

Belousov-Zhabotinskii 반응의 Temporal Oscillations과 Spatial Oscillations에 대한 Monte Carlo 시뮬레이션

유제강 · 박대규 · 류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 4월 23일 접수, 1985년 6월 11일 채택)

Monte Carlo Simulation on Temporal and Spatial Oscillations of the Belousov-Zhabotinskii Reaction

Je Kang Yoo, Dae Gyu Park and Kyong Ok Yoo

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

(Received 23 April 1985; accepted 11 June 1985)

요 약

균일반응계의 시간거동을 수치적으로 모사할 수 있는 Monte Carlo algorithm을 확산과정을 포함하도록 확장하였다. 이 확장된 algorithm을 Belousov-Zhabotinskii 반응에 대한 Oregonator 모델에 적용하여 Spatial Oscillations 현상을 고찰하였다.

본 연구결과에 의하면 Belousov-Zhabotinskii 반응의 trigger wave velocity는 주어진 조건에서 결정된 속도로 일정하게 전진하였으며, wave velocity는 수소이온(H^+)과 bromate 이온(BrO_3^-) 농도의 제곱근에 1 차적으로 비례하여 증가하였다.

균일반응계에 대한 Monte Carlo algorithm을 사용하여 Belousov-Zhabotinskii 반응의 temporal oscillations 현상을 고찰한 결과 54초의 oscillations 주기를 얻었으며, 중간체농도는 상평면에서 limit cycle 거동을 보였다. 또한 Monte Carlo 방법을 사용하여 구한 결과들을 실험값 및 다른방법을 사용한 수치계산과 비교검토하였다.

Abstract — A Monte Carlo Algorithm, capable of simulating numerically the time behavior of a spatially homogeneous reaction system, is expanded to include diffusion process. This expanded algorithm is applied to the Oregonator model of the Belousov-Zhabotinskii reaction to study the phenomenon of spatial oscillations. The results show that trigger waves travel at constant velocity which is uniquely determined by the given properties of the system and the velocity of trigger wave propagation increases linearly with the square root of both $[H^+]$ and $[BrO_3^-]$.

The Monte Carlo algorithm for a homogeneous reaction system is also applied to the Oregonator model of the Belousov-Zhabotinskii reaction to study the phenomenon of temporal oscillations. The results show that the period of oscillation is 54 sec and the concentrations of intermediates exhibit the limit cycle behavior in phase plane. These results from the Monte Carlo algorithm are compared with the previous experimental results and with the simulation results obtained by a finite difference method.

1. 서 론

Belousov-Zhabotinskii 반응(또는 간단히 BZ 반응)은 cerium 이온(또는 ferroin) 촉매가 존재할 때 bromate 이온에 의한 malonic acid의 산화반응으로 temporal oscillations과 spatial oscillations이 모두 나타나는 반응이다.

BZ 반응은 반응물로 potassium bromate, cerium sulfate(또는 ferroin), malonic acid, 황산용액 등을 포함하며, 이러한 반응물을 균일한 농도분포를 갖도록 교반시켜 주면 bromide 이온(Br^-), bromous acid(HBrO_2), Ce(IV) (또는 Fe(III)) 등의 중간체 농도가 반복적인 temporal oscillations을 수행한다. 이와같은 oscillation은 Belousov[1]가 처음 관찰하였으며, 촉매와 유기산으로서 각각 cerium과 citric acid를 사용하였다.

한편, Zaikin과 Zhabotinskii[2]는 ferroin과 malonic acid를 포함하는 Belousov반응물을 교반시키지 않을 때 spatial structure의 wave가 형성되어 spatial oscillations이 일어난다고 보고하였다. 이 wave의 특성은 Winfree[3-5], Field와 Noyes[6]에 의하여 고찰되었는데 보통 두가지의 형태가 존재한다. 즉 첫째는 반응물의 상구배(phase gradient) 때문에 생기는 phase waves로 이것은 확산에 무관하게 일어나며, 둘째는 화학반응과 확산의 상호작용에 의해서 진행되는 trigger waves가 있다.

이와같은 temporal oscillations과 spatial oscillations 모두 나타나는 BZ 반응의 메카니즘은 Field, Körös와 Noyes[7](또는 간단히 FKN)에 의해 밝혀졌으며, 이 메카니즘을 토대로 Field와 Noyes[8]는 세계의 중간체를 포함하는 5 단계의 모델을 제안하여 Oregonator라 불렀다. Oregonator모델이 제안된 이후 여러 연구자[9-11]들은 이 모델을 사용하여 BZ 반응의 거동을 수치적, 해석적 방법을 통해 고찰하여 모델의 타당성을 확인하였다. 특히 Reusser와 Field[12]는 반응물을 교반시키지 않을 때 모델의 거동을 표현하는 편미분방정식을 Gear algorithm을 사용하여 BZ 반응의 phase waves와 trigger waves에 대응되는 해를 구하였다.

시간에 따른 반응계의 농도변화는 보통 결정론적 방법인 연립상미분방정식을 풀어서 얻을 수 있으나 추계학적(stochastic)인 개념을 도입함으로써 Monte

Carlo법에 의해 비교적 간단한 프로그램을 사용하여 고찰할 수도 있다. 이 Monte Carlo법의 장점은 oscillation반응계와 같이 화학적으로 불안정한 상태에 있는 계의 미소시간에서의 급격한 농도변화를 intrinsic fluctuation으로 잘 설명하여 준다. 초기의 Monte Carlo법을 사용한 화학반응의 해석에는 계산기 memory cell을 개개 분자로 생각하여 계산기 실험을 행하는 정도였으나[13-15], 이 방법은 계산기 기억용량이 많이 소모되므로 간단한 반응이외에는 적용이 불가능하였다. 계산기의 발달과 보다 나은 랜덤수 발생기의 출현으로 Monte Carlo법에 의한 화학반응의 연구는 활발히 진행되었으나 실제 반응시간은 컴퓨터 계산시간과 반응분자의 충돌빈도에 의한 간접적인 방법으로 구하였다[16-19]. 그후 Gillespie[20-21]는 반응확률밀도함수를 사용하여 반응경로와 실제 반응시간을 결합하여 해석할 수 있는 계기를 마련하였다. 즉 추계학적 공식화에 근거를 둔 Monte Carlo algorithm을 제시하고, 몇가지 oscillatory system에 적용하여[22] 그 유용성을 확인하였다. 그러나 Gillespie의 algorithm은 균일반응에 국한된 것으로 확산과정을 포함하는 Inhomogeneous reaction system의 해석에는 부적당하였다. Hanusse등[23]은 이와같은 반응계의 해석을 위한 Monte Carlo방법을 제시하였으며, 해석적으로 쉽게 풀릴 수 있는 모델에 적용하여 보았다.

본 연구에서는 균일반응계에 적용된 Gillespie의 Monte Carlo algorithm을 확산과정을 포함하도록 확장하고, BZ 반응의 거동을 잘 묘사해 주는 Oregonator모델에 이를 적용하여 확산과 화학반응의 상호작용에 의하여 발생하는 BZ 반응의 spatial oscillations 거동을 고찰하였다. 또한 반응물을 완전히 교반시켜 줄때 나타나는 BZ 반응의 temporal oscillations은 균일반응계에 대한 Gillespie의 Monte Carlo algorithm을 그대로 적용하여 고찰하였다.

2. 균일반응계의 Monte Carlo시뮬레이션

2-1. 화학반응의 추계학적 공식화

일정한 반응부피 V 속에 i 종의 반응분자가 X_i ($i=1, 2, \dots, N$)개씩 존재하고 반응경로 R_μ ($\mu=1, 2, \dots, M$)를 거쳐 반응이 일어난다고 가정하자. 이때 반응은 일반적으로 2개이상의 분자들이 충돌

함으로써 일어난다. 이와같은 반응에 대한 추계학적 공식화의 기본개념은 열평형 상태에 있는 분자계에서 랜덤충돌이 일어난다는 점에 기초를 둔 것이다. 따라서 화학반응계에 있어서 분자간 반응은 결정론적인 방법으로 표현되는 반응속도 대신 추계학적 측면에서는 단위시간당 반응확률로서 고찰할 수 있다. 이를 위해 Gillespie[20, 22]는 추계학적 반응상수 c_μ 를 도입하였는데, c_μ 는 R_μ 반응의 단위시간당 반응확률로 정의하고, $c_\mu dt$ 는 반응경로 R_μ 의 특별한 반응조합쌍이 시간 dt 동안에 반응할 평균확률로 정의하였다.

한편, 반응시간 τ 와 반응경로 μ 를 결정하기 위하여 결합반응밀도함수 $P(\tau, \mu)$ 를 도입하고, $P(\tau, \mu)$ 에 따르는 두개의 랜덤변수 τ 와 μ 를 발생시킨다. 여기서, $P(\tau, \mu)$ 는 시간 t 에서 계의 상태가(X_1, X_2, \dots, X_N)으로 주어지고, $(t+\tau, t+\tau+d\tau)$ 구간에서 일어난 반응이 R_μ 반응이 될 확률을 나타내며, $P(\tau, \mu)$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$P(\tau, \mu) = a_\mu \exp(-a_o \tau), \quad 0 \leq \tau \leq \infty \quad (1)$$

$$\mu = 1, 2, \dots, M$$

여기서 $a_\mu (= h_\mu c_\mu)$ 는 반응경로 R_μ 에 대한 반응속도로서 반응조합쌍의 수 h_μ 와 추계학적 반응상수 c_μ 의 곱으로 표시된다. $a_o (= \sum_{\nu=1}^M h_\nu c_\nu)$ 는 각 단계의 속도를 합한 총괄반응속도를 나타낸다. τ 는 반응시간을 나타내는 연속변수이며, μ 는 반응경로를 나타내는 불연속변수로서, τ 와 μ 는 구간 $[0, 1]$ 에서 균일한 분포를 갖는 랜덤수 r_1 과 r_2 를 발생하여 Monte Carlo법에 의해 다음과 같이 결정할 수 있다. 즉,

$$\tau = \frac{1}{a_o} \ln \frac{1}{r_1} \quad (2)$$

$$\sum_{\nu=1}^{\mu-1} a_\nu < r_2 a_o < \sum_{\nu=1}^{\mu} a_\nu \quad (3)$$

이 된다.

따라서, 식 (2)에서 구한 τ 로 연속반응시간 t 를 결정하고, 식 (3)에 의해 결정된 반응경로에 따라 분자수를 재조정한다.

2 - 2. 시뮬레이션 과정

균일반응계의 컴퓨터 시뮬레이션을 위한 개략도는 Fig. 1과 같다. 처음에 M 개의 추계학적 반응상수 C_1, C_2, \dots, C_M 과 N 개의 초기분자수 $X_1, X_2,$

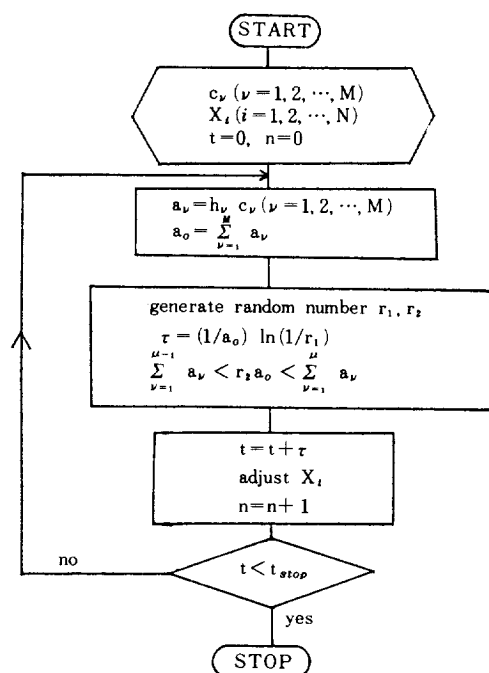


Fig. 1. Flow diagram for Monte Carlo stochastic simulation of a homogeneous reaction system.

\dots, X_N , 그리고 초기반응시간 t 와 반응수 n 값을 0으로 하여 초기값을 입력시킨다.

다음에 각 반응경로에 따르는 a_ν 를 구해 총괄반응속도 a_o 를 구하고, 구간 $[0, 1]$ 에서 균일분포를 갖는 랜덤수 r_1 과 r_2 를 발생시켜 식 (2)와 (3)을 사용하여 반응시간 τ 와 반응경로 μ 를 결정한다.

여기서 결정된 반응시간 τ 에 의하여 연속반응시간 t 를 정하고, 반응경로 R_μ 에 의해 반응한 분자들은 양론수만큼 분자수를 재조정한다. 이때 시간 t 가 반응완결시간 t_{stop} 보다 크게 되면 시뮬레이션을 끝내며, 그렇지 않으면 전과정을 반복 수행한다. 이와같은 Monte Carlo algorithm은 프로그램이 간단하고 계산기 기억용량이 작게 소요되는 장점을 지니고 있다.

3. Inhomogeneous reaction system의 Monte Carlo 시뮬레이션

앞절에서는 농도구배가 존재하지 않는 균일반응계에 대한 Monte Carlo algorithm을 설명하였다. 그

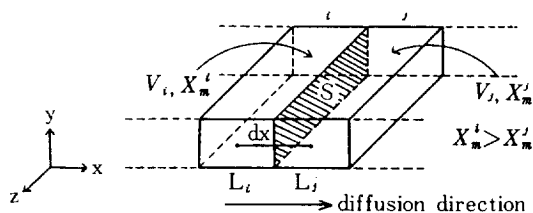


Fig. 2. Diffusion model.

러나 반응물을 교환시켜 주지 않을 때는 반응물 사이에 농도구배가 존재할 것이므로 화학반응과 함께 확산과정을 동시에 고려해 주어야 한다. 이와같은 inhomogeneous reaction system의 시간에 따른 농도변화는 균일반응계에 대한 Monte Carlo algorithm을 그대로 적용할 수 없으므로 다음과 같이 확산과정을 포함하도록 확장하였다.

3-1. 확산모델

Fig. 2에 보인 바와 같이 확산은 양의 x 방향으로의 1차원확산만을 고려하였으며, 반응계의 부피를 K개의 box로 나누었다[25, 26]. 이때 각 box는 길이 L, 이웃 box와의 접촉면적 S인 아주 작은 직육면체로 취하여, 그 속에 포함된 반응물은 균일한 농도분포를 갖는다고 가정하였다. 즉, box 속에 있는 각 화학종의 농도는 위치에 무관하고 시간만의 함수로 보았다.

이때 box i와 j의 부피를 각각 V_i 와 V_j 라 하고, 각 부피속에 m종의 반응분자가 각각 X_m^i , X_m^j ($X_m^i > X_m^j$)개씩 존재한다면, m종의 반응분자가 box i로부터 box j로 경계면을 통과하여 단위면적당 이동하는 속도는 Fick의 법칙에 의하여 다음과 같이 표시된다.

$$Q_m = -D_m \frac{dC_m}{dx} = D_m \frac{C_m^i - C_m^j}{dx} \quad (4)$$

여기서 D_m 은 m종 분자의 확산계수, C_m 은 m종 분자의 농도, 그리고 dx는 확산거리이다.

한편, 농도 C를 box의 부피당 존재하는 분자수로 나타내면 식 (4)는

$$Q_m = D_m \frac{X_m^i/V_i - X_m^j/V_j}{dx} \quad (5)$$

이 된다. 또한 box i로부터 box j로의 확산거리 dx를 각 box의 중심간의 거리 ($dx = \frac{1}{2}(L_i + L_j)$)로 보

고, box의 크기가 모두 같다고 하면 ($L_i = L_j = L$, $V_i = V_j = LS$), 식 (5)는

$$Q_m S = \frac{D_m}{L^2} (X_m^i - X_m^j) \quad (6)$$

이 된다. box i로부터 box j로 이동하는 m종 분자의 $Q_m S$ 를 $a_m^{i,j}$ 라 하면, 식 (6)은

$$a_m^{i,j} = \frac{D_m}{L^2} (X_m^i - X_m^j), \quad X_m^i > X_m^j \quad (7)$$

이 된다.

3-2. 반응시간(τ)와 반응경로(μ)의 결정

확산과정을 포함하는 inhomogeneous reaction system의 경우 식(1)에 있는 총괄반응속도 a_0 는 반응경로 R_μ ($\mu = 1, 2, \dots, M$)의 화학반응속도와 식 (7)에서 구한 확산속도의 합으로 표시된다. 즉, N개의 반응분자가 확산한다면 고려해야하는 전체반응단계는 $K(M+N)$ 이 된다.

그러므로, K box 전체에서 일어나는 반응의 총괄반응속도 T는

$$T = \sum_{k=1}^K v_k \quad (8)$$

이 된다.

여기서, $v_k = \sum_{\mu=1}^{M'} h_\mu c_\mu$ ($M' = M+N$)이다.

따라서, 반응시간 τ 는 식(2)에 의해

$$\tau = \frac{1}{T} \ln\left(\frac{1}{r_1}\right) \quad (9)$$

이 된다.

한편, 식(9)에 의해 결정된 반응시간 τ 에서의 반응이 어떤 box에서, 그리고 어떤 반응경로를 거쳐 일어나는지를 결정하기 위하여 식(3)을 K box 전체를 포함하도록 확장하면,

$$\sum_{k=1}^K \sum_{\mu=1}^{M'} a_{k\mu} < r_2 T < \sum_{k=1}^K \sum_{\mu=1}^{M'} a_{k\mu} \quad (10)$$

이 된다. 따라서, 식(10)에 의하여 반응이 일어나는 box number k와 반응의 종류 μ 를 결정할 수 있다.

3-3. 시뮬레이션 과정

확산과정을 포함하는 inhomogeneous reaction system의 Monte Carlo algorithm에 대한 개략도를 Fig. 3에 나타내었으며, 계산과정은 균일반응계에서와 유사하다. 단지 이 경우에는 반응부피를 K box로 나누었기 때문에 총괄반응속도 T를 결정하

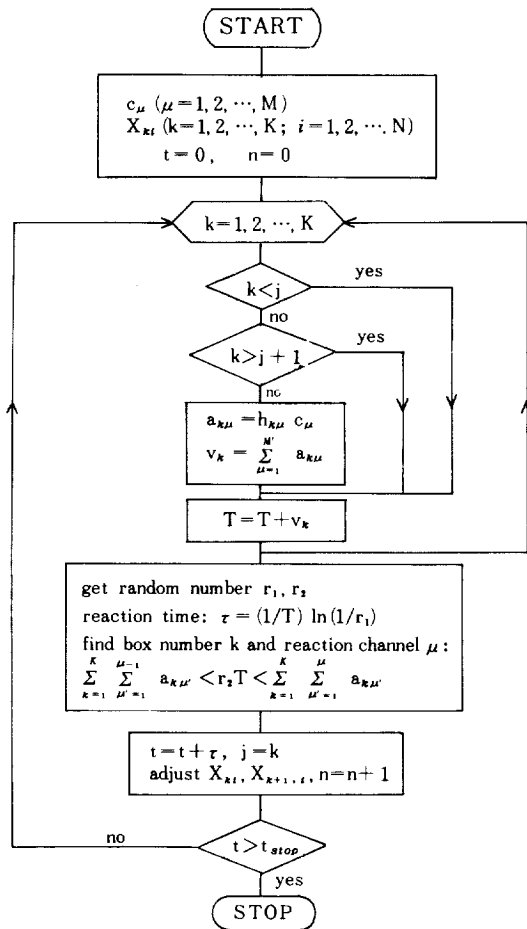


Fig. 3. Flow diagram for Monte Carlo stochastic simulation of an inhomogeneous reaction system.

기 위하여 고려해야 하는 전체 반응단계는 $K(M+N)$ 이 되며, 반응경로중에 확산과정을 포함하기 때문에 랜덤수를 발생시켜 결정된 반응경로가 확산과정이라면 분자수 X_{ki} 를 재조정할 때 반응이 일어난 box에 이웃하는 box의 분자수 $X_{k+1,i}$ 도 재조정해야 한다.

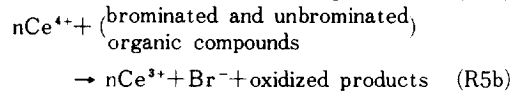
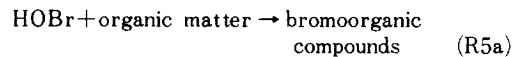
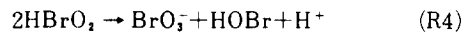
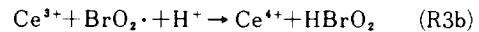
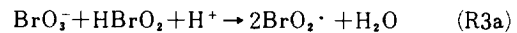
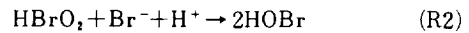
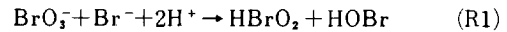
또한, 시간 t 가 반응완결시간 t_{stop} 보다 작아 처음으로 돌아가 전과정을 반복수행할 때 각 box에 있는 반응분자수의 변화는 반응이 일어난 box에 국한되므로 반응이 일어나지 않은 box에서의 v_k 는 변하지 않는다.

따라서 반응이 box j 에서 일어났다면, box number k 가 j 보다 작은 box와 $j+1$ 보다 큰 box의 v_k 는 다

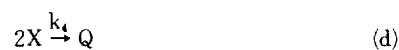
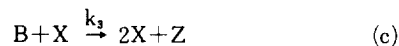
시 계산할 필요없이 앞과정에서 계산되어 기억되어 있는 v_k 를 그대로 사용하였다.

4. BZ 반응모델

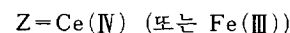
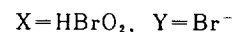
BZ 반응은 cerium 이온(또는 ferroin) 촉매가 존재할 때 bromate이온에 의한 malonic acid의 산화 반응으로 temporal oscillations과 spatial oscillations이 모두 나타나는 화학반응이다. 이 반응의 자세한 반응메카니즘은 FKN[7]에 의해 potassium bromate, potassium bromide, malonic acid, cerium(III) sulfate를 포함하는 반응물의 초기농도에 따른 potentiometric 거동을 고찰함으로써 밝혀졌으며 다음과 같이 요약할 수 있다.



이 메카니즘을 토대로 Field와 Noyes는 세개의 중간체 (bromous acid, bromide 이온, cerium(IV))를 포함하는 5 단계의 모델을 제안하여 Oregonator라 불렀다. 물론 이 모델이 BZ 반응의 정량적 거동을 정확하게 묘사할 수는 없으나 정성적인 특성은 실험결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 모델은 다음과 같이 표시된다.



이 모델을 FKN 메카니즘과 관련시키기 위해 중간체 X, Y, Z는 다음과 같이 놓는다.



또한 P와 Q는 생성물을 나타내고, A와 B는 모

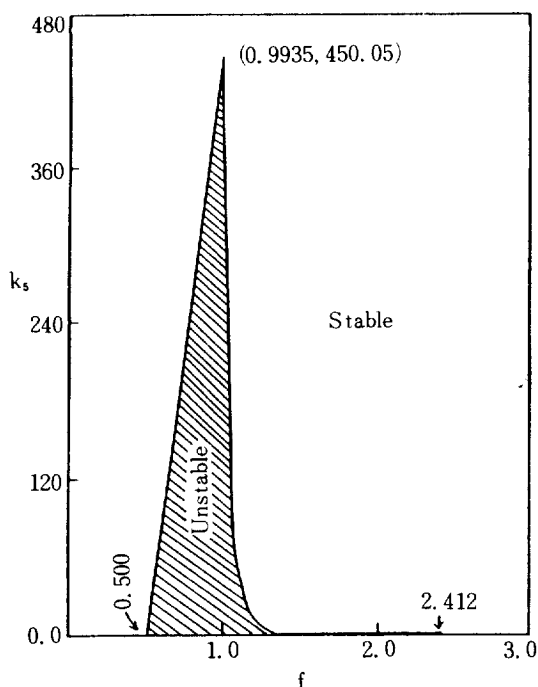


Fig. 4. Linear stability diagram for Oregonator for $k_1 = 2.1[\text{H}^+]^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 2 \times 10^9 [\text{H}^+] \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_3 = 1 \times 10^4 [\text{H}^+] \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_4 = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, and $[\text{H}^+] = 0.8 \text{ M}$.

The steady state is unstable to very small perturbation only in the hatched area.

두 bromate 이온(BrO_3^-)을 나타내며 서로 상이한 두개의 문자로 표시한 것은 모델의 일반화를 위한 것이다. $k_1 \sim k_5$ 는 반응(a)~(e)의 정반응속도 상수이며, f 는 양론인자이다. 그런데, 반응(a)~(d)는 FKN 반응메카니즘에서 단일화학반응을 나타낸 것으로, 반응속도상수 $k_1 \sim k_4$ 의 실험적 측정 값은 반응(R5a)의 유기물(organic matter)이 malonic acid 일때 다음과 같다(7).

$$k_1 = 2.1 [\text{H}^+]^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 2 \times 10^9 \text{ H}^+ \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 1 \times 10^4 \text{ H}^+ \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_4 = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

그러나, 반응(e)는 FKN 반응메카니즘의 단일화학반응을 나타낸 것이 아니기 때문에 k_5 와 f 는 그 값을 정확하게 측정할 수 없는 매개변수가 된다. 그러나, Oregonator 모델의 oscillation 거동은 k_5 와 f

값에 모두 의존하므로 중간체 X, Y, Z의 oscillation에 대한 k_5 와 f 값의 영향을 알아보기 위해 linear stability analysis를 하면 Fig. 4와 같이 k_5 와 f 의 함수로 표시되는 안정도 곡선을 구할 수 있다.

Fig. 4에서 빗금친 부분이 정상상태(x_0, y_0, z_0)가 주위의 작은 변화에 대해 불안정한 상태가 되는 영역이며, 이 영역에 있는 k_5 와 f 값을 택하여 시뮬레이션을 수행하면 oregonator 모델의 oscillatory solution을 얻을 수 있다.

5. BZ반응의 Monte Carlo시뮬레이션

5-1. Temporal Oscillations

반응물을 완전히 교반시켜 줄때 나타나는 temporal oscillations에 관한 시뮬레이션은 BZ 반응의 실제 실험에서 얻은 속도상수값을 Oregonator 모델에 도입하여 수행하였다. 모델중에 나오는 여러 매개변수값들은 Table 1에 나타내었다. Table 1에 표시한 속도상수 $k_1 \sim k_4$ 는 FKN이 실험적으로 측정된 값을 사용하였으며, 성분으로서 수소이온(H^+)과 bromate 이온(BrO_3^-)을 포함한다. 여기서 수소이온과 bromate 이온의 농도는 각각 0.8M과 0.06M로 일정하게(열린계) 놓았다. k_5 와 f 값은 linear stability analysis를 통해 정상상태(x_0, y_0, z_0)가 주

Table 1. Values of parameter used in the Monte Carlo simulation on temporal oscillations of the BZ reaction. ^{a)}

Parameter	Value	Units
k_1	$2.1[\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-]$	s^{-1}
k_2	$2 \times 10^9 [\text{H}^+]$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
k_3	$1 \times 10^4 [\text{H}^+] [\text{BrO}_3^-]$	s^{-1}
k_4	4×10^7	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
k_5	1	s^{-1}
f	1	—
H^+	0.8	M
$[\text{BrO}_3^-]$	0.06	M
$[\text{HBrO}_2]_0$	1.67×10^{-9}	M
$[\text{Br}^-]_0$	3.50×10^{-7}	M
$[\text{Ce(IV)}]_0$	7.60×10^{-8}	M

a) Taken from ref. 8

Table 2. The relationship between reaction kinetic constants and stochastic reaction constants.

Reaction Kinetic Constants		Stochastic Reaction Constants	
Parameter	Value	Parameter	Value
k_1	0.08064 s^{-1}	c_1	0.08064
k_2	$1.6 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	c_2	1.60000
k_3	480 s^{-1}	c_3	480
k_4	$4 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	c_4	0.04
k_5	1 s^{-1}	c_5	1

위의 작은 변화에 대해 불안정하게 되는 영역의 1를 취했다.

한편, Table 1에 주어진 반응속도 상수값들을 사용하여 Monte Carlo 시뮬레이션을 수행하기 위해서는 반응농도는 분자수의 단위로 그리고 반응속도상수 k 는 추계학적 반응상수 c 로 바꾸어 주어야 한다. Gillespie에 의하면 [20, 22] 반응속도상수 k 와 추계학적 반응상수 c 의 관계는 1차 반응에서는 서로 같은 값을 가지며 2차 반응 이상 n 차 반응의 경우에는 $k\mu = V^{n-1}c\mu$ 의 관계가 있다고 보고하였다. 여기서 V 는 반응계의 부피를 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 반응부피를 $V = 1.67 \times 10^{-14} l$ 로 하여 추계학적 반응상수 c 의 값을 계산하여 Table 2에 나타내었다.

한편, 각 반응경로에 따르는 반응조합생의 수 $h\mu$ 는 각각 $h_1=Y$, $h_2=XY$, $h_3=X$, $h_4=\frac{1}{2}X(X-1)$, $h_5=Z$ 가 된다. 따라서 Fig. 1에 제시한 균일반응계의 Monte Carlo algorithm에 대한 개략도와 위에 주어진 초기 조건들을 사용하여 BZ 반응의 temporal oscillation 거동에 대한 시뮬레이션을 CYBER 174-835 컴퓨터로 수행하였다.

5-2. Spatial Oscillations

BZ 반응의 spatial waves는 반응물을 교반시키지 않을 때 나타나며 phase waves와 trigger waves의 두 가지 형태가 있다. 여기서 phase waves는 확산에 관계 없이 oscillatory reagent의 상구배 (phase gradient)를 따라 진행되며, trigger waves는 excitable reagent인 중간체들의 화학반응과 확산의 상

호작용에 의해서 진행되는 waves이다.

그런데, 모델 중에 나오는 매개변수 값들을 정상 상태가 주위의 작은 변화에 대해 안정한 영역에 있도록 취하면, 중간체들의 oscillation 거동은 나타나지 않게 되고 따라서 phase waves는 억제되며, 화학 반응과 확산의 상호작용에 의해서 진행되는 순수한 trigger waves만 나타날 것이다 [27]. 또한 정상 상태 (x_0, y_0, z_0)가 안정하므로 반응기 내의 모든 반응물과 생성물은 그들의 정상 상태 농도 값을 균일하게 유지할 것이다. 본 연구에서는 순수한 trigger waves만 나타나는 매개변수 값들을 사용하여 BZ 반응의 spatial oscillations에 대한 시뮬레이션을 CYBER 174-835 컴퓨터로 수행하였다.

BZ 반응의 trigger waves도 역시 Oregonator 모델에 실험에서 얻은 속도상수 값을 도입하여 시뮬레이션을 수행하였다. 반응속도상수 $k_1 \sim k_4$ 는 Table 1과 같이 FKN 실험 측정 값을 사용하였으며, k_5 와 f 는 linear stability analysis를 통해 정상 상태 (x_0, y_0, z_0)가 주위의 작은 변화에 대해 안정하게 유지되는 범위에 속하는 10과 2를 각각 취하였다. 또한 확산은 X 와 Y 의 확산만을 고려하였으며, 그들의 확산계수는 다음과 같이 놓았다 [12].

$$D = D_x = D_y = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}, D_z = 0$$

또한 각 box의 초기중간체 농도는 위의 속도상수 값들을 사용하여 구한 정상 상태 농도를 사용하였으며 본 시뮬레이션의 편의상 X 와 Z 의 초기농도는 0으로 놓았다. 즉,

$$X = 0 M, Y = 4.5 \times 10^{-7} M, Z = 0 M$$

위에 주어진 각 box의 X, Y, Z 에 대한 초기반응물은 균일한 정상 상태 농도를 갖기 때문에 box 중의 하나는 trigger waves를 일으킬 수 있는 "pace-maker center"로 작용해야 된다 [3]. 이를 위해 첫 번째 box의 초기농도를 다음과 같이 놓았다.

$$X = 1.5 \times 10^{-6} M, Y = 0 M, Z = 1.5 \times 10^{-5} M$$

이 때 각 box의 부피를 $V = 1.8 \times 10^{-14} l$ 로 하여, 앞에서와 같이 반응물의 농도는 분자수의 단위로, 그리고 반응속도 상수는 추계학적 반응상수로 바꾸어 주고, 계의 전체 길이를 0.015 cm, box의 수를 30개로 하여 Fig. 2의 inhomogeneous reaction system에 대한 Monte Carlo algorithm을 사용하여 BZ 반응의 trigger waves의 시뮬레이션을 수행하였다.

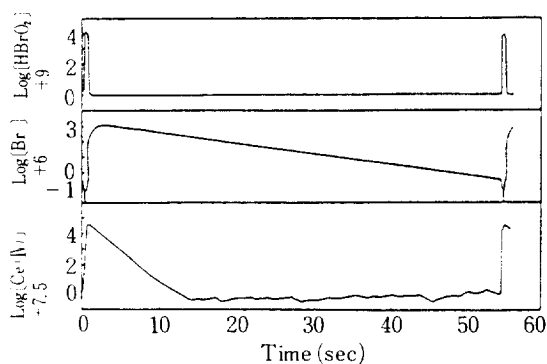


Fig. 5. Trace of $\log[\text{HBrO}_2]$, $\log[\text{Br}^-]$ and $\log[\text{Ce}(\text{IV})]$ vs time obtained by Monte Carlo simulation of the BZ reaction. The parameter in Table 1 were used in this calculation.

6. 결과 및 고찰

6-1. Temporal Oscillations

Table 1에 주어진 매개변수값들과 Fig. 1의 균일 반응계에 대한 Monte Carlo algorithm을 사용하여 BZ반응의 temporal oscillations에 대한 시뮬레이션을 수행한 결과 Fig. 5와 같이 중간체의 농도를 시간의 함수로 표시할 수 있었다. 이 그림에 보인 바와 같이 중간체의 농도는 확실히 시간에 따라 oscillation 거동을 나타냄을 알 수 있었으며 실험적으로 관측된 결과[7]와 정성적으로 같은 형태를 보여주고 있다. 또한 Field와 Noyes[8]의 Gear algorithm을 사용한 수치계산 결과와도 거의 일치한다. 한편, Monte Carlo법을 사용한 BZ반응의 temporal oscillations 주기는 약 54초로 Field와 Noyes의 계산결과인 48.75초보다 약간 크게 나타났으나 그 차이는 크지 않다.

한편, 중간체 X, Y, Z의 limit cycle 거동을 고찰하기 위하여 이들 농도를 각각 2차원 상평면에 시간을 매개변수로 하여 Fig. 6과 7에 표시하였다. 여기서 Fig. 6은 bromous acid와 bromide 이온의 농도를 도시한 것이며, Fig. 7은 $\text{Ce}(\text{IV})$ 과 bromide 이온의 농도를 도시한 것으로서 화살표의 방향은 시간의 증가방향, 그리고 점 S는 정상상태의 농도를 나타낸다. 이 그림들에서 보인 바와 같이 중간체들의 농도는 시간이 경과해도 정상상태의 농도에 도달되지 못하며, 대신 정상상태 주위의 폐곡선을 따

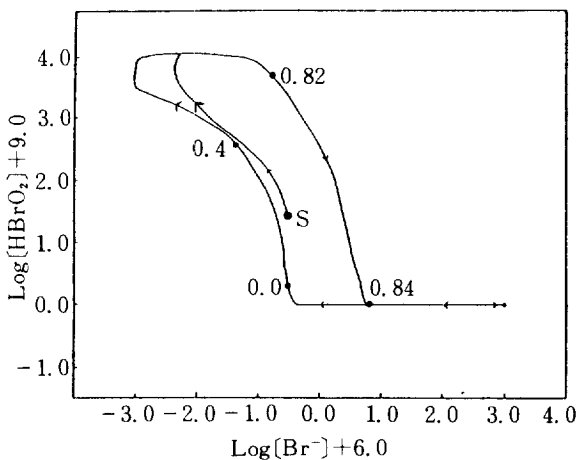


Fig. 6. Phase plane plot of $\log[\text{HBrO}_2]$ vs $\log[\text{Br}^-]$ obtained by Monte Carlo simulation of the BZ reaction. The point S indicates the steady state, and the arrowheads indicate the direction of time evolution.

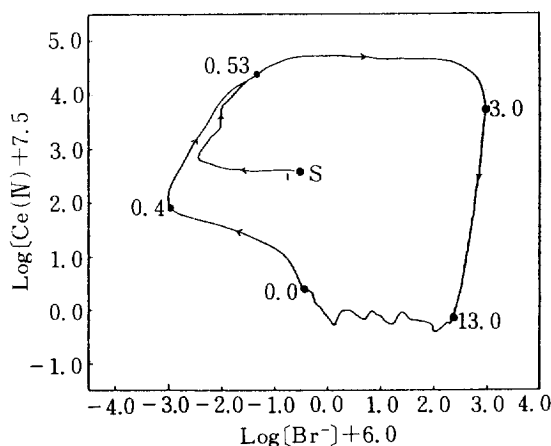


Fig. 7. Phase plane plot of $\log[\text{Ce}(\text{IV})]$ vs $\log[\text{Br}^-]$ obtained by Monte Carlo simulation of the BZ reaction. The point S indicates the steady state, and the arrowheads indicate the direction of time evolution.

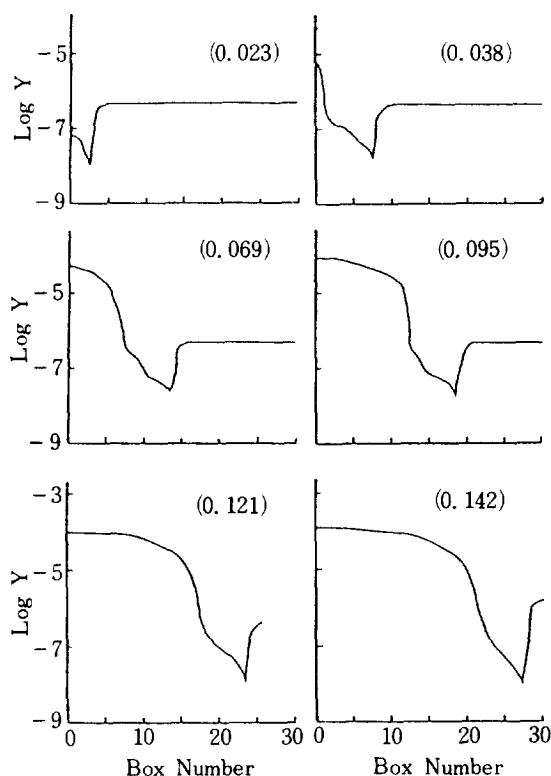


Fig. 8. Plots of the $Y([Br^-])$ profiles as trigger wave propagates across in 30 boxes in a system with a stable steady state. Numbers in parentheses are the times in second.

태가 주위의 작은 변화에 대해 불안정한 상태가 되는 임계점이기 때문이다. 따라서 중간체 X, Y, Z의 농도는 일정한 주기를 갖는 limit cycle를 따라 변화하고 있음을 알 수 있다.

6 - 2. Spatial Oscillations

Fig. 2의 확산과정을 포함하는 Monte Carlo algorithm을 사용하여 BZ 반응의 trigger waves에 대한 시뮬레이션을 수행한 결과를 Fig. 8과 9에 표시하였다. Fig. 8은 각 box에서의 bromide 이온농도를 시간에 따라 표시한 것이다. 이 그림에서 보인 바와 같이 각 box에서의 bromide 이온농도는 항상 최소점을 가지며, 이 최소점의 위치는 시간이 경과함에 따라 마지막 box를 향하여 이동됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이 최소점을 wave front로

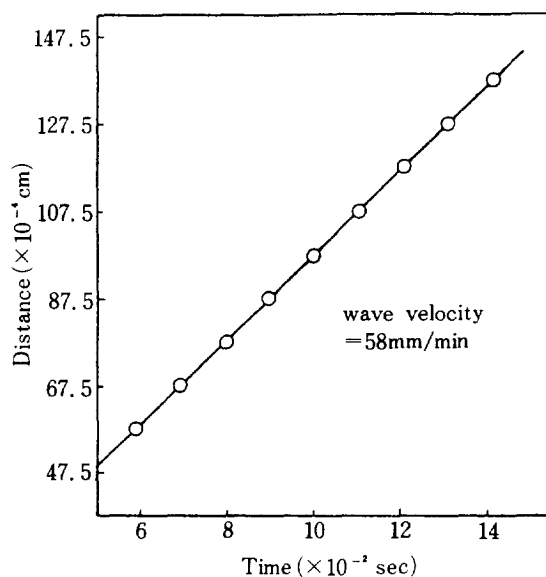


Fig. 9. Plot of position of wave front vs time.

보아 wave velocity를 계산하는데 사용했다[12]. Fig. 9는 wave front의 위치를 시간의 함수로 표시한 것으로 기울기가 58 mm/min인 직선을 얻었다. 이것은 wave가 주어진 조건하에서 일정한 속도로 전진함을 보여주는 것으로 여러 연구자들에 의해 밝혀진 결과와 잘 일치한다.

그러나 Monte Carlo algorithm을 사용하여 구한 BZ 반응의 trigger wave 전진속도 58 mm/min은 실험적으로 관측된 5.4 mm/min 보다는 상당히 크게 나타났으며, Reusser와 Field[12]의 수치계산 결과인 52 mm/min 보다는 약간 큰 것으로 나타났는데,

Table 3. A comparison of the Monte Carlo results with experimental and previous simulation results using Gear algorithm for wave velocity.

	Initial Concentration of Bromide ion (M)	Wave Velocity (mm/min)	Ratio*
Monte Carlo	4.5×10^{-7}	58	10.7
	4.0×10^{-6}	18	3.3
Gear Algorithm	4.5×10^{-7}	52	9.6
Experiment	4.0×10^{-6}	5.4	—

* Numerical Result/Experimental Result

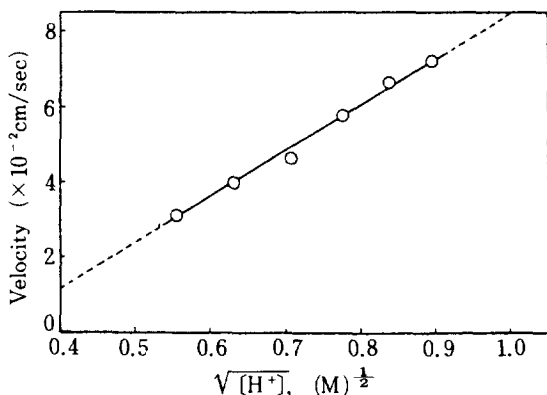


Fig. 10. Plot of wave front propagation velocity vs $[H^+]$.

이것은 bromide 이온의 영향에 기인한 것으로 생각된다 (Table 3) [12]. 즉, 주어진 속도상수값들을 사용하여 구한 bromide 이온의 정상상태 농도는 $4.5 \times 10^{-7} M$ 인데 비해 실험적으로 측정된 정상상태의 bromide 이온농도는 $4 \times 10^{-6} M$ 이었다. Reusser와 Field [12]는 wave velocity에 대한 bromide 이온농도의 영향을 고찰했는데 그들은 wave velocity가 bromide 이온농도가 커짐에 따라 감소한다고 보고하였다. 따라서 실험적으로 측정된 bromide 이온의 정상상태 농도를 사용하여 Monte Carlo 시뮬레이션을 수행한 결과 wave의 전진속도는 18 mm/min이 됨을 알았다. 이 값은 실험적으로 측정된 wave velocity보다 약 3배 정도 크게 나타났으나 실제 반응과 여기서 사용한 모델과 속도상수값의 오차를 고려하면 상당히 근사한 값이라고 생각된다.

Field와 Noyes [6]는 BZ 반응의 trigger wave velocity에 대한 여러 매개 변수들의 의존성을 실험적으로 고찰하였다. 실험 결과 wave velocity에 큰 영향을 주는 매개변수는 수소이온 (H^+)과 bromate 이온 (BrO_3^-)인 것으로 알려졌다. 이것은 Table 1에 보인 바와 같이 수소이온과 bromate 이온 모두 반응속도 상수의 크기에 영향을 주기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 연구에서도 trigger wave velocity에 대한 수소이온과 bromate 이온의 의존성을 시뮬레이션하여 Fig. 10과 11에 표시하였다. 이 그림들에 보인 바와 같이 trigger wave velocity는 수소이온과 bromate 이온농도의 제곱근과 함께 선형적으로 증가됨을 알 수 있었으며 이것은 실험적으

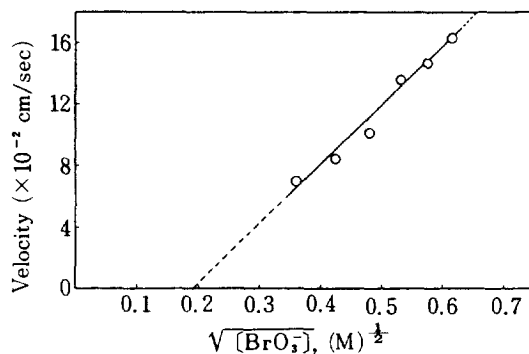


Fig. 11. Plot of wave front propagation velocity vs $\sqrt{[BrO_3^-]}$.

로 관측된 결과와 같은 경향을 보여주고 있다. 또한, Field와 Troy [27]는 단지 X의 확산 ($D_x = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$) 만을 고려하여 trigger wave velocity에 대한 수소이온과 bromate 이온의 의존성을 수치 계산을 통해 고찰한 결과 본 시뮬레이션과 같은 경향의 관계를 얻었다. 그러나 본 시뮬레이션 결과 얻은 Fig. 10과 11은 Field와 Troy [27]의 계산결과보다 좀 더 가파른 기울기를 갖는다. 이것은 확산 계수의 크기 때문에 생긴 영향이라고 생각된다.

7. 결 론

1. 균일반응계에 대한 Monte Carlo algorithm을 확산과정을 포함하는 inhomogeneous reaction system의 시간에 따른 농도거동을 해석할 수 있도록 확장하였다. 확장된 Monte Carlo algorithm을 BZ 반응의 Oregonator 모델에 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

i) BZ 반응의 trigger waves는 주어진 조건하에서 일정한 속도 (58 mm/min)로 전진하였다.

ii) trigger wave velocity는 수소이온 (H^+)과 bromate 이온 (BrO_3^-) 농도의 제곱근과 함께 선형적으로 증가하였다. 이것은 실험과 다른 방법 (Gear algorithm)을 사용한 수치계산 결과와 일치한다.

2. 균일반응계에 대한 Monte Carlo algorithm을 사용하여 BZ 반응의 temporal oscillation 거동을 고찰한 결과 54초의 oscillation 주기를 얻었으며, 중간체들은 상평면에서 limit cycle를 형성하였다.

NOMENCLATURE

- a : reaction velocity
 C_m : concentrations of chemical species m
 c : stochastic reaction constant
 D : diffusion coefficient (cm^2/s)
 f : stoichiometric factor
 h : number of molecular combination
 K : number of boxes
 k : deterministic reaction rate constant
 L : length of box (cm)
 n : reaction number
 P : joint probability density function
 Q : molecular flux of species m per unit area ($\text{molecule}/\text{cm}^2\text{-s}$)
 R : reaction channel
 r : random number
 S : interfacial area of box (cm^2)
 T : overall reaction velocity
 t : reaction time (sec)
 v_k : reaction velocity of the k th box
 X_i : number of molecules of chemical species i
 X_m^i : number of molecules of chemical species m in box i
 τ : infinitesimal reaction time (sec)

REFERENCES

- Nicolis, G. and Prigogine, I.: "Self-Organization in Nonequilibrium System", A Wiley-Interscience publication, New York (1977).
- Zaikin, A.N. and Zhabotinskii, A.M.: Nature, 225 (1970).
- Winfree, A.T.: Science, 175, 634 (1972).
- Winfree, A.T.: Science, 181, 937 (1973).
- Winfree, A.T.: Sci. Am., 230, 82 (1974).
- Field, R.J. and Noyes, R.M.: J. Am. Chem. Soc., 96, 2001 (1974).
- Field, R.J., Körös, E. and Noyes, R.M.: J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972).
- Field, R.J. and Noyes, R.M.: J. Chem. Phys., 60, 1877 (1977).
- Hastings, S.P. and Murray, J.D.: SIAM J. Appl. Math., 28, 678 (1975).
- Murray, J.D.: J. Theor. Biol., 56, 329 (1976).
- Field, R.J. and Noyes, R.M.: Acc. Chem. Res., 10, 214 (1977).
- Reusser, E.J. and Field, R.J.: J. Am. Chem. Soc., 101, 1063 (1979).
- Schaad, L.J.: J. Am. Chem. Soc., 85, 3538 (1963).
- Rabinovitch, B.: J. Chem. Educ., 46, 262 (1969).
- Manock, J.J.: Comput. Chem. Instrum., Part 3, 267 (1973).
- Nakanishi, T.: J. Phys. Soc. of Japan, 32, 1313 (1972).
- Mobes, W.D.: Math. Biosciences, 22, 113 (1973).
- Mobes, W.D. and Haglund, E.A.: J. Chem. Educ., 53, 506 (1976).
- Bunker, D.L. and Garrett, B.: Combustion and Flame, 23, 373 (1974).
- Gillespie, D.T.: J. Comput. Phys., 22, 403 (1976).
- Gillespie, D.T.: J. Stat. Phys., 16, 311 (1977).
- Gillespie, D.T.: J. Phys. Chem., 81, 2340 (1977).
- Hanusse, P. and Blanche, A.: J. Chem. Phys. 74, 6148 (1981).
- Mon, E. and Ultman, J.S.: Bull. Math. Biol., 38, 161 (1976).
- Zaeta, F. and Rusinek, I.: J. Comput. Chem., 2, 406 (1981).
- Murray, J.D.: J. Chem. Phys., 61, 3610 (1974).
- Field, R.J. and Troy, W.C.: SIAM J. Appl. Math., 37, 561 (1979).