphase Transport Effect on the Oscillating Bray Liebafsky Reaction, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7576-7579.
58. Schmitz, G, Kinetic and Mechanism of the Iodate-Iodide Reaction and Other Related Reactions, *Phys. Chem. Chem.Phys.* 1 (1999) 1909-1914.
59. Schmitz, G, Kinetic of Dushman Reaction at low I Concentrations, *Phys.Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4041-4044,
60. Ćirić, J, Anić, S, Čupić, Z, Kolar-Anić, Lj, The Bray-Liebafsky Oscillatory Reaction. Kinetic Investigations in Reduction and Oxidation Pathways based on Hydrogen Peroxide Concentration Monitoring, *Science of Sintering* 32 (2000) 187-195.
61. Schmitz, G, The Oxidation of Iodine to Iodate by Hydrogen Peroxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4741-4746.
62. Stanisavljev, D, Uticaj H_2O i D_2O na odvijanje Bray-Liebafsky oscilatorne reakcije, *Doktorski teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.

63. Vukojević, V, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Investigation of Dynamic Behavior of the Bray-Liebhafsky Reaction in the CSTR. Properties of the System Examined by Pulsed Perturbation with I, *Phys. Chem. Chem Phys.* 4 (2002) 1276-1283.
64. Schmitz, G, Thermodynamics and Kinetics of Some Inorganic Reaction Iodine, in *Physical Chemistry 2002*, in Anić, S (Ed.), SPCS, Belgrade, 2002, Belgrade 2002, 137-144.
65. Radenković, M, Ispitivanje eksperimentalnih uslova za odvijanje oscilatorne reakcije Belousov-Žabotniski, *Diplomski rad*, Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1990.
66. (a) Blagojević, S, Aktivaciona energija Belousov-Žabotniski oscilatorne reakcije u različitim ustaljenim stanjima sistema, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000. (b) Blagojević, S, Modeliranje uticaja malonske kiseline na evoluciju Belousov-Žabotniski oscilatorne reakcije, *Doktorska teza*, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2009.
67. (a) Blagojević, S, Pejić, N, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Belousov-Zhabotinsky Oscillatory Reaction. Kinetic of Malonic Acid Decomposition, *J. Serb. Chem. Soc.* 65 (2000) 709-713; (b) Kolar-Anić, Lj, Blagojević, S, Pejić, N, Begović, N, Blagojević, S, Anić, S, New Evidence of Transient Complex Oscillations in a Closed, Well-Stirred Belousov-Zhabotinsky System, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (2006) 605-612; (c) Blagojević, S, Anić, S, Čupić, Z, Pejić, N, Kolar-Anić, Lj, Temperature Influence on the Malonic Acide Decomposition in the Belousov-Zhabotinsky Reaction, *R. J. Phys. Chem.* 83 (2009) 1496-1501.
68. Anić, S, Vukojević, V, Radenković, M, Kolar-Anić, Lj, New Approach to the Study of the Peroxide Kinetics of the Briggs-Rauscher Oscillatory Reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* 54 (1989) 521-562.
69. Veselinović, D, Anić, S, Vukojević, V, Radenković, M, Princip konstrukcije elektrohemijskog izvora naizmeničnog napona, *XI jugoslovenski simpozij o elektrokemiji*, Knjiga radova, Rovinj, 1989, 309.
70. Anić, S, Veselinović, D, Vukojević, V, Radenković, M, Stanisavljev, D, The Electrochemical Source of Alternating Voltage, *11th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Abstracts*, Como (Italy), 1990, 132.
71. Anić, S. R, Veselinović, D. S, Vukojević, V. B, Radenković, M. B, Electrochemical Source of Alternating Current based on an Oscillating Reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* 59 (1994) 457-461.
72. Vukojević, V, Eksperimentalna i teorijska analiza Briggs-Rauscher-ovog oscilatornog sistema metodom prigušivanja oscilacija, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1993.
73. Vukojević, V, Graae Sorensen, P, Hynne, F, Quenching Analysis of the Briggs-Rauscher Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1993, 4091-4100.
74. Vukojević, V, Graae Sorensen, P, Hynne, F, Predictive Value of a Model of the Briggs-Rauscher Reaction fitted to Quenching Experiments, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17175-17185.
75. Turek, T, Kinetic of Nitrous Oxide Decomposition over Cu-ZSM-5, *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) 201-210.

76. Ciambelli, P, Garufi, Pirone, E. R, Russo, G, Santagata, F, Oscillatory Behaviour in Nitrous Oxide Decomposition on over-exchanged Cu-ZSM-5-zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental* 8 (1996) 333-341.
77. Ochs, T, Turek, T, The Mechanism of Kinetic Oscillations in the Catalytic N_2O Decomposition over Cu-ZSM-5, *Abstracts, USCP-3, St.Petesburg (Russia)* 1998, 134-135.
78. Ciambelli, P, Di Benedetto, A, Pirone, R, Russo, G, Spontaneous Isothermal Oscillations in N_2O Decomposition, *Abstracts, USCP-3, St.Petesburg (Russia)* 1998, 136-137.
79. Turek, T, A transient Kinetic Study of the Oscillating N_2O Decomposition over Cu-ZSM-5, *Journal of Catalysis* 174 (1998) 98-108.
80. Ochs, T, Turek, T, The mechanism of Kinetic Oscillations in the Catalytic N_2O Decomposition over Cu-ZSM-5, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 4513-4520.
81. Schay, Z, Guczi, L, Beck, A, Nagy, I, Samuel, V, Mirajkar, S. P, Ramaswamy, A. V, Pal-Borbely, G, De NO_x Reactions on Cu-Zeolites. Decomposition of NO , N_2O and SCR of NO by C_3H_8 and CH_4 on Cu-ZSM-5 and Cu- $AlTS-1$ Catalysts, *Catalysis Today* 75 (2002) 393-399.
82. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Anić, S, Vukojević, V, Ćirić, J, Analysis of a Model for N_2O Decomposition over Cu-ZSM-5 in an Open Reactor, *Enviromen. Sci. and Polution.Res.* 3 (2002) 149-150.
83. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Anić, S, Adnađević, B, Vukojević, V, Razlaganje N_2O na katalizatoru Cu-ZSM-5: analiza modela reakcije, *Nauka-Tehnika-Bezbednost* 11 (2001) 39-46.
84. Ertl, G, Heterogeneous Catalysis on Atomic Scale, *Journal of Molecular Catalysis A* 182 (2002) 5-16.
85. Ertl, G, Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis, *Angm. Clirm. Inr. Ed. Engl.* 29 (1990) 1219-1227.
86. Eiswirth, M, Ertl, G, Kinetic Oscillations in the Catalytic CO Oxidation on a Pt(110) Surface, *Surface Science* 177 (1986) 90-100.
87. Nettesheim, S, von Oertzen, A, Rotermund, H. H, Ertl, G, Reaction Diffusion Patterns in the Catalytic CO -oxidation on Pt(110) — Front Propagation and Spiral Waves, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 9977.
88. Vukojević, V, Bifurkaciona i perturbaciona analiza Bray-Liebhafsky reakcije, *Doktorska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
89. Hedges, E. S, Periodic Phenomena at Anodes of Copper and Silver, *J. Chem. Soc.* (1926) 1553.
90. Дмитрнев, В. А, Ржевская, О периодических явлениях при анодном растворении меди в фосфорной кислоте, *Журнал физичеслой химии* 35 (1961) 871.
91. Indira, K. S, Rangarajan, S. K, Doss, K. S. G, Further Studies on Periodic Phenomena in Passivating Systems, *J. Electroanal. Chem.* 21 (1969) 57-68.
92. Doss, K. S. G, Deshmukh, D, Electrochemical Potential Oscillations the Nickel-Sulphuric Acid System, *J. Electroanal. Chem.* 70 (1976) 141-156.

93. Томашов, Н. Д, Устинский, Е. И, Чернова, Г. П, Исследованное периодических колебаний (осцилляций) потенциала сплавов на основе хрома, легированного металлами платиновой группы в растворах серной кислоты, *Электрохимия* 17 (1981) 969.
94. Vukelić, N. S, Veselinović, D. S, Bojović, S, Ignjatović, Lj. M, Electrochemical Oscillatory System Based on Pt-Ag Electrodes, *J. Serb. Chem. Soc.* 60 (1995) 935.
95. Rudolph, M, Hromadova, M, de Levie, R, Demystifying an Electrochemical Oscillator, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 4405.
96. Ma, L. Vitt, J. E, Current Oscillations during Iodide Oxidation at Gold Rotating Disk Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4152.
97. Kiss, I. Z, Wang, W, Hudson, J. I, Complexity of Globally Coupled Chaotic Electrochemical Oscillators, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3847-3854.
98. Zhai, Y, Kiss, I. Z, Hudson, J. L, Amplitude Death through a Hopf Bifurcation in Coupled Electrochemical Oscillators: Experiments and Simulations, *Physical Review E* 69 :026208 (2004) 1-7.
99. Potkonjak, N, Kolar-Anić, Lj, Potkonjak, T, Blagojević, S. N, Anić, S, Oscillatory Phenomena During Anodic Copper Elektrodissolution in Trifluorocatic Acid Solution, *Material Science Forum* 518 (2006) 301-306.
100. Plenge, F, Li, Y.-J, Krischer, K, Spatial Bifurcations in the Generic N-MDR Electrochemical Oscillator with Negative Global Coupling: Theory and Surface Plasmon Experiments, *Physical Chemistry B* 108 (2009) 14255.
101. Rudolph, M, Hromadova, M, de Levie, R, Demystifying an Electrochemical Oscillator, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 4405-4410.
102. http://www.indiana.edu/~lcg/SelfOrg/agate_white.html
103. Yoshida, R, Sakai, T, Tambata, O, Yamaguchi, T, Design of Novel Biometric Polymer Gels with Self-Oscillating Functions, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 3 (2002) 95-102.
104. Hodgkin, A. L, Huxley, A. F, A Quantitative Description of Membrane Current and Its Application to Conduction and Excitation in Nerve, *J. Physiol. (Lond.)* 117 (1952) 500-544.
105. Duysens, L. N. M, Ames, J, Fluorescence Spectrophotometry of Reduced Phosphopyridine Nucleotide in Intact Cells in the Near-Ultraviolet and Visible region, *Biochim. Biophys. Acta* 24 (1957) 19.
106. Huxley, F, Ion Movements during Nerve Activity, *Acad. Sci.* 81 (1959) 221-248.
107. Gosh, A, Chance, B, Oscillations of Glycolic Intermediates in Yeast Cells, *Biochem. Biophys. Res.* 16 (1964) 174-181.
108. Chance, B, Eastbrook, W, Gosh, R, A, Damped Sinusoidal Oscillations of Cytoplasmic Reduced Pyridine Nucleotide in Yeast Cells, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 51 (1964) 1244.
109. Sinjuhin, M, Penčić, M, Elektrofiziološka karakteristika reakcije biljne ćelije na materije visoke biološke aktivnosti, *Zemljište i biljka* 4 (1964) 99.
110. Oesterhelt, D, Stoeckenius, W, Functions of a New Photoreceptor Membrane, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 2853-2857.

111. Witt, H. T, Energy Conversion in the Functional Membrane of Photosynthesis. Analysis by Light Pulse and Electric Pulse Methods. The Central Role of the Electric Field, *Biochim. Biophys. Acta* 505 (1979) 355-427.
112. Radenović, Č, Vorobjev, L. N, Izučavanje kinetike uspostavljanja električnog potencijala na nekim biljnim ćelijama; *Biološki glasnik* 20 (1967) 133.
113. Radenović, Č, Penčić, M, Oscillations bioelectriques dans des membranes de *Nitella*; *Physiologia Plantarum* 23 (1970) 697.
114. Radenović, Č, *Bioelektrične pojave biljnih sistema*, Nolit, Beograd, 1974.
115. Колъс, О. Р, Максимов, Г. В, Раденович, Ч. Н, Биофизика ритмического возбуждения; Издательство Московского университета, Москва, 1993.
116. Goldbeter, A, *Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms*; Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
117. Arsić, J, Oscilatorni procesi zakasnele fluorescencije hlorofila, *Diplomski rad*, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1997.
118. Donø, S, Sørensen, P.G, Hynne, F, Sustained Oscillations in Living Cells; *Nature* 402 (1999) 320.
119. Sørensen, P. G, Functional Dynamics in Biological Systems; in *Physical Chemistry 2002*, Anić S. (Ed.); SPCS, Belgrade, 2002, 307-313.
120. D'Ancona, U, *The struggle for existence*, E. J. Brill, Lieden (Netherlands), 1954.
121. <http://eebwww.arizona.edu/~cart/lichens.html>
122. Horne, R. A, *The chemistry of our environment*, J.Wiley, New York, 1978.
123. Petit J. R, Jouzel J, et al, Climate and Atmospheric History of the Past 420 000 Years from the Vostok Ice Core in Antarctica, *Nature* 399 (1999) 429-436.
124. Kolar-Anić, Lj, *Osnove statističke, termodinamike*, Univerzitetska štampa, Beograd, 2000.
125. Prigogine, I, Time, structure, and Fluctuations, *Nobel Lecture in Chemistry*, 1977; *Science*, 201 (1978) 777-785.