

작은 반응 매질에서 일어나는 촉매 반응 속도에 관한 연구

김중한 · 성재영*
중앙대학교 화학과
(2008. 3. 5 접수)

Kinetics of Catalytic Reactions Occurring in a Small Reaction Volume

Jung Han Kim and Jaeyoung Sung*

Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received March 5, 2008)

요 약. 본 논문에서는 반응 매질의 부피가 촉매 반응 속도에 미치는 영향을 조사하였다. 단순하지만 정확한 모델에 대한 연구로부터 촉매 반응의 반응 속도 계수는 매질의 부피가 줄어들 수록 증가함을 알게 되었다. 평균 반응속도 상수(average reaction rate constant)는 Collins-Kimball 속도 상수의 일반화 된 형태로 얻어졌는데, 속도 상수는 부피의 효과를 보정해주는 인자를 포함하고 있다. 조사한 모델의 반응물 농도는 전통적 화학 반응론에서 예측되는 지수함수적 감소와는 상당한 차이를 보이는데 이는 기존 화학 반응속도론에서는 무시되는 반응분자 공간 분포의 비평형 확산운동(non-equilibrium diffusive dynamics)의 효과 때문이다. 반응 매질의 부피가 유한한 점을 고려하면, 반응 시간이 충분히 오래 지났을 때, 기존의 확산지배 반응에서는 예측 되는 많은 지수 함수적 농도 감소가 얻어지는데, 그 속도 상수 역시 반응매질 크기에 의존한다.

주제어: 확산지배반응 속도론, 작은 반응부피, 크기효과, 촉매반응

ABSTRACT. We investigate the kinetics of diffusion-influenced catalytic reactions occurring in small reaction volume. From a simple exact model study, we find that the reaction rate coefficient decreases with the size of reaction volume. The explicit expression for the average reaction rate constant is presented, which can be regarded as a generalization of well-known Collins-Kimball rate constant into the reactions occurring in a small reaction volume. It turns out that the traditional diffusion influenced reaction dynamics is followed by a single exponential relaxation phase with a rate constant dependent on the reaction volume for the catalytic reactions occurring in small reaction volumes.

Keywords: Diffusion-Influenced Kinetics, Small Reaction Volume, Size Effects, Catalytic Reactions

서 론

생명을 유지해주는 각각의 단일 세포의 생체 반응들은 미시적 부피를 가지는 작은 세포막 안에서 일어나게 된다. 이러한 생체막에서는 반응물질들의 반응을 위한 충돌이 어떠한 외부의 힘의 전달 없이 확률적 열운동에 의해서 일어나게 된다. 그리고 생체 내 유전자 반응물인 유전자 조절 단백질의 조절 반

응^{2, 8-10}의 경우, 농도는 나노 몰 단위로 작은 경우도 있다. 이런 세포내의 환경은 반응분자를 혼합해주는 일상적 실험실에서의 플라스크내의 환경과는 상당한 차이를 가지게 된다. 따라서 생체내 화학 반응속도는 일상적 거대 반응계를 기술하는 전통적인 화학 반응속도론의 예측과는 다른 흥미있는 특징들을 보여 주게 된다.

한 가지 예로, 세포내 단백질 분자의 농도의 요동

(fluctuation)은 세포의 생물학적 행동에서 중요한 역할을 수행하게 되는데, 이는 거대 반응계(macroscopic reaction system) 또는 전통적 화학 반응속도론에서는 무시될 수 있다. 이러한 반응물질의 농도의 요동을 고려하기 위해서 master equation과 Langevin equation⁷에 근거를 둔 화학 반응속도론의 일반화가 이루어졌다. 이러한 방법들은 박테리아 세포^{3,11}의 생물학적 반응계를 설명하는데 이용되었으며, 최근의 발전된 실험적 기술들은 제한된 작은 공간에서 일어나는 반응을 조사하고 개발할 수 있게 해주었다.¹²⁻¹⁴

본 논문에서는 세포내의 반응속도의 또 다른 측면인 반응 속도에 미치는 반응 매질의 부피 효과에 초점을 두어 조사한다. 이 효과는 반응 용기의 부피가 작아질수록 더 커지게 된다. 거시적 반응계를 다루는 기존의 화학 반응속도론에서 반응속도는 반응이 일어나는 반응 용기 크기에 무관한 것으로 가정된다. 예를 들어 $A \rightarrow B$ 와 같은 이분자 촉매반응의 반응 속도는 기존 화학 반응 속도론에 따르면 아래와 같이 기술할 수 있다.

$$\frac{d}{dt}[A] = -k[C]_0[A] \quad (1)$$

여기서 반응속도 상수 k 는 반응물 A와 촉매 C의 미시적 분자성질에 의존하며 또한 용매 분자와의 미시적 상호작용과도 관계를 가지게 되지만 반응 용기의 크기나 모양에는 아무런 관계가 없는 것으로 가정된다. 사실 위의 수식 (1)은 다음과 같은 가정을 포함하고 있다.

- 1) 반응분자의 공간적 분포는 균일하다.
- 2) 반응 용기의 크기는 반응속도가 어떠한 경계효과(boundary effect)에 의해서도 영향을 받지 않을 만큼 충분히 크다.
- 3) 반응 분자의 숫자는 충분히 크다.

하지만 생체 세포와 같은 미시적 반응 환경에서는 전통적 반응 속도론에 내재된 위에서 언급된 가정들은 만족되지 않게 된다. 본 논문에서는 간단한 모델에 대한 연구를 통해서 촉매 반응의 반응 계수가 반응 용기의 부피에 의존성을 조사하였다. 그 결과 촉매 반응의 반응 매질 크기가 작으면 작을수록 반응속도는 더 커지게 되는 것을 보였다.

본 논문은 다음과 같은 구성으로 이루어져 있다. 2장에서는 본 논문에서 고려하고 있는 모델에 대한 구체적인 설명과 수식적 해답을 제시하고, 그 다음 3장에

서는 2장에서 얻은 결과들에 대한 논의를, 그리고 마지막 4장에서는 본 논문의 결론을 제시할 것이다.

반응 모델 및 이론

반지름 R 을 가지는 3차원 구형 공간으로 제한된 용액상에서 일어나는 $A+C \rightarrow B$ 와 같은 촉매반응을 생각해 보자. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 촉매 C는 반응용기의 중앙에 고정되어 있다. 다수의 반응물 A는 확산 방정식을 따라 이동한다.

반응은 A분자가 촉매 C의 표면에 닿았을 때 일어나게 된다. 여기서 반응 분자의 공간적 분포에 영향을 주는 어떠한 외적인 섭동도 없다고 가정한다. 초기 반응 분자의 분포는 균일하며, 초기 반응물 농도는 $[A]_0$ 로 주어진다. 시간에 따른 반응물 A의 농도변화, $[A]$,는 하나의 촉매분자를 가지는 위의 간단한 모델의 경우 정확하게 얻어질 수 있다. 그리고 이 결과는 여러 개의 촉매분자를 가지는 경우로 일반화 될 수 있는데 이것은 다음에 논의하도록 하겠다.

위의 모델은 구형대칭(spherically symmetric)반응계이기 때문에, 시간 t 에 반지름 r 인 구의 표면에서의 반응물의 확률밀도함수 $p(r,t)$ 로 반응물질의 확률 분포를 나타낼 수 있다. 확률밀도함수 $p(r,t)$ 는 다음의 반응-확산 방정식(reaction-diffusion equation)을 따르게 된다.

$$\frac{\partial}{\partial t} p(r,t) = D \nabla^2 p(r,t) - \kappa \frac{\delta(r-\sigma)}{4\pi\sigma^2} p(r,t) \quad (2)$$

수식 (2)식의 우변항의 첫번째 항은 열에 의한 반응물의 이동을 기술하며, 두번째 항은 반지름 σ 를 가지는

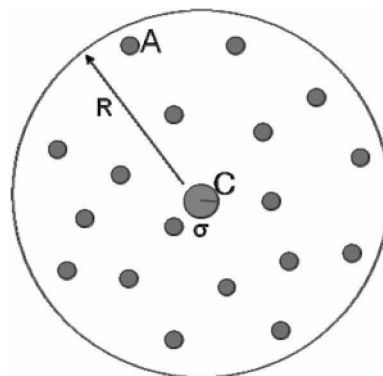


Fig. 1. Reaction Model.

촉매의 표면에서의 반응에 의한 확률밀도의 감소를 의미한다. 두번째 항의 κ 는 반응물 A와 촉매 C의 반응의 고유속도상수(inherent rate constant)를 의미한다. 반응물 A의 생존확률(Survival probability) $S(t)$ 는 $[A](t)/[A]_0$ 로 정의되며 $p(r,t)$ 와는 아래의 식과 같은 관계를 가지게 된다.

$$S(t) = \int_0^r dr 4\pi r^2 p(r,t) \quad (3)$$

반응용기는 반지름 R인 구형으로 제한되기 때문에 경계($r=R$)에서의 반응물의 흐름(flux)은 0이 되어야 한다.

$$D \frac{\partial}{\partial r} p(r,t) \Big|_{r=R} = 0 \quad (4)$$

또한 반응물은 촉매의 안쪽으로 침투할 수 없기 때문에 반응물의 확률분포는 아래의 식을 만족해야 한다.

$$D \frac{\partial}{\partial r} p(r,t) \Big|_{r=\sigma} = 0 \quad (5)$$

마지막으로 초기 반응물질의 분포는 균일하게 주어졌기 때문에, $p(r,t)$ 의 초기상태는 아래와 같은 식을 따르게 된다.

$$\lim_{t \rightarrow 0} p(r,t) = 1/V \quad (6)$$

여기서 V 는 반응용기의 부피로써, $V = 4\pi(R^3 - \sigma^3)/3$ 와 같이 주어진다. 수식 (2)에서 주어진 반응-확산 방정식(reaction-diffusion equation)은 수식 (4)-(6)으로 주어진 경계조건(boundary condition)과 초기 조건(initial condition)의 경우 정확하게 해를 구할 수 있으며, 그 결과는 라플라스 영역(Laplace domain)에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{p}(r,s) = \frac{1}{sV} \left[1 - \frac{\kappa \hat{G}(r,\sigma,s)}{1 + \kappa G(\sigma,\sigma,s)} \right] \quad (7)$$

여기서 $\hat{f}(s)$ 는 $f(t)$ 의 Laplace transform $[\hat{f}(s) = \int_0^\infty dt \exp(-st) f(t)]$ 을 나타낸다. 수식 (7)에서 $\hat{G}(r,r_0,s)$ 는 무반응 그린함수(reaction-free Green's function)의 라플라스 영역(Laplace domain) 표현인데, 아래 미분방정식과 경계조건으로 정의된다.

$$s \hat{G}(r,r_0,s) - D \nabla^2 \hat{G}(r,r_0,s) = \frac{\delta(r-r_0)}{4\pi r_0^2} \quad (8)$$

$$D \frac{\partial}{\partial r} \hat{G}(r,r_0,s) \Big|_{r=R} = 0 \quad (9)$$

$$D \frac{\partial}{\partial r} \hat{G}(r,r_0,s) \Big|_{r=\sigma} = 0 \quad (10)$$

수식 (8)-(10)의 해인 $\hat{G}(r,r_0,s)$ 는 아래와 같은 형태로 얻어진다.

$$\begin{aligned} \hat{G}(r,r_0,s) = & \frac{1}{4\pi\sigma D x x_0 2\sqrt{z}} \left(e^{-\sqrt{z}x} x_0 + \frac{\sqrt{z}-1}{\sqrt{z}+1} e^{-\sqrt{z}(x+x_0)} \right) \\ & \times \frac{1 - \frac{\rho\sqrt{z}-1}{\rho\sqrt{z}-1} \exp[-\sqrt{z}(2\rho-x-x_0-|x-x_0|)]}{1 - \frac{\rho\sqrt{z}-1}{\rho\sqrt{z}-1} \exp[-2\sqrt{z}(\rho-1)]} \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 x, x_0, ρ 그리고 z 는 단위가 없는 변수로 $r/\sigma, x_0/\sigma, R/\sigma$ 그리고 $s\sigma^2/D$ 로 정의 된다. 수식 (7)과 (11)로 $\hat{p}(r,s)$ 에 대한 정확한 표현이 가능하다. 이를 수식 (3)에 대입하면 반응물 생존확률(Survival probability) $S(t)$ 에 대한 라플라스 영역 표현 $\hat{S}(s)$ 은 아래와 같이 주어진다.

$$\hat{S}(s) = \frac{1}{s} \left[1 - \frac{1}{s} \frac{\kappa/V}{1 - \kappa G(\sigma,\sigma,s)} \right] \quad (12)$$

여기서 $\hat{G}(\sigma,\sigma,s)$ 는 아래와 같이 간단히 표현된다.

$$\hat{G}(\sigma,\sigma,s) = \frac{1}{4\pi\sigma D} F(z) \quad (13)$$

식 (13)에서 $F(z)$ 는 아래와 같다.

$$F(z) = \frac{1}{1 - \sqrt{z}} \frac{1 - \frac{\rho\sqrt{z}+1}{\rho\sqrt{z}-1} \exp[-\sqrt{z}(\rho-1)]}{1 - \frac{\rho\sqrt{z}+11-\sqrt{z}}{\rho\sqrt{z}-11-\sqrt{z}} \exp[-2\sqrt{z}(\rho-1)]} \quad (14)$$

τ 를 $\tau = t/t_D$ 로 정의하면(characteristic diffusion time scale $t_D = \sigma^2/D$), 수식 (12)는 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$t_D^{-1} \hat{S}(s) = \frac{1}{z} \left[1 - \frac{1}{z} \frac{(\kappa/\kappa_D) 4\pi\sigma^3/V}{1 + (\kappa/\kappa_D) F(z)} \right] \quad (15)$$

여기서 κ_D 는 스몰루코프스키 반응상수(Smoluchowski rate constant)로 알려진 양으로 $\kappa_D = 4\pi\sigma D$ 로 주어진다.

수식 (15)에서 κ/k_D , $4\pi\sigma^3/V$, ρ , 그리고 t/t_D 는 무단위 변수들로서 반응동역학을 결정해주는 역할을 한다.

수식 (12)와 수식 (14)은 반응물 생존확률(survival probability), $S(t) = [A](t)/[A]_0$ 의 라플라스 영역 표현을 정확하게 기술하고 있다.

토 의

평균반응속도

반응 확률(reaction probability) $\psi(t)dt$ 는 $S(t) - S(t-dt)$ 로 정의되는데, 이것은 촉매반응에 의한 t 와 $t-dt$ 사이의 반응물 생존확률(survival probability)의 감소를 의미한다. 정의에 따라서 반응 확률밀도(reaction probability density)함수 $\psi(t)$ 는 $\psi(t) = [S(t) - S(t+dt)]/dt = -dS(t)/dt$ 로 주어지는데 이를 반응물의 농도 $[A]$ 로 표현하면 $\psi(t) = [A]^{-1}(d[A]/dt)$ 이다. 반응 확률밀도함수(Reaction probability density function)($\psi(t)$)는 확률밀도함수이므로 ($\int_0^\infty dt \psi(t) = 1$)이다. 평균 반응시간(Average reaction time) $\langle t_r \rangle$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \langle t_r \rangle &= \int_0^\infty dt t \psi(t) = -\int_0^\infty dt t (dS/dt) \\ &= -\int_0^\infty dt S(t) = \lim_{s \rightarrow 0} S(s) \end{aligned} \quad (16)$$

수식 (15)와 (16)으로부터 평균 반응시간(average reaction time) $\langle t_r \rangle$ 를 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$\langle t_r \rangle = \left[\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{k_D C(\rho)} \right] V \quad (17)$$

여기서 $C(\rho)$ 는 $\langle t_r \rangle$ 에 대한 reaction volume의 영향을 나타내며, $C(\rho)$ 는 다음과 같이 표현된다: $C(\rho) = \frac{(\rho-1)(5\rho^3+6\rho^2-3\rho-1)}{5(\rho^3-\rho-1)^2}$. 만약 반응매질 크기 또는 $\rho(R/\sigma)$ 가 무한(infinite)하다면 $C(\rho)$ 의 값은 1이 되지만, 그 외의 경우에는 $C(\rho)$ 는 1보다 작은 값을 가지게 된다.

$\langle t_r \rangle$ 의 역수를 평균반응속도(average reaction rate) $\langle k \rangle [C]$ 로 정의하면 ($[C]$: 촉매의 농도) 평균 반응속도(average reaction rate) $\langle k \rangle$ 는 아래와 같이 얻을 수 있다.

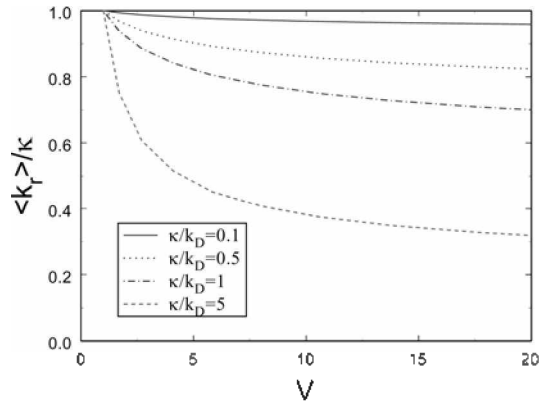


Fig. 2. 부피의 변화에 따른 $\langle k \rangle$ 의 변화.

$$\langle k \rangle = \frac{\kappa k_D(\rho)}{\kappa + k_D \rho} \quad (18)$$

$\kappa k_D(\rho)$ 는 $k_D/C(\rho)$ 이다. ρ 가 무한히 클 때는 $\lim_{\rho \rightarrow \infty} k_D(\rho) = k_D$ 이기 때문에 수식 (18)에 주어진 평균반응속도 상수는 Collins-Kimball 속도상수, $k_{CK} = \kappa k_D / (\kappa + k_D)$ 로 간단히 된다. 그러나 ρ 가 유한한 경우에는 $k_D(\rho)$ 가 Smoluchwsky 속도상수인 k_D 보다 크기 때문에 average reaction rate $\langle k \rangle$ 는 Collins-Kimball rate constant k_{CK} 보다 크게 된다. 수식 (18)을 이용한 반응용기의 부피에 따른 average reaction rate를 도시하면 아래의 Fig. 2와 같은 그래프를 얻을 수 있다.

반응 용기가 작아질수록 평균반응속도(Average reaction rate) $\langle k \rangle$ 가 증가하는 이유는 다음과 같이 정성적으로 설명할 수 있다. 무한한 크기의 3차원 공간의 반응 용기에서는 반응분자 A가 촉매 C와 영원히 만나지 않을 수 있는 확률이 있지만, 반지름이 R인 유한한 크기의 공간에서는 Reflecting boundary가 존재하기 때문에 반응물질의 탈출 확률이 사라지며, 따라서 모든 반응물질 A는 언젠가는 촉매 C와 만나게 된다. 그리고 반응 용기의 크기가 작아질수록 반응물질과 촉매가 만나게 되는 평균 시간은 줄어들게 되며 이는 반응속도의 증가로 귀결된다.

Long-Time asymptotic reaction rate

여기서는 반응시간이 충분히 오래 지난 후 반응물 생존확률(survival probability) $S(t)$ 의 행동에 대해서 논의하려 한다. 이는 수식 (15)에서 주어진 $S(s)$ 에서 s 가 작은 경우를 생각하여 얻을 수 있다. 만약 $f(\tau)$ 가

수식 (14)에서 주어진 $F(z)$ 의 inverse Laplace transform 일 때 $f(\tau)$ 의 long-time limit f_∞ 는 다음의 Tauberian theorem에 의해서 얻을 수 있다.

$$f_\infty = \lim_{\tau \rightarrow 0} f(\tau) = \lim_{s \rightarrow 0} sF(s) = 4\pi\sigma^3/V \quad (19)$$

수식 (19)를 이용하면 $\hat{S}(s)$ 에 대한 small s expression을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$t_D^1 \hat{S}(s) \cong \frac{1}{z + \frac{\kappa f_\infty}{k_D + \kappa C(\rho)}} (st_D \ll \rho^2) \quad (20)$$

시간 영역에서 Eq. (20)은 아래와 같다.

$$S(t) \cong \exp\left[-\frac{\kappa f_\infty}{\kappa_D + \kappa C(\rho)} \left(\frac{t}{t_D}\right)\right] (t/t_D \gg \rho^2) \quad (21)$$

Eq. (19)를 Eq. (21)에 대입하면 아래의 식을 얻을 수 있다.

$$S(t) \cong \exp\left[-\langle k \rangle \frac{1}{V} t\right] \quad (22)$$

여기서 $\langle k \rangle$ 는 수식 (18)에서 주어진 평균 반응속도 (mean reaction rate)이다. 본 논문의 reaction model에서는 하나의 촉매분자만 존재하기 때문에 촉매의 농도 $[C]_0$ 는 $1/V$ 이다. 따라서 수식 (22)는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$S(t) \cong \exp[-\langle k \rangle [C]_0 t] \quad (t \gg \rho^2 t_D) \quad (23)$$

반응물 생존확률(Survival probability) $S(t)$ 또는 $[A](t)/[A]_0$ 의 asymptotic long-time behavior가 전통적 확산지배 반응 속도론에서 처럼 단순 지수적 감소를 따른다는 사실은 주목할 만 하다(수식 (1)의 해가 $[A]/[A]_0 = \exp[-k[C]_0 t]$ 라는 사실을 주지하자). 기존 화학 반응 속도론의 예측에 부합하여 지수적 감소를 따르긴 하지만 수식 (23)에서의 reaction rate $\langle k \rangle$ 가 전통적 반응 속도론에 등장하는 k 와는 대조적으로 반응 용기의 크기에 의존한다는 사실을 주목하자.

Short-Time asymptotic reaction rate

이번 절에서는 반응초기의 반응물 생존확률(survival probability) $S(t)$ 에 대해서 논의하려고 한다. 이것은 수식 (15)에서 주어진 $\hat{S}(s)$ 에서 s 값이 큰 경우를 생각하여 얻을 수 있다. $st_D \gg \rho^2$ 때 수식 (15)는 대략적으로 다음과 같은 식이 된다.

$$t_D^1 \hat{S}(s) \cong \frac{1}{z} - \frac{(\kappa/k_D)f_\infty}{z^2} \left(1 - \frac{(\kappa/k_D)}{\sqrt{z + (\kappa/k_D) + 1}}\right) \quad (24)$$

여기서 f_∞ 는 수식 (19)에서 주어진다. 수식 (24)식의 시간 영역 표현은 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$S(t) \cong 1 - \frac{\kappa k_D}{\kappa - k_D} [C]_0 t - \frac{(\kappa k_D)^2}{(\kappa - k_D)^3} [C]_0 t^2 \left\{ 1 - 2[(\kappa/k_D) + 1] \sqrt{\frac{t}{\pi t_D}} - \Omega \left\{ [(\kappa/k_D) + 1] \sqrt{\frac{t}{t_D}} \right\} \right\} \quad (25)$$

여기서 $\Omega(x)$ 는 이것 $\Omega(x) = \exp(x^2)\text{erfc}(x)$ 으로 정의된다. 이 결과는 반응초기 즉 $tt_D \ll \rho^2$ 인 경우에 유효하다. 수식 (25)에서 주어진 $S(t)$ 는 반응 용기의 크기와 아무 상관이 없음을 주목하자. 반응용기가 충분히 크면 수식 (25)가 모든 시간에서 반응물 생존확률 (survival probability) $S(t)$ 의 정확한 표현이 된다. 수식 (25)에서 주어진 반응물 생존확률(survival probability) $S(t)$ 는 지수적 감소나 전통적 반응속도론의 예상과는 상당히 다른 모습을 보인다. 이는 반응물질의 분포를 균일하게 만드는 어떠한 외적 섭동이 없을 때, 반응물의 비평형적 확산운동 양상이 반응 속도에 반영되기 때문이다.

시간이 매우 짧아 $[1 - (\kappa/k_D)](t/t_D) \ll 1$ 경우에 수식 (25)는 아래와 같이 더욱 간단하게 표현된다.

$$S(t) \cong 1 - \kappa [C]_0 t + \frac{4\kappa [C]_0 t^2}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\kappa}{k_D}\right) \left(\frac{t}{t_D}\right) \approx \exp[-\kappa [C]_0 t] \quad (26)$$

이 결과는 촉매분자 최근방에 있던 반응물의 반응에 기인하는 것으로 반응 속도가 반응물 이송운동 (transport dynamics) 또는 반응분자의 확산상수와 거의 관련이 없다. 초기상태 이후에는 반응분자의 확산적 이송운동(diffusive transport dynamics)이 반응동력학에 중요한 역할을 하게 된다.

초기상태 이후 반응이 어느 정도 진행된 시간 영역 $[1 + (\kappa/k_D)] t/t_D \ll \rho^2$ 에서는 수식 (25)를 아래와 같이 근사할 수 있다.

$$S(s) \cong 1 - \frac{\kappa k_D}{\kappa - k_D} [C]_0 t - \frac{(\kappa k_D)^2}{(\kappa - k_D)^3} [C]_0 t^2 \left\{ 1 - 2[(\kappa/k_D) - 1] \sqrt{\frac{t}{\pi t_D}} - \frac{1}{[(\kappa/k_D) + 1] \sqrt{\pi t}} \right\} \quad (27)$$

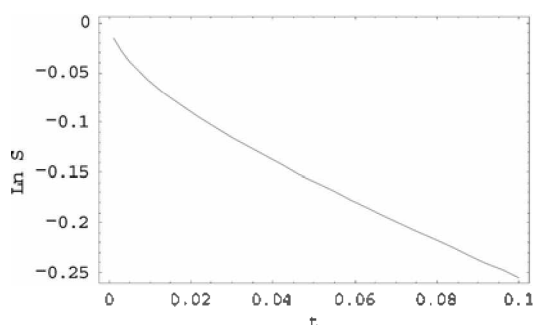


Fig. 3. 반응물 생존 확률 x 축 시간의 단위는 $t_D(=\sigma^2/D)$ 이다.

반응물 생존 확률 (Survival probability)은 반응물질의 확산상수(diffusion constant)에 강하게 의존하게 됨을 주목하자. Fig. 3은 수식 (27)을 이용하여 반응물 생존 확률(Survival probability)을 $\kappa/k_D=100$ 와 $k_D[C]_0 t_D=0.5$ 인 경우 시간에 대해서 도시한 것이다. 이 시간 영역에서 생존 확률의 시간 감소가 단순한 지수 함수를 따르지 않는다는 것을 잘 보여주고 있다.

결 론

본 논문은 촉매반응, $A+C \rightarrow B+C$ 에서 반응물의 농도 $[A]$ 가 촉매의 농도 $[C]$ 보다 과량일 경우의 간단한 모델을 통하여 반응 용기의 크기에 대한 효과를 연구하였다. 그 결과로 일반적으로 반응용기의 크기가 작아짐에 따라 반응속도는 초기 반응물 농도가 일정 하더라도 증가함을 알 수 있었다. 반응시간 초기 및 중기의 반응물질의 농도의 감소는 전통적 반응속도론에서 예상되는 것과는 상당한 차이를 보이는데, 이는 반응물질-촉매쌍의 비평형적 확산운동 때문이다. 그리고 평균 반응속도(average reaction rate)는 수식 (18)에 얻어진 것과 같이 반응용기의 부피에 의존하는 Collins-Kimball 속도상수의 일반화된 형태가 됨을 보였다. 반응시간이 오래 지난 후의 반응물 생존 확률은 기존 반응속도론에서 예상하는 것처럼 단순한 지수함수적 감소를 보이지만, 그 반응속도 상수가 반응용기의 크기에 의존함을 보일 수 있었다.

This work is supported by Chung-Ang University Research Grant in 2007.

인용 문헌

1. H. H. McAdams and A. Arkin. Genetic regulation at the nanomolar scale. *Trends Genet.* **1999**, *15*, 65-69.
2. H. H. McAdams and A. Arkin. Stochastic mechanism in gene expression. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 814-819.
3. T. S. Gardner, C. R. Cantor, and J. J. Collins. Construction of a genetic toggle switch in *Escherichia coli*. *Nature*, **2000**, *403*, 339-342.
4. D. A. McQuarrie. Stochastic Approach to Chemical Kinetics, *J. Appl. probab.* **1967**, *4*, 413-478.
5. D. T. Gillespie. A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Coupled Chemical Reactions. *J. Comput. Phys.* **1976**, *22*, 403-434.
6. N. G. van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry (North-Holland, Amsterdam, 1992).
7. D. T. Gillespie, The chemical Langevin equation *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 297-306.
8. M. Thattai and A. van Oudenaarden, Intrinsic noise in gene regulatory networks. *PNAS*. **2001**, *98*, 8614-8619.
9. E. M. Ozbudak et al., Regulation of noise in the expression of a single gene. *Nature Genetics*. **2002**, *31*, 69-73.
10. J. T. Mettetal et al. Predicting stochastic gene expression dynamics in single cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 7304-7309.
11. J. T. Mettetal and A. van Oudenaarden, *Science* **2007**, *317*, 463-464.
12. H. Song, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov, A Microfluidic System for Controlling Reaction Networks in Time. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 767-772.
13. K. Jahnisch, V. Hessel, H. Lowe, and M. Baerns, Chemistry in Microstructured Reactors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 406-446.
14. T. Dwaars, E. Paetzold, and Gunther Oehme, Reactions in Micellar Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7174-7199.
15. J. I. Steinfeld, Chemical Kinetics and Dynamics 2nd. Ed. (Prentice-Hall, New York: Plenum, 1999).
16. S. A. Rice, in Diffusion-Limited Reactions, edited by C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, and R. G. Compton, Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 25 (Elsevier, Amsterdam, 1985).