

얼음화학 현상에 양자역학 및 동력학적
접근

Quantum Mechanics and Quantum Dynamics for Ice
Chemistry



경북대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음화학 특성연구를 통한 극지방 자연현상 규명 및 응용기술 개발에 관한 연구” 과제의 위탁연구 “얼음화학 현상에 양자역학 및 동력학적 접근에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



| | |
|---------------|------------|
| (본과제) 총괄연구책임자 | : 김 기 태 |
| 위탁연구기관명 | : 경북대학교 |
| 위탁연구책임자 | : 최 철 호 |
| 위탁참여연구원 | : 호르바텐코예브헨 |
| 위탁참여연구원 | : 백 용 수 |
| 위탁참여연구원 | : 카 흥 가 |
| 위탁참여연구원 | : 솔토노브라흐맛 |
| 위탁참여연구원 | : 스벳라나쇼스탁 |
| 위탁참여연구원 | : 박 우 진 |

보고서 초록

| | | | | | |
|--|-------------------------|--|------------|-------------|-------------|
| 위탁연구과제명 | 얼음화학 현상에 양자역학 및 동력학적 접근 | | | | |
| 위탁연구책임자 | 최철호 | 해당단계 참여연구원수 | 7 | 해당단계 연구비 | 60,000,000원 |
| 연구기관명 및 소속부서명 | 경북대학교 화학과 | | 참여기업명 | | |
| 국제공동연구 | 상대국명 : | | 상대국연구기관명 : | | |
| 요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내) | | | | 보고서 면수 | 20 |
| <ul style="list-style-type: none"> - 얼음 표면상에서 일어나는 화학적 현상들에 대해 원자수준적 이론연구를 수행하였음. - 얼음표면의 올바른 모델을 제시하였고 그를 바탕으로 표면 흡착물의 정확한 화학적 흡착구조, 흡착 에너지, 표면 화학반응 메커니즘 및 동력학적 측면들을 규명하였음. - Protonated Hydroxylamine의 얼음표면 흡착 안정도 연구결과 일반적으로 불리한 산소 protonation이 오히려 얼음 표면에서 더 강한 흡착강도를 보임을 알게 되었음. 이는 특히 얼음 표면이라는 특별한 환경에서는 일반적으로 선호되지 않는 구조가 더 안정해 질 수 있음을 보인 예임. - Sulfurous acid가 sulfuric acid로의 변환과정에 오존과 과산화수소수의 역할을 연구하였음. 이때, 물분자의 강한 촉매작용을 밝혔음. - 저온 얼음 속 iodine 생성에서 지금까지 알려져 있지 않았던 IO₂H라는 새로운 분자단위 중간체의 중요성을 최초로 밝힘. 이 과정에서 H₂O₂가 같이 발생하는 것을 밝혀 얼음속 H₂O₂의 축적이유를 최초로 설명할 수 있었음. - 얼음 표면 화학반응들의 특성을 활용하여 신물질 개발에 응용할 수 있음. - 극지방 혹은 성간에서 일어나는 화학반응들의 세밀한 이해를 바탕으로 기후변화, 지구전체적 물질의 순환 및 변화등에 대한 정보를 제공하여 다양한 변화에 대해 능동적으로 대처에 활용 가능함 | | | | | |
| 색 인 어 (각 5개 이상) | 한 글 | 얼음화학, 표면, 양자화학, 동력학, 메커니즘 | | | |
| | 영 어 | Ice Chemistry, Surface, Quantum Chemistry, Dynamics, Mechanism | | | |

요 약 문

I. 제 목

얼음화학 현상에 양자역학 및 동력학적 접근

II. 연구개발의 목적 및 필요성

얼음 표면상에서 일어나는 화학적 현상들에 대해 원자수준적 이해가 부족하여 이론 연구를 수행한다. 얼음표면의 올바른 모델을 제시하고 그를 바탕으로 표면 흡착물의 정확한 화학적 흡착구조, 흡착 에너지, 표면 화학반응 메커니즘 및 동력학적 측면들을 규명한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

표면 온도, 산도 및 빛에너지의 흡수와 같은 외부적 요소에 따른 표면 화학반응들의 변화를 연구한다. 얼음 표면 촉매 현상과 그에 따른 화학적 변화과정에 대한 연구는 지표상 물질 순환, 태양에너지 흡수와 관련된 기체상 물질변화들의 근원적인 이해를 높이는 데 기여한다.

IV. 연구개발결과

- Protonated Hydroxylamine의 얼음표면 흡착 안정도 연구결과 일반적으로 불리한 산소 protonation이 오히려 얼음 표면에서 더 강한 흡착강도를 보임을 알게 되었다. 이는 특히 얼음 표면이라는 특별한 환경에서는 일반적으로 선호되지 않는 구조가 더 안정해 질 수 있음을 보인 예이다.
- Sulfurous acid가 sulfuric acid로의 변환과정에 오존과 과산화수소수의 역할을 연구하였다. 이때, 물분자의 강한 촉매작용을 밝혔다
- 저온 얼음 속 iodine 생성에서 지금까지 알려져 있지 않았던 IO_2H 라는 새로운 분자단위 중간체의 중요성을 최초로 밝혔다. 이 과정에서 H_2O_2 가 같이 발생하는 것을 밝혀 얼음속 H_2O_2 의 축적이유를 최초로 설명할 수 있었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

- 얼음표면에서 일어나는 다양한 화학반응에 응용한다.
- 대기, 환경등의 연구개발에 토대 구축한다.
- 얼음 표면 화학반응들의 특성을 활용하여 신물질 개발에 응용한다.

- 극지방 혹은 성간에서 일어나는 화학반응들의 세밀한 이해를 바탕으로 기후변화, 지구전체적 물질의 순환 및 변화등에 대한 정보를 제공하여 다양한 변화에 대해 능동적으로 대처한다.



S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Quantum Mechanics and Quantum Dynamics for Ice Chemistry

II. Purpose and Necessity of R&D

There is a lack of atomic-level understanding of the chemical phenomena that occur on the surface of ice. The correct model of the ice surface is presented and based on the exact chemical adsorption structure, adsorption energy, surface chemical reaction mechanism and dynamics of the surface adsorbate.

III. Contents and Extent of R&D

It is studied that the changes in surface chemical reactions due to external factors such as surface temperature, acidity and absorption of light energy. The study of ice surface catalyst phenomena and their subsequent chemical change processes contributes to a fundamental understanding of gaseous material changes related to surface mass circulation and solar energy absorption.

IV. R&D Results

- Studies on the adsorption stability of ice surface of protonated hydroxylamine generally found that the unfavorable oxygen protonation showed stronger adsorption strength on ice surface. This is an example showing that structures that are not generally preferred may be more stable, especially in the special

environment of the ice surface.

- The role of ozone and hydrogen peroxide in the conversion of sulfurous acid to sulfuric acid was studied. At this time, a strong catalytic action of water molecules was revealed.
- For the first time in the production of iodine in cold ice, the importance of a new molecular intermediate called IO_2H was suggested. In this process, H_2O_2 was found to occur together, and this was the first explanation for the accumulation of H_2O_2 in ice.

V. Application Plans of R&D Results

- Various chemical reactions that take place on the ice surface shall be studied.
- A foundation for research and development in the atmosphere and environment shall be built.
- The characteristics of ice surface chemical reactions shall be utilized for new material development.
- Based on a detailed understanding of chemical reactions occurring in the polar regions or interstellar regions, climate change and global circulation shall be addressed.

KORRI
극지연구소

목 차

| | |
|-----------------------------------|----|
| 제 1 장 서론 | 8 |
| 제 2 장 국내외 기술개발 현황 | 10 |
| 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 | 12 |
| 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 | 16 |
| 제 5 장 연구개발결과의 활용계획 | 17 |
| 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 | 18 |
| 제 7 장 참고문헌 | 19 |

KOPRI
극지연구소

제 1 장 서론

얼음 표면상에서 일어나는 화학적 현상들에 대해 원자수준적 이해를 위한 이론연구를 수행한다. 얼음표면의 올바른 모델을 제시하고 그를 바탕으로 표면 흡착물의 정확한 화학적 흡착구조, 흡착 에너지, 표면 화학반응 메커니즘 및 동력학적 측면들을 규명한다. 또한 표면 온도, 산도 및 빛에너지의 흡수와 같은 외부적 요소에 따른 표면 화학반응들의 변화를 연구한다. 얼음 표면 촉매 현상과 그에 따른 화학적 변화 과정에 대한 연구는 지표상 물질 순환, 태양에너지 흡수와 관련된 기체상 물질변화들의 근원적인 이해를 높이는데 기여할 것이다.

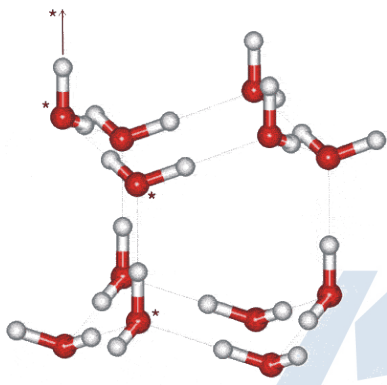


그림 1: Ih 얼음구조의 일부분으로 원자수준에서의 이해가 필요

우리가 알고 있는 많은 화학반응들은 물의 액체 상태를 매질로 하여 이루어지고 있다. 그러나 지구를 제외한 우주에서는 물이 주로 얼음의 형태로 존재한다. 그러므로 우주에서 이루어지는 분자의 진화는(작은 분자에서 더욱 복잡한 분자의 생성) 얼음이라는 매체를 통해 이루어진다고 생각되어진다. 또한 지구상에서도 온도가 낮은 지역 또는 성층권에서 이루어지는 화학 반응들은 눈이나 얼음의 존재와 밀접한 관련이 있다. 특히 남극에서 발견된 오존 구멍과 대기의 화합물 조성의 결정에 중요한 역할을 한다는 것이 알려지면서 얼음표면의 특성과 그 위에서 일어나는 화학반응에 대한 관심은 커지고 있다. 얼음표면 반응의 중요성은 지구에서 일어나는 많은 화학반응에서역시 살펴볼 수 있다. 지표의 약 10%는 항상 얼음과 눈으로 덮여있고 이들은 대기의 조성을 변화시키고 열적 균형을 이루는데 중요한 역할을 하고 있다. 잘 알려진 바와 같이 Molina와 Rowland는 염불화탄소(chlorofluorocarbons) 화합물들이 자외선에 의해 분해되어 염소 라디칼이 생성되고 이것이 오존을 산소로 변화시킨다고 제안하였다. 그러나 이렇게 생성된 염소 라디칼이 다시 기체반응에 비해 상대적으로 반응성이 떨어지는 염산 (HCl)과 ClONO₂의 형태로 저장된다는 것이 다시 밝혀졌다. 그러나 1985도에 급격하게 증가한 오존 구멍의 크기는 이러한 상대적으로 반응성이 약한 기체상 반응으로만 설명하기에는 지나치게 광범위 하였다. 이러한 딜레마를 해결하기 위해 Solomon등은 남극의 겨울동안 성층권에서는 얼음 조각을 포함한 다양한 공기부유 조각들이 생긴다고 주장하며 다음과 같은 반응이 그 표면에서 일어난다고 제안하였다.



이 반응은 HNO₃를 생성하고 또한 중요한 Cl₂를 생성하는데 이는 태양빛에 의해 Cl 라디칼이 되고 이것이 오존감소 사이클을 가동시킨다고 제안되었다. 그 이후 많은 후속연구들이 이루어졌는데 여전히 위 반응이 분자수준에서의 메커니즘에 대한 명확한 실험 및 이론적 일치를 이루지 못하고 있다. 또한 이러한 반응이 일어날 때에 얼음의 구체적인 역할이 무엇인지 역시 여전히 불분명하다.

금속표면이나 염의 표면에서의 반응과 비교하여 분자수준의 이해도 측면에서 살펴보면 이러한 가스들과 얼음표면의 상호작용은 많은 부분에 있어서 여전히 연구해야 할 영역들이 많이 남아있다. 먼저 대기 중에서 얼음표면은 증발과 응축이 일어나고 있는 동적인 상황이다. 많은 경우에 있어서 얼음표면에 물 분자의 흡착보다 기체 분자들의 흡착반응의 반응열이 비슷하거나 더 크다. 이는 표면 흡착반응을 통해 얼음표면은 다양한 재구성 혹은 변화가 일어날 수 있다는 것을 알려준다. 또한 얼음표면은 얼음 내부에 비해 상당한 무질서함이 존재한다. 이러한 이유에 의해서 금속과 같은 표면과 비교하여 얼음표면 화학반응의 엄밀한 정의를 힘들게 만들고 있다.

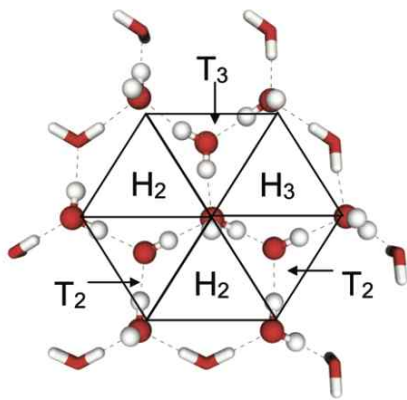


그림 2: 얼음표면의 다양한 흡착구조

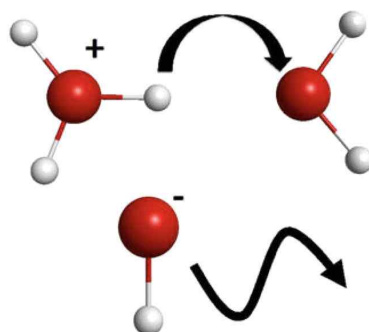
원자수준에서의 반응 메커니즘 및 동력학적 측면을 연구할 수 있는 유일한 방법론이다. 그러므로 이론은 실험에서 접근하기 힘든 영역들에 대한 중요한 상보적 정보를 제공할 수 있어 기존 실험결과의 올바른 해석과 더 나아가 새로운 실험 방향을 제시 한다.

얼음 표면에서의 화학 반응은 위에서 언급한 것과 같이 다양하고 중요한 과급효과를 가지고 있으나 얼음 화학을 연구하는 그룹은 세계적으로 제한적이다. 이와 상보적인 이론적 연구는 더더욱 미미하여 추가적인 노력들이 요구된다. 그림 1 처럼 얼음 구조의 특수성에 기인하여 얼음 표면 흡착 site가 그림 2처럼 다양하다. 이러한 반응 환경에서 이론적 연구는

제 2 장 국내외 기술개발 현황

2.1. 국내동향

- 서울대학교 강현 교수 연구진에서 저온의 얼음 표면에 대한 물리적, 화학적 특성에 대한 연구를 지난 10여 년 간 수행해오고 있음. 특히 얼음 내분에서의 양이온 및 음이온들의 거동에 대한 연구등에서 선도적인 역할을 수행하고 있고 최근에는 아래 그림과 같이 hydronium과 hydroxide가 얼음 내부에서 전혀 다른 확산 메커니즘의 가능성을 발표.



Hopping vs. Brownian Diffusion

그림 3: hydronium과 hydroxide의 확산 메커니즘들

- 경북대학교 최철호 교수 연구실에서 얼음 표면의 구조 및 화학적 반응성 등에 관한 순 이론적 양자 계산 연구를 수행하고 있음. 세계최초로 QM/EFP라는 통합 방법론을 활용하여 얼음 표면 모델을 정립하고 HOCl 및 간단한 유기산들의 표면 흡착 구조, 에너지 및 표면 흡착 후 표면 반응들에 대한 연구를 수행함.

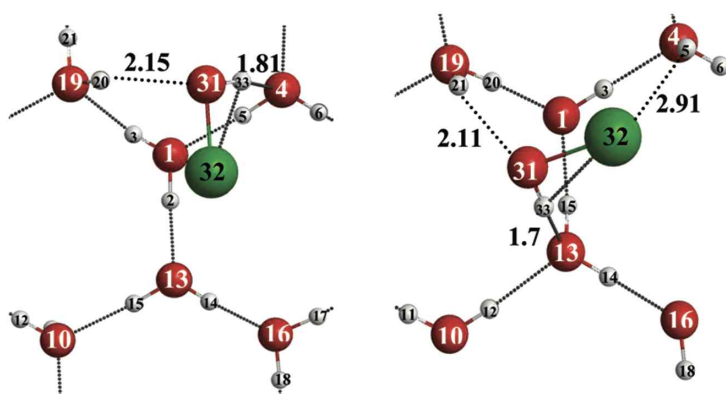


그림 4 : HOCl의 얼음 표면 흡착 구조

2.2. 국외동향

- 미국 오클라호마 대학 Paul Devlin 교수 연구진에서 FT-IR 방법을 사용하여 얼음의 기초적 화학반응에 대한 연구를 지난 20여 년 간 수행해 왔음. 같은 분광학을 활용하여 현재는 얼음, 얼음관련 gas hydrates나 액체 nanodroplet 용액들

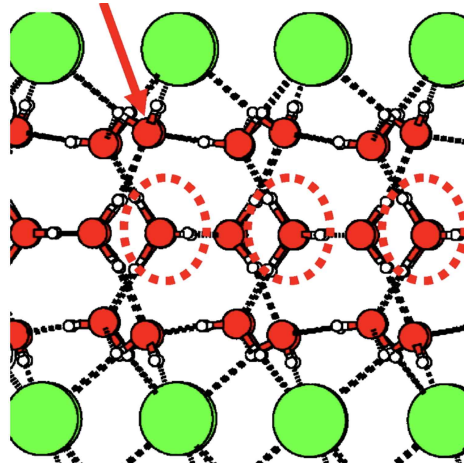


그림 5: hexahydrate의 결정 구조

을 포함한 에어러졸의 연구를 헬륨을 활용하여 30 ~ 300K 사이의 온도에서 수행 중.

- 스웨덴 스톡홀름 대학 L.G.M. Pettersson 교수 연구실에서 분자살-얼음 표면 산란 실험을 통하여 질소화합물의 얼음 표면에서의 반응을 연구하고 있음. 최근에

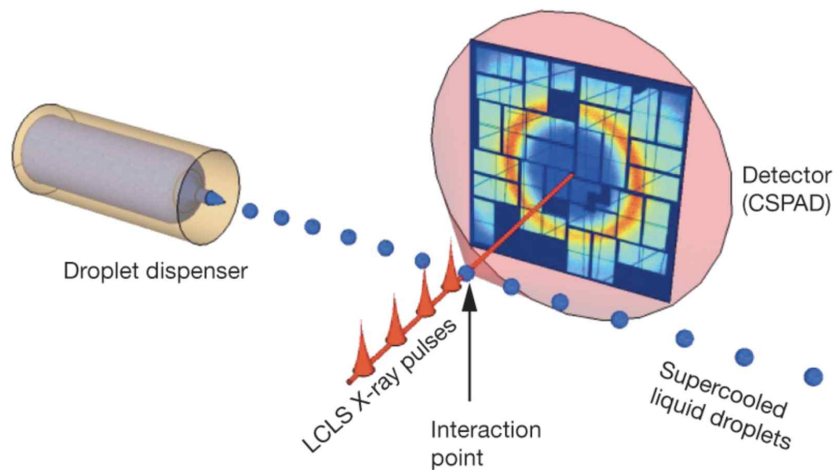


그림 6: X-Ray 펄스를 활용한 시분해 분광학의 개략도

는 X-Ray 레이저를 활용하여 과냉각수용액의 액체-액체 상전이에 대한 연구를 수행하여 다양한 온도에서의 얼음의 물성 변화에 대한 체계를 정립하고 있음.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

○ Protonated Hydroxylamine의 얼음표면 흡착 안정도 연구

- Protonated Hydroxylamine(PHA)는 얼음상에서 다양한 화학적 특성을 띄고 있으나 PHA의 얼음 표면 흡착 구조에 대한 연구는 미흡하다. 또한, 얼음표면과 얼음 내부와의 상대적 안정도에 대한 연구역시 존재하지 않는다. 본 연구는 먼저 PHA가 다양한 얼음 표면 흡착 site에서 어떠한 결합 구조를 이루는지 그리고 얼마만큼 강한 흡착에너지를 가지는지를 살펴보았다. 본 연구를 하기 전에 PHA는 일반적으로 수용액에서 질소원자가 protonation된다고 알려져 있으나 얼음 표면 흡착연구에서는 질소 및 산소원자가 protonation되는 구조를 각각 연구하였다. 아래 그림과 같이 특히 일반적으로 불리한 산소 protonation이 오히려 얼음 표면에서 더 강한 흡착강도를 보임을 알게 되었다. 이는 특히 얼음 표면이라는 특별한 환경에서는 일반적으로 선호되지 않는 구조가 더 안정해 질 수 있음을 보인 예이다.

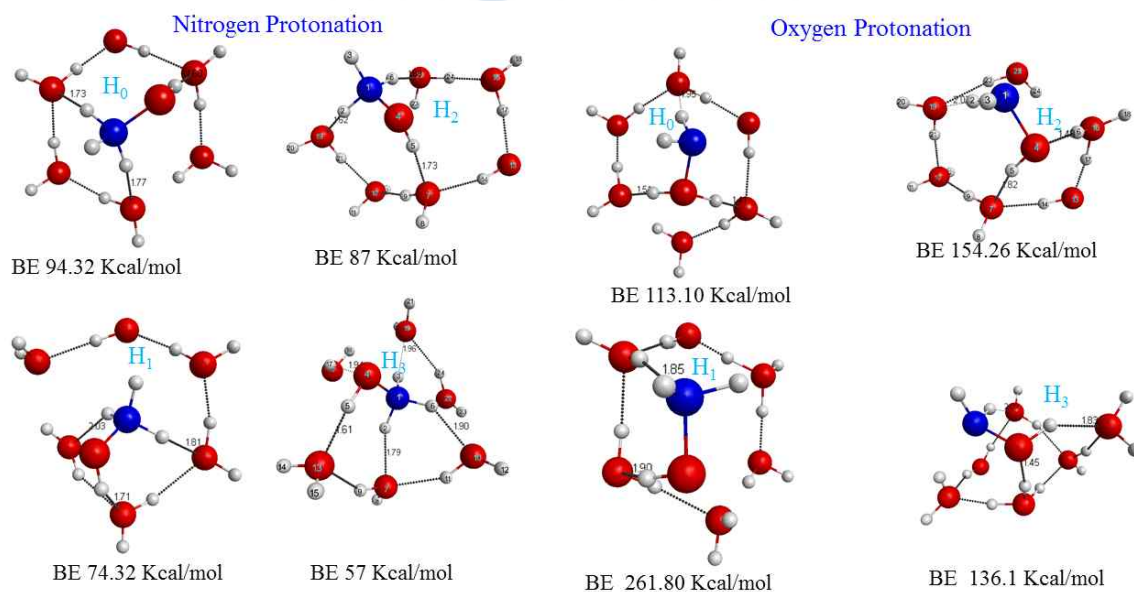


그림 6 : PHA의 다양한 표면 흡착구조

○ Sulfurous acid가 sulfuric acid로의 변환과정에 오존과 과산화수소수의 역할 연구

- 최근 본 실험실에는 얼음 표면 상에서 아래와 같은 기체상 SO₂의 반응 연구를 수행하였다.



이 연구결과 얼음 표면상에서는 기체상 SO_2 가 쉽게 흡착이 되고 얼음 표면에 존재하는 물분자에 의해 쉽게 H_2SO_3 가 될 수 있음을 알게 되었다. 그러므로 얼음표면에 H_2SO_3 가 존재할 수 있음을 보였고 이는 다시 얼음 속에 존재하는 H_2O_2 에 의해 H_2SO_4 가 될 수 있는 가능성을 연구하였다.

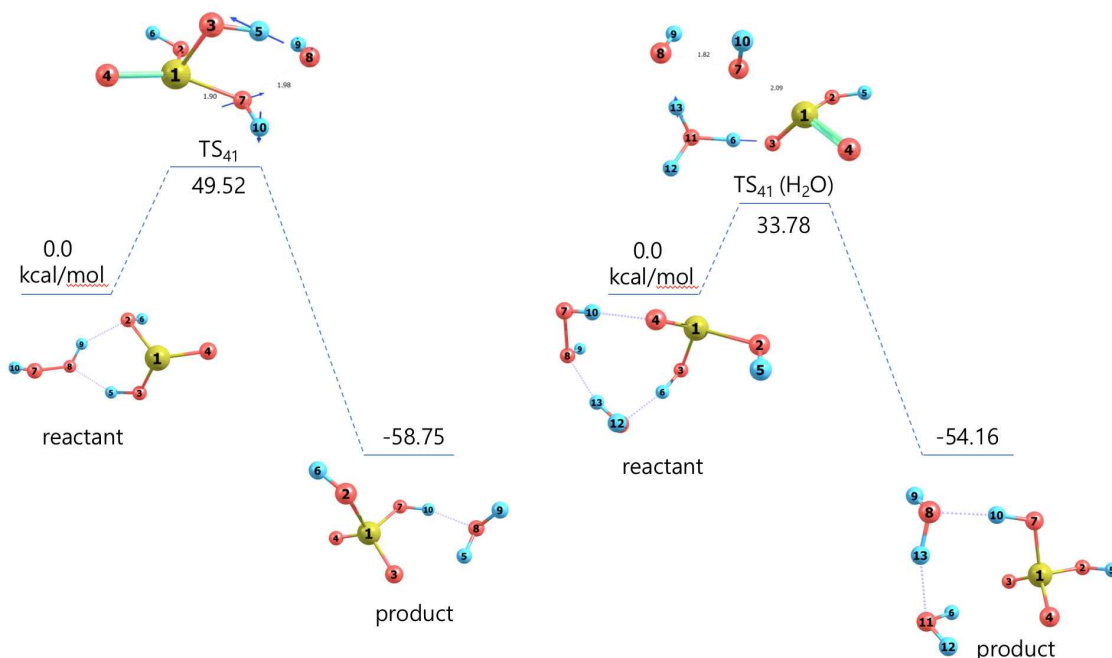


그림 8 : 높은 활성화 에너지가 필요한 경로들의 예

이 결과 다양한 stepwise와 concerted 메커니즘들이 있음을 밝혔고 일반적으로 H_2O_2 만으로 이루어지는 H_2SO_3 산화는 ~ 40 kcal/mol 이상의 큰 에너지가 필요함을 보인다. 위 첫 번째 경로는 H가 H_2O_2 에서 H_2SO_3 이동하는 동시에 H_2O_2 의 OH가 S 원자로 친핵 공격을 하는 상황이다. 먼저 이동한 H는 H_2SO_3 의 OH와 결합하여 물 분자를 형성하여 제거되는 결과를 주고 동시에 H_2O_2 의 OH는 S에 결합하여 H_2SO_4 를 형성함을 볼 수 있다.

그러나 이 경로는 반응 활성화에너지 측면에서 보면 49.52kcal/mol를 보여 쉽게 기체상에서 일어나기 힘들음을 보이고 있고 있다. 오른쪽 반응 경로는 추가로 첨가한 여분의 물분자가 전체적인 반응 활성화를 33.78kcal/mol로 낮추고 있음이 보인다. 즉, 추가된 물분자가 촉매 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 여전히 높은 반응 활성화에너지를 보여 기체상에서 여분의 수분이 존재하여도 이 반응이 쉽게 가기는 힘들음을 알 수 있다.

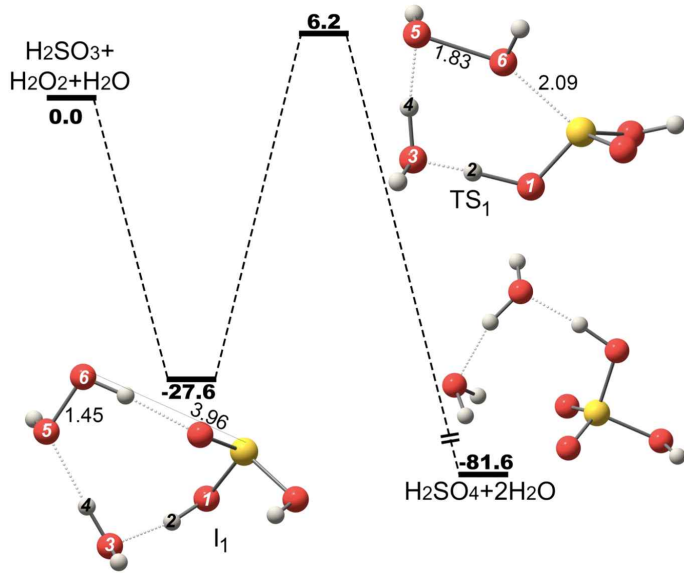


그림 9 : 물분자의 촉매 역할을 보여주는 concerted 메커니즘 경로

그러나, 물분자하나의 도움을 받게 되면 위 그림과 같이 이 값이 6 kcal/mol로 낮춰져 물분자의 강한 촉매작용을 밝혔다. 또한, HSO₃⁻의 이온의 경우 역시 비슷한 정도의 낮은 활성화에너지가 필요함을 보였고 이 두 과정은 모두 concerted 경로임을 밝혔다. 이에 반하여 stepwise 반응은 일반적으로 hydroperoxyl (-O-O-H)기를 가지는 중간체를 형성하고 이는 H₂O₂에 의한 친핵공격의 결과이다.

모든 메커니즘에서 H₂SO₄가 형성되면 60 kcal/mol 이상의 발열이 됨을 보여 산이 만들어지는 과정이 열역학적으로 큰 안정도를 줌을 보이고 또한, 이 열반응들은 특히 저온에서 빛의 도움 없이도 일어날 수 있음을 최초로 밝혀 저온 암반응의 가능성을 보여준다.

○ 산소 분자의 얼음 표면 흡착과 iodide 흡착의 상관관계연구

- 저온에서 I⁻에 의한 I₂ 및 H₂O₂ 생성 반응을 양자역학적인 방법론들을 동원하여 이론적으로 연구 하였다. 지금까지는 IO₂⁻ 이온의 생성이 중요한 중간체로 알려져 왔으나 이는 전체반응의 강한 pH 의존성을 설명하기 힘들었다. 본 연구 결과 IO₂H라는 새로운 분자단위 중간체가 생김을 최초로 밝혔다.
- 이 중간체는 왜 pH가 낮을 때 반응이 빨라지는 이유를 설명할 수 있다. 즉, protonation이 되면 안정한 분자형태의 생성물이 발생함을 처음 보였다. 또한, 기존 연구과는 다르게 이 중간체의 여기상태 계산결과가 실험값과 더 부합됨을 보여 본 연구에서 주장하는 중간체의 존재가능성을 높였다. 이 중간체는 위의 그림처럼 특히 빛을 받아 여기 되었을 때 훨씬 반응이 빨라지는데 이는 실험결과와 완전히 부합되는 내용이다. 위 그림은 이 중간체가 여기 되었을 때 일어날 수 있는 반응의 경로를 나타내고 있고 모든 여기상태에서 반응이 빨리 진행함을

보여준다.

- 특히, 기존 모델에서는 설명하기 힘들었던 전하전달도 IO_2H 에서 $\text{I}^- \rightarrow \text{O}_2$ 로의 전자 전달이 발생함을 예측하였다. 이는 중성 I가 생성되는 메커니즘을 밝힌 것이고 특히 전자적으로 singlet 상태에서 더 잘 생성됨을 보여 명반응시 반응 활성화가 되는 이유를 밝혔다. 이렇게 생성된 라디칼 I는 다시 I^- 와 만나 I_2^- 를 형성하고 disproportion 반응으로 I_3^- 를 형성한다.
- 라디칼 I 생성 시 동시에 라디칼 O_2H 가 생성되는데 이 라디칼이 protonation이 되는 순간 H_2O_2 의 형성이 가능함을 최초로 보였다. 저온에서 I^- 의 반응이 일어나는데 이러한 환경은 얼음속의 환경이라 할 수 있고 본 연구의 결과는 얼음속 H_2O_2 의 축적이유를 설명할 수 있는 최초의 연구 결과이다.

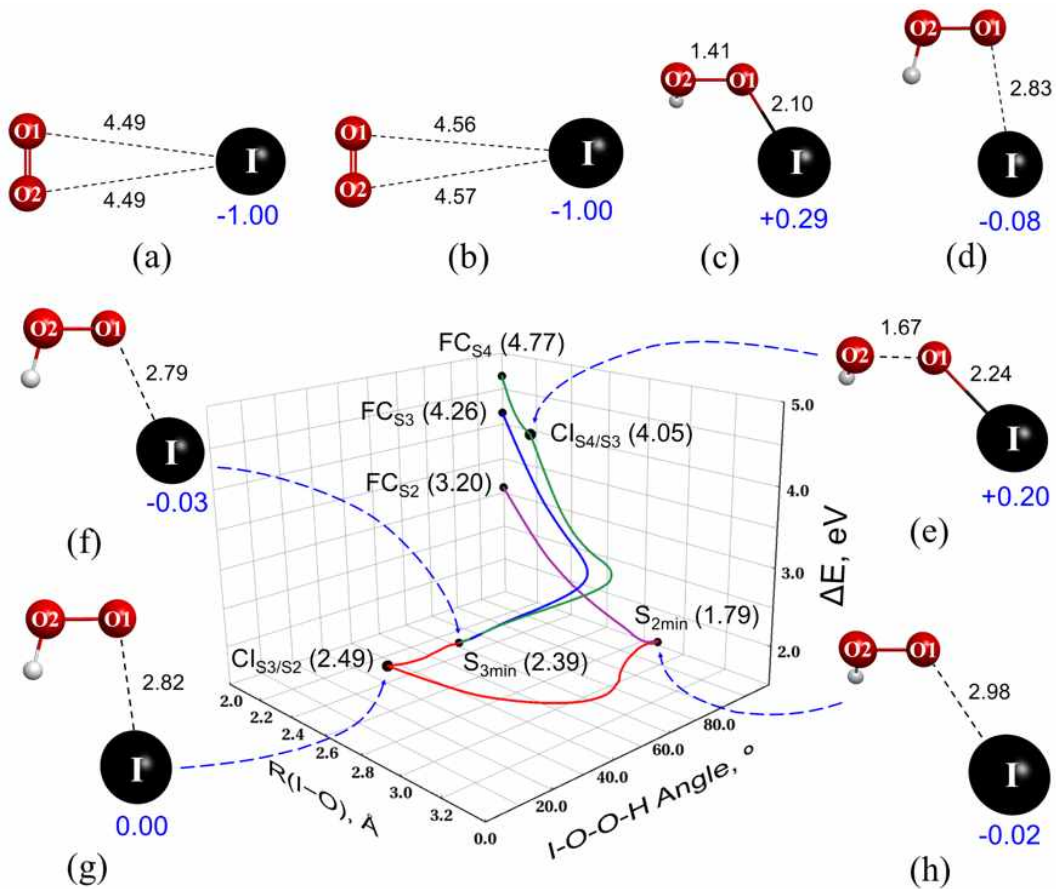


그림 9 : IO_2H 의 다양한 광화학 반응 경로

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

* 연도별 연구목표 및 평가착안점에 입각한 연구개발목표의 달성도 및 관련분야의 기술 발전에의 기여도 등을 기술

| 성과 목표 | 세부목표 | 평가지표(핵심성과 스펙) | 대외기여도 | 달성도 (%) |
|---------------------------------|--|--|--|---------|
| 1. 얼음표면화학반응연구를위한 이론적방법론의 완성과 응용 | 1-1 얼음 표면 모델 완성 | <ul style="list-style-type: none"> - 기존 QM/MM 방법은 공유결합으로 이루어진 표면 연구에 적절하게 개발되었지만, 얼음과 같이 약한 결합으로 이루어진 표면연구에서의 활용할 수 있는 새로운 방법론 개발 - Protonated Hydroxylamine의 얼음 표면 흡착 안정도 연구 일반적으로 불리한 산소 protonation이 오히려 얼음 표면에서 더 강한 흡착강도를 보임을 알게 되었음. | <ul style="list-style-type: none"> - 얼음 표면에서 일어나는 화학현상을 연구할 수 있는 이론적 방법론을 완성하여 관련분야 발전에 기여 | 100 |
| | 1-2 다양한 분자에 대한 표면 흡착 구조 및 흡착 에너지를 계산하고 흡착 메커니즘 제시 | <ul style="list-style-type: none"> - Sulfurous acid가 sulfuric acid로의 변환과정에 오존과 과산화수소수의 역할 연구하여 물분자하나의 도움을 받게 되면 위 그림과 같이 이 값이 6 kcal/mol로 낮춰져 물분자의 강한 촉매작용을 밝혔음. - IO₂⁻의 형성가능성을 연구하여 IO₂⁻이온의 생성이 중요한 중간체로 알려져 왔으나 이는 전체반응의 강한 pH 의존성을 설명하기 힘들었음. 본 연구 결과 IO₂H라는 새로운 분자 단위 중간체가 생김을 최초로 밝혔음. | <ul style="list-style-type: none"> - 새로운 방법론들을 활용하여 황산의 생성과정에서 물의 촉매 역할 규명 - 극저방 iodine 형성 과정에서 IO₂H 중간체의 중요성을 최초로 밝혔고 과산화수소수의 동시생성을 최초로 예측 | 100 |

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

가. 학술적 파급효과

- 원자수준에서의 얼음 표면화학 반응 이해를 통한 얼음축매현상 정립
- 본 과제에서 적용할 비단열 동력학을 이용한 얼음 표면에서의 반응 분석은 최초로 시도되어 미개척 분야에 대한 새로운 기준 제시
- 국제 학술지 게재를 통한 학문적 위상정립

나. 경제적 파급효과

- 얼음 표면에서 일어나는 반응들을 체계화함으로써 대기, 환경등의 연구개발에 토대 구축
- 얼음 표면 화학반응들의 특성을 활용하여 신물질 개발에 응용
- 극지방 혹은 성간에서 일어나는 화학반응들의 세밀한 이해를 바탕으로 기후변화, 지구전체적 물질의 순환 및 변화등에 대한 정보를 제공하여 다양한 변화에 대해 능동적으로 대처



제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 기체상 Sulfuric 산 생성메커니즘 연구의 이론적 방법론

Bo Long등의 연구자들이 물과 SO₃ 간의 기체상태 반응에서 formic 산의 촉매 역할에 대한 연구를 순이론적 방법론으로 연구하여 아래 그림과 같은 다양한 구조들

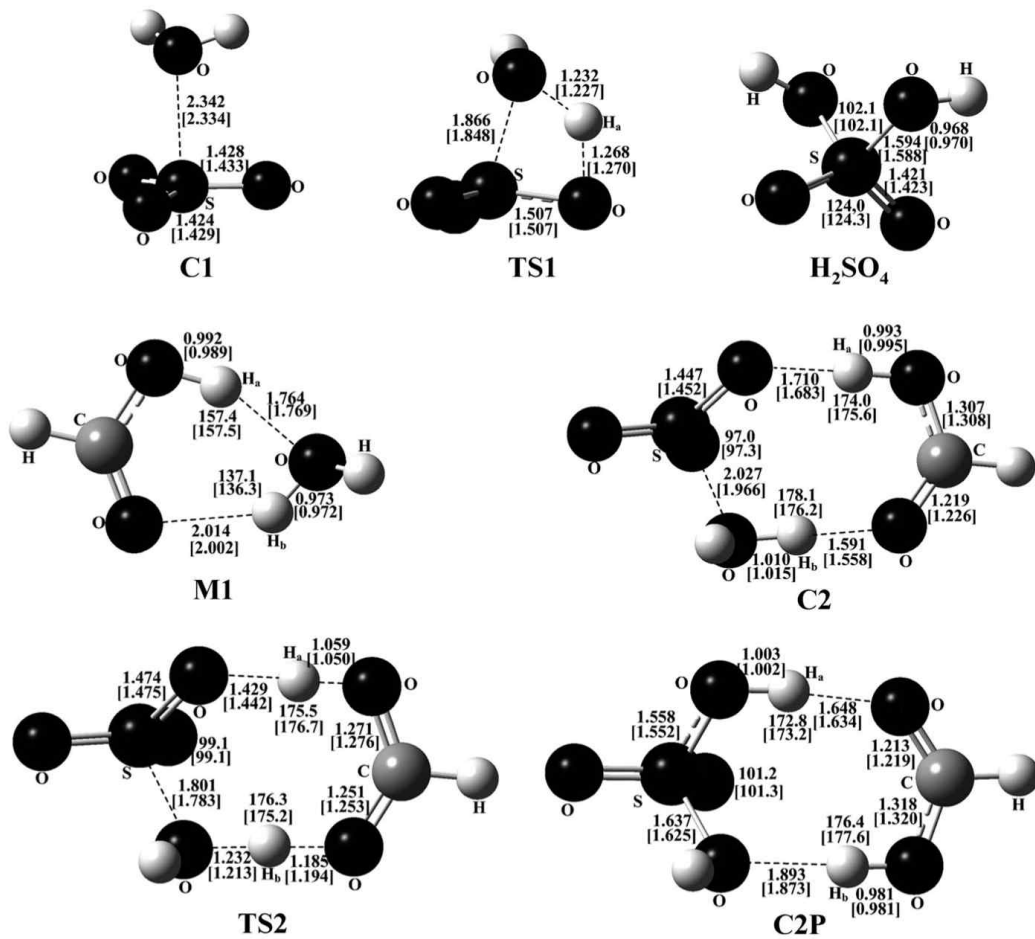


그림 10 : formic산의 촉매 가능성을 위해 구한 다양한 구조들

을 구하였고 이를 바탕으로 반응 메커니즘을 제시하였다. 특히, formic 산의 촉매 역할을 규명하여 대기중 formic 산의 중요성을 보여주고 있다. 기체상 반응연구를 위해 고수준의 양자이론들을 동원하였으나 본 연구자들에 의한 얼음표면 모델은 사용하지 않아 얼음표면 촉매효과는 고려되지 못하였다.

제 7 장 참고문헌

* 보고서 작성시 인용된 모든 참고 문헌을 열거한다.

- (1) Petrenko, V. F. Whitworth, R. W. Physics of Ice Oxford university: Oxford, 1999.
- (2) Barrie, L. A.; Plat, U. Arctic tropospheric chemistry: an overview. *Tellus* 1997, 49B, 450-454.
- (3) Molina, M. J. Tso, T-L. Molina, L. T. Wang, F. C.-Y. Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: release of active chlorine. *Science* 1987, 238, 1253-1257.
- (4) Greenberg, J. M. Cosmic dust and our origins. *Surface Sci.* 2002, 500, 793-822.
- (5) Devlin, J. P.; Uras, N.; Sadlej, J ; Buch, V. Discrete stages in the solvation and ionization of hydrogen chloride adsorbed on ice particles. *Nature* 2002, 487, 269-271.
- (6) Romero Lejonhuthun, L. S.; Andersson, P. U.; Hallquist, M.; Thomson, E. S.; Pettersson, J. B. Interactions of N₂O₅ and Related Nitrogen Oxides with Ice Surfaces: Desorption Kinetics and Collision Dynamics. *J . Phys. Chem. B* 2014, 118, 13427-13434.
- (7) Cyriac, J.; Pradeep, T.; Kang, H.; Souda, R.; Cooks, R. G. Low-Energy Ionic Collisions at Molecular Solids. *Chem. Rev.* 2012, 112, 5356-5411.
- (8) K. A. Pratt, *Trends in Chemistry*, 2019, 1, 545 - 548.
- (9) U. S. Bhatt, D. A. Walker, J. W. A. R. of 2014, *annualreviews.org*, 2014, 39, 57 - 89.
- (10) A. R. W. Raso, K. D. Custard, N. W. May, D. Tanner, M. K. Newburn, L. Walker, R. J. Moore, L. G. Huey, L. Alexander, P. B. Shepson and K. A. Pratt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2017, 114, 10053 - 10058.
- (11) K. D. Custard, A. Raso, P. B. Shepson and R. M. Staebler, *Production and Release of Molecular Bromine and Chlorine from the Arctic Coastal Snowpack*, *ACS Earth and Space Chem.*, 1, 142 - 151, 2017.
- (12) L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen and R. A. Rasmussen, *Nature*, 1988, 334, 138 - 141.
- (13) A. Sigg and A. Neftel, *Nature*, 1991, 351, 557 - 559.
- (14) J.-F. Lamarque, J. R. McConnell, D. T. Shindell, J. J. Orlando and G. S.

Tyndall, *Geophys. Res.Lett.*, 2011, **38**, n/a - n/a.

(15) C. A. Cuevas, N. Maffezzoli, J. P. Corella, A. Spolaor, P. Vallelonga, H. A. Kjær, M. Simonsen, M. Winstrup, B. Vinther, C. Horvat, R. P. Fernandez, D. Kinnison, J.-F. Lamarque, C. Barbante and A. Saiz-Lopez, *Nature Communications*, 2018, **9**, 1 - 6.

(16) K. Kim, A. Yabushita, M. Okumura, A. Saiz-Lopez, C. A. Cuevas, C. S. Blaszcak-Boxe, D. W. Min, H.-I. Yoon and W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 1280 - 1287.

(17) H. Levanon and G. Navon, *Journal of Physical Chemistry*, 1969, **73**, 1861 - 1868.

(18) D. O'Sullivan and J. R. Sodeau, *J Phys Chem A*, 2010, **114**, 12208 - 12215.

(19) D. Vione, V. Maurino, C. Minero and E. Pelizzetti, *Ann Chim*, 2003, **93**, 477 - 488.

(20) D. E. Heard and M. J. Pilling, *Chem.Rev.*, 2003, **103**, 5163 - 5198.

(21) R. Luc and C. Vergely, *Int J Biomed Sci*, 2008, **4**, 255 - 259.

(22) J. Kästner, J. M. Carr, T. W. Keal, W. Thiel, A. Wander and P. Sherwood, *J Phys Chem A*, 2009, **113**, 11856 - 11865.

(23) E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys.Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997 - 1000.

(24) F. Bernardi, M. Olivucci and M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, **25**, 321 - 328.

(25) J. Yeo and W. Choi, *Environ.Sci. Technol.*, 2009, **43**, 3784 - 3788.

(26) J. M. Gardner, M. Abrahamsson, B. H. Farnum and G. J. Meyer, *ACS Publications*, 2009, **131**, 16206 - 16214.

(27) M. Sipilä, N. Sarnela, T. Jokinen, H. Henschel, H. Junninen, J. Kontkanen, S. Richters, J. Kangasluoma, A. Franchin, O. Peräkylä, M. P. Rissanen, M. Ehn, H. Vehkamäki, T. Kurten, T. Berndt, T. Petäjä, D. Worsnop, D. Ceburnis, V.-M. Kerminen, M. Kulmala and C. O'Dowd, *Nature*, 2016, **537**, 1 - 3.

(28) Bo Long, Zheng-wen Long, Yi-bo Wang, Xing-feng Tan, Yu-hua Han, Chao-yun Long, Shui-jie Qin, and Wei-jun Zhang *ChemPhysChem* 2012, **13**, 323 - 329

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.