

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음의 미세구조 특성연구를 통한 저온 정화기술 및 환경/에너지 신소재 개발” 과제의 위탁연구 “극지방 얼음 속 광화학 반응 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자	:	김 기 태
위탁연구기관명	:	경북대학교 산학협력단
위탁연구책임자	:	최 철 호
위탁참여연구원	:	미로노브 블라디미르
“	:	게라시모브 이고르
“	:	박우진
“	:	사이마
“	:	스벳라나쇼스탁

보고서 초록

위탁연구과제명	극지방 얼음 속 광화학 반응 연구				
위탁연구책임자	최철호	해당단계 참여연구원수	5	해당단계 연구비	45,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	경북대학교 산학협력단		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	26
<ul style="list-style-type: none"> • 얼음 표면상 및 극지방 환경에서 빛을 매개로 일어나는 할로젠 화합물 생성에 대해 원자 수준에서의 이해를 위한 이론연구를 수행함. • 이는 환경효과, 분자의 여기상태, spin-orbit coupling 효과 등 다양한 환경적 및 물질적 변수들에 따른 극지방 할로젠 화학반응에 대한 일반적 고찰을 함. • XO₂H(X=F, Cl, Br, I) 분자 형성 가능성을 제안하였고 메커니즘을 양자 역학 방법으로 조사함. • XO₂H는 과산화수소로도 알려진 히드로퍼옥실 라디칼(O₂H·) 및 상응하는 X·라디칼의 전구체임을 밝힘. • XO₂ - 및 XO₂H의 최적화된 단일항 구조에 따르면 양성자화는 강력한 X-O 결합을 유도할 뿐만 아니라 할로젠에서 산소로 상당한 전하 이동을 유발함을 확인. • 단일항 (singlet) BrO₂H 및 IO₂H의 형성은 특히 발열발음임을 밝힘. • 그의 삼중항(triplet)상태는 흡열 반응이라 Intersystem crossing (ISC)의 중요성 밝힘. • IO₂H 및 BrO₂H의 SOC (Spin-Orbit Coupling) 값이 상당히 커서 ISC 가 잘 일어나 단일항 상태의 형성가능성을 밝힘. • 이러한 단일항 IO₂H 및 BrO₂H의 발열반응적인 광해리 경로도 밝혀내어 극지방 봄철의 명반응의 근거를 제시함. • 동시에 삼중항 IO₂H 및 BrO₂H의 경우 상당히 느슨하게 결합되어 극지방 겨울동안에도 느리지만 일정량의 할로젠 화합물의 생성가능 메커니즘을 제시. (암반응) • 따라서, BrO₂H의 명반응 채널과 암반응 채널은 Br·및 OOH·라디칼 형성 경로를 제공하게 되어 아마도 ‘bromine explosion’의 현상의 주 메커니즘으로 예상됨. 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	할로젠, 극지방, 명반응, 암반응, 브롬 폭발			
	영 어	halogen, polar environment, bright channel, dark channel, bromine explosion			

요 약 문

I. 제 목

극지방 얼음 속 광화학 반응 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

얼음 표면상 및 극지방 환경에서 빛을 매개로 일어나는 할로젠 화합물 생성에 대해 원자 수준에서의 이해를 위한 이론연구를 수행한다. 이는 환경효과, 분자의 여기상태, spin-orbit coupling 효과 등 다양한 환경적 및 물질적 변수들에 따른 극지방 할로젠 화학반응에 대한 일반적 고찰이 목표다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

북극 표면은 대기 미량 기체 및 입자의 발생원 역할을 하며 heterogeneous한 상에서의 반응을 위한 환경을 제공하는 것으로 알려져 있다. 그러나 지구 온난화는 급격한 해수면 축소를 통해 지구상의 다른 어떤 표면보다 훨씬 빠르게 북극 표면을 변화시키고 있다. 결과적으로 미래의 기후 영향을 예측하는 것이 절실한 상황이다. Cl_2 , BrCl 및 I_2 의 광화학적 스노우팩 생성은 북극 표면 근처의 북극 대류권의 분자 할로젠에 대한 북극 표면 기여도를 보여주며, 이는 봄철 'bromine explosion'과도 밀접한 관련이 있다. 기록 상 특히 부각되는 상황은 지난 200년 동안 인위적 오염으로 인한 요오드와 H_2O_2 농도의 현저한 증가에 있다. 이러한 증가는 지난 수십 년 동안 특히 가파르게 증가하였다. 표면 근처 측정과 깊은 얼음 코어 분석은 특히 최근 몇 년 동안 얼음에서 활성 화학 공정이 존재함을 보여준다. 그러나 해당 응축 상 할로젠 광화학 메커니즘과 H_2O_2 와의 관계는 아직 명확하게 이해되지 않았다. 따라서, 극지방에서의 할로젠 물질의 생성과 H_2O_2 와의 긴밀한 상호관계를 연구하여 극지방 할로젠화합물 생성 메커니즘을 밝힌다.

IV. 연구개발결과

할로젠 화합물들의 생성 메커니즘을 이론적 계산을 통하여 특히 요오드와 브롬의 경우 극지방에서 명반응과 암반응의 메커니즘을 규명하게 되었고 'bromine explosion'의 원인으로

제안한다.

V. 연구개발결과의 활용계획

- 극지방 일어나는 광화학반응들을 체계화함으로써 대기, 환경 등의 연구개발에 토대 구축
- 극지방 화학반응들의 특성을 활용하여 신물질 개발에 응용
- 극지방 혹은 성간에서 일어나는 화학반응들의 세밀한 이해를 바탕으로 기후변화, 지구 전체적 물질의 순환 및 변화 등에 대한 정보를 제공하여 다양한 변화에 대해 능동적으로 대처



S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Research on photochemical reactions in polar ice

II. Purpose and Necessity of R&D

Theoretical research is conducted to understand at the atomic level the generation of light-mediated halogen compounds on the surface of ice and in polar environments. The goal of this study is a general review of polar halogen chemistry according to various environmental and material variables, such as environmental effects, excited states of molecules, and spin-orbit coupling effects.

III. Contents and Extent of R&D

It is known that the arctic surface serves as a source of atmospheric trace gases and particles and provides an environment for reactions in the heterogeneous phase. However, global warming is changing the surface of the Arctic much faster than any other surface on Earth through drastic sea-level shrinking. As a result, there is a pressing need to predict future climate impacts. Photochemical snowpack formation of Cl₂, BrCl and I₂ demonstrates the arctic surface contribution to molecular halogens in the troposphere near the arctic surface, which is also closely related to the spring 'bromine explosion'. A particularly striking situation in the record is the significant increase in iodine and H₂O₂ concentrations due to anthropogenic pollution over the past 200 years. This increase has been particularly steep in the last few decades. Near-surface measurements and deep ice-core analyzes show the presence of active chemical processes in ice, especially in recent years. However, the relationship between the corresponding condensed phase halogen photochemical mechanism and H₂O₂ is not yet clearly understood. Therefore, by studying the close relationship between the production of halogen substances and H₂O₂ in the polar region, the mechanism of polar halogen compound production is revealed.

IV. R&D Results

Through theoretical calculations of the generation mechanism of halogen compounds, the mechanism of light and dark reactions in the polar region was identified, especially in the case of iodine and bromine, and it is proposed as the cause of the 'bromine explosion'.

V. Application Plans of R&D Results

- Establishment of foundation for research and development of atmosphere and environment by systematizing photochemical reactions occurring in polar regions
- Application to development of new materials by utilizing the characteristics of chemical reactions in polar regions
- Actively cope with various changes by providing information on climate change, global material circulation and changes based on a detailed understanding of chemical reactions occurring in polar regions or interstellar regions



목 차

제 1 장 서론	... 8
제 2 장 국내외 기술개발 현황	... 9
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	... 9
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	... 22
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	... 23
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	... 23
제 7 장 참고문헌	... 24

제 1 장 서론

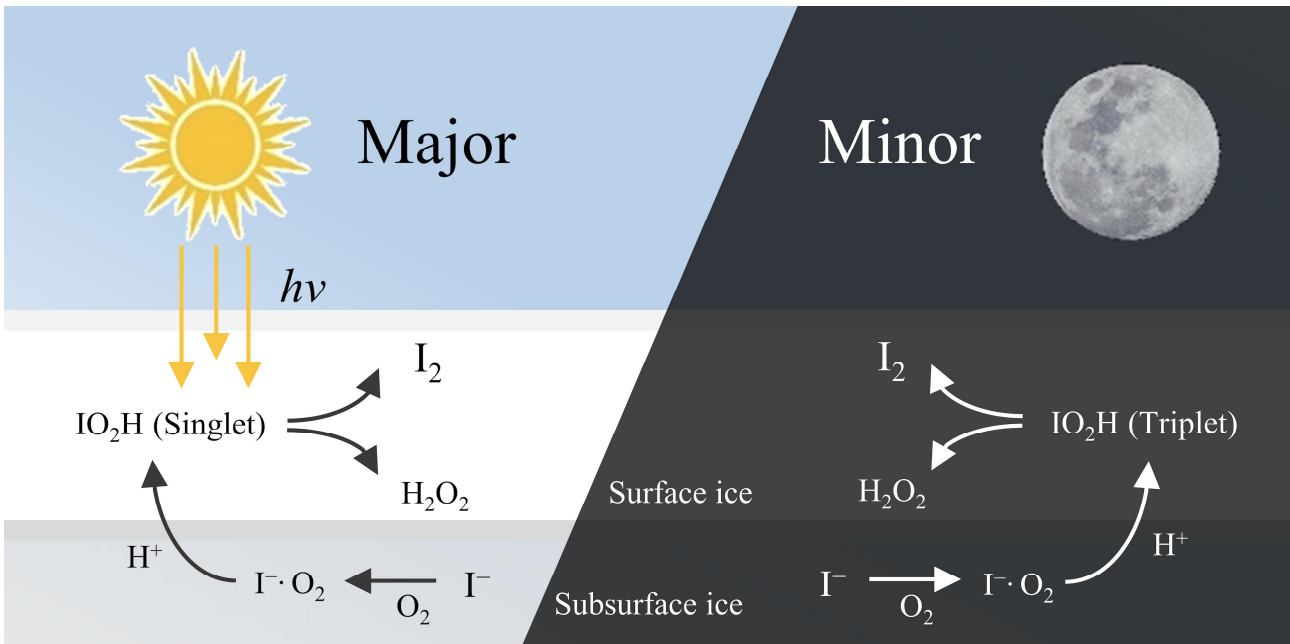


그림 1: 본 연구에서 정립한 극지방 할로젠 물질 생성의 명반응과 암반응 메커니즘

얼음 표면상 및 극지방 환경에서 빛을 매개로 일어나는 할로젠 화합물 생성에 대해 원자 수준에서의 이해를 위한 이론연구를 수행한다. 이는 환경효과, 분자의 여기상태, spin-orbit coupling 효과 등 다양한 환경적 및 물질적 변수들에 따른 극지방 할로젠 화학반응에 대한 일반적 고찰이 목표다. 따라서, 실험적으로 측정되는 할로젠 화합물들의 생성 메커니즘을 규명하고 더 나아가 기존 연구에서 예상하지 못했던 생성물에 대한 탐험연구 또한 수행한다. 이는 본 과제 중 실험에서 접근하기 힘든 영역의 연구를 이론적으로 수행하여 상호보완적 위탁연구를 수행함을 의미한다.

해빙, 눈, 해수 및 툰드라로 구성된 북극 표면은 지구의 복사균형과 대기의 화학적 특성을 결정하는데 있어 중요한 역할을 하는 미량기체 및 입자의 공급원 역할을 한다. 최근 북극은 지구의 어느 곳보다 빠른 속도로 온난화되고 있으며 해빙이 빠르게 줄어들면서 북극지역을 변화시키고 있다. 특히 봄철 일출 이후 북극 대류권 오존층의 오존 농도는 거의 0에 이르는 수준으로 감소하는 현상이 관찰되는데, 이는 빛을 매개로 한 브롬 분자에 의해서 분해되는 이른바 ‘bromine explosion’이 실험적으로 관찰되었다. 대류권의 오존층 파괴는 브롬뿐만 아니라, 같은 할로젠 원자인 염소, 아이오딘 원자에 의해서도 일어나는 것이 실험적으로 관찰되었다. 얼음표면에서 일어나는 광화학 반응들이 북극 대류권 할로젠 원자들의 주요한 공급원으로 관찰되었지만, 현장에서 눈 입자 표면의 화학 성분과 pH를 측정할 수 없거나 실험실에서 눈 입자의 복잡한 화학적 및 물리적 특성을 재현할 수 없기 때문에 얼음표면에서 북극 대류권으로의 화학적 수직 전파에 대한 이해는 아직 부족하다. 이러한 사실들을 바탕으로 본 연구에서는 극지방 얼음표면에서 광화학 반응을 통해 실험적으로 관찰되는 할로젠 화합물들의 생성 메커니즘을 이론적 계산을 통하여 올바르게 규명하도록 노력하였다. 이 결과 그림 1과 같이 극지방 할로젠 물질 생성 전반에 대한 명반응과 암반응의 메커니즘을 규명하게 되었다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

할로젠 물질의 극지환경 하에서의 반응 메커니즘은 실험적 결과들은 많지만 이론적 규명은 거의 존재하지 않았다. 따라서, 본 이론적 연구를 통한 메커니즘의 규명은 세계적으로도 앞선 선행 연구에 해당된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

아래 그림 2에 나타난 것과 같이 Iodine, Bromine, Chlorine 등의 광화학 연구의 개략도이다.

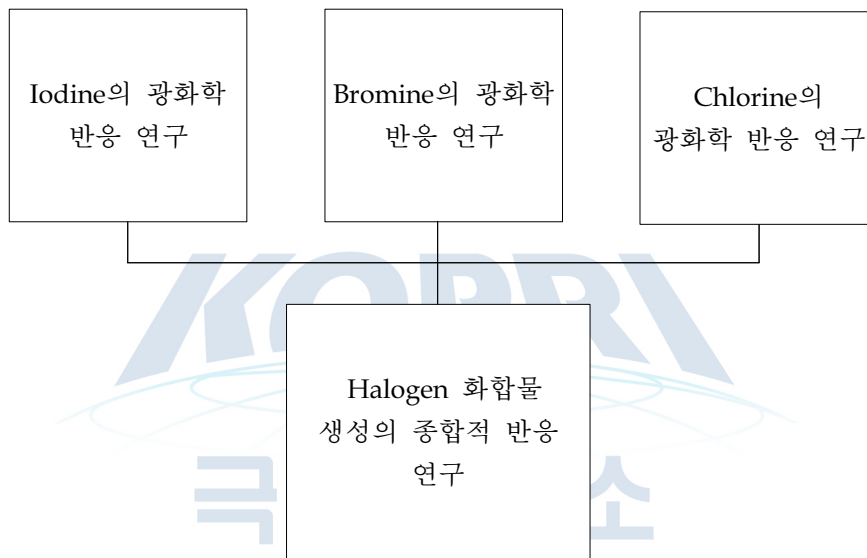


그림 2: 전체 연구 내용의 개략도

1. 극지방 Iodide 생성 메커니즘 규명

북극 표면은 대기 미량 기체 및 입자의 발생원 역할을 하며 heterogeneous한 상에서의 반응을 위한 환경을 제공하는 것으로 알려져 있다. 그러나 지구 온난화는 급격한 해수면 축소를 통해 지구상의 다른 어떤 표면보다 훨씬 빠르게 북극 표면을 변화시키고 있다. 결과적으로 미래의 기후 영향을 예측하는 것이 절실한 상황이다. Cl_2 , BrCl 및 I_2 의 광화학적 스노우팩 생성은 북극 표면 근처의 북극 대류권의 분자 할로젠에 대한 북극 표면 기여도를 보여주며, 이는 봄철 'bromine explosion'과도 밀접한 관련이 있다. 기록상 특히 부각되는 상황은 지난 200년 동안 인위적 오염으로 인한 요오드와 H_2O_2 농도의 현저한 증가에 있다. 이러한 증가는 지난 수십 년 동안 특히 가파르게 증가하였다. 표면 근처 측정과 깊은 얼음 코어 분석은 특히 최근 몇 년 동안 얼음에서 활성 화학 공정이 존재함을 보여준다. 그러나 해당 응축 상 할로젠 광화학 메커니즘과 H_2O_2 와의 관계는 아직 명확하게 이해되지 않았다.

여기에서 우리는 산성 얼음물에서 두 개의 완전히 다른 H_2O_2 및 요오드 종이 동시에 생성되는 새롭고 얽힌 응축상 메커니즘을 밝히기 위해 최첨단 이론적 방법을 활용하여 연구하였

다. 이는 극지방의 얼음 코어 또는 얼음 조건에서 H_2O_2 의 직접 형성에 대해 제안된 최초의 메커니즘에 해당된다. 저온 환경에도 불구하고, 본 연구자들에 의해 밝혀진 새로운 메커니즘은 얼음 대 대기 반응성 미량 가스 방출 및 극지방의 산화 능력에 대한 관련 효과에 중요한 영향을 미치는 얼음 화학을 보여준다. 빙하 코어 기록에서 요오드와 H_2O_2 의 가변성. 지구 온난화로 인한 북극 표면의 급속한 변화는 이 응축 상 메커니즘에 큰 영향을 미치고, 결과적으로 극지 대기 화학에 영향을 미치게 된다.

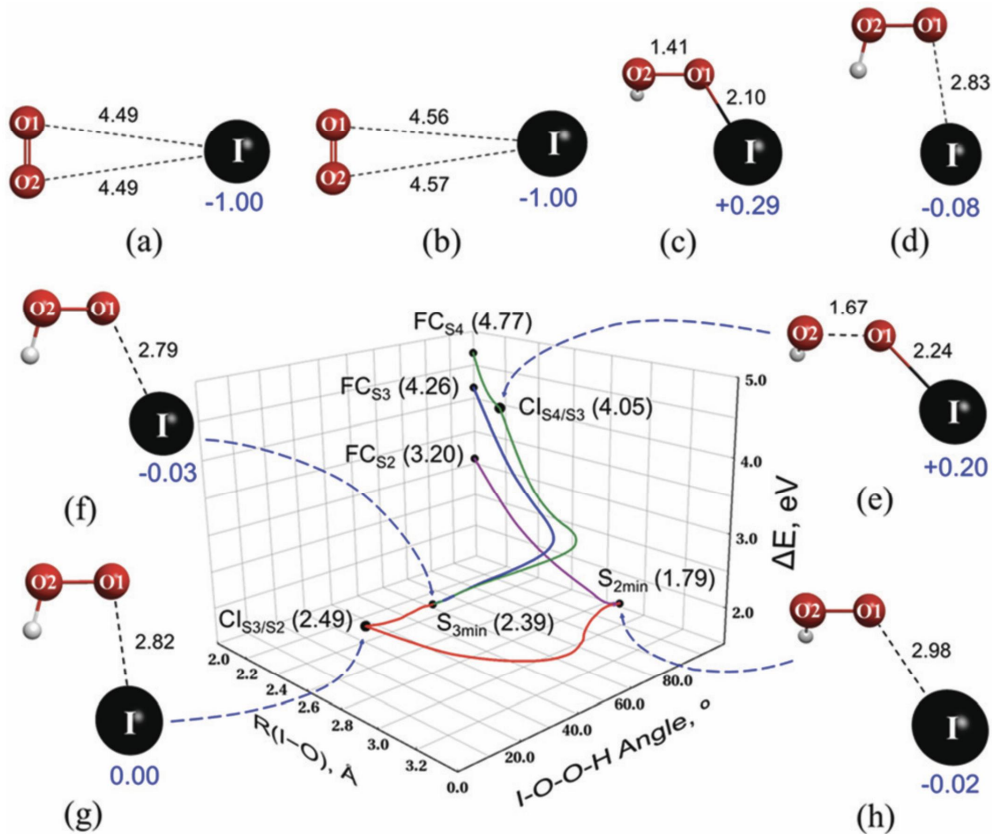
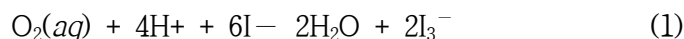


그림 3: The optimized structures of $I \cdot O_2$ complexes in the (a) singlet and (b) triplet states calculated using CASSCF(12,7)/MIXED-level theory. The bond lengths (black) are in Å, while the Mulliken atomic charges (blue) are in atomic units. The (a) is +24.1 kcal/mol higher than (b) according to MCQDPT2/MIXED theory. The binding energies between O_2 and $I \cdot$ are +0.3 kcal/mol (a) and -0.3 kcal/mol (b). The optimized structures of IO_2H in the (c) singlet and (d) triplet states according to B3LYP/MIXED-level theory. According to this theory, (c) is -12.7 kcal/mol lower than (d). The corresponding binding energies between I and O_2H radicals are -18.4 kcal/mol (c) and -5.7 kcal/mol (d). The important points in the singlet S_4 , S_3 and S_2 states of (e) CIS_4/S_3 , (f) S_3min , (g) CIS_3/S_2 and (h) S_2min were located with TDDFT/B3LYP/MIXED. The energies relative to the ground state (S_0 , eV) are shown in parentheses. The conical intersections are shown in (e) and (g), while (f) and (h) are minima. With respect to the $I-O$ bond length and $I-O-O-H$ torsion, the minimum energy paths (MEPs) from the Franck-Condon points FCS_4 , FCS_3 and FCS_2 to other points were obtained by the nudged elastic band (NEB) method.

양자 역학적 계산으로 부터 triiodide(I_3^-) 형성의 초기 1차 중간체로 제안된 $I \cdot O_2$ 복합체의 결

합 강도가 매우 약하다는 것을 알게 되었다. (그림 3a,b) $\Gamma \cdot O_2$ 는 또한 실험적으로 관찰된 280~330nm의 흡수 밴드는 이론적 여기 에너지와 일치하지 않았다. 따라서 방정식 (1)의 전체 반응을 설명하기 위해서는 대안적인 I_3^- 형성 메커니즘이 필요하다.



실험의 관측에 의하면 I_3^- 의 산화 형성은 수용액에서 매우 느리지만 저온 수용액에서는 훨씬 더 빨라진다. I_3^- 생성은 또한 태양광 조사($\lambda > 300nm$)와 낮은 pH에서 크게 증가한다는 사실도 보고 되어있다. 이러한 특이성은 요오드화물과 동결 시 용해된 O_2 의 농도에 기인하는데, 이는 이들이 대부분 얼음 결정 grain boundaries 내에 갇혀 있다. 따라서 제안된 $\Gamma \cdot O_2$ 대신에 양성자화된 IO_2H 종이 형성되었다는 새로운 결론에 도달하였다.(그림 3c,d). 극지방의 눈과 얼음의 pH는 4에서 6.5.17-19 사이의 약산성인 것으로 알려져 있다. pH는 화산 활동과 대기 오염으로 인해 더 산성화될 수 있다. 또한 결정립계에서 동결되면 양성자 농도가 극적으로 높아질

	TD-DFT/B3LYP	MCQDPT2	Expt.
Singlet			
S_1	502 (0.001)	544	
S_2	387 (0.002)	437	
S_3	291 (0.005)	328	280 ~ 330
S_4	260 (0.221)	308	280 ~ 330
S_5	194 (0.004)	278	
Triplet			
T_1	1016 (0.000)	41328	
T_2	1008 (0.000)	1252	
T_3	892 (0.000)	574	
T_4	832 (0.002)	546	
T_5	742 (0.000)	541	

표 1: IO_2H 의 singlet 및 triplet 여기상태들의 수직 여기 에너지 값

수 있다. 표 1에서 S_4 (308nm) 및 S_3 (328nm) 상태로의 IO_2H 의 여기(excitation)는 280에서 330nm까지 실험적으로 관찰된 흡수 밴드에 일치한다. 이 새로운 종의 형성은 하이드로늄에 의한 $\Gamma \cdot O_2$ 의 양성자화가 매우 발열적이기 때문에 매우 유리할 수 있다. 표 2를 보면 이 양성자화에 대한 반응 엔탈피는 단일항 및 삼중항 상태에서 각각 -170.7 및 -127.7 kcal/mol이다. 한편, 물에 의한 $\Gamma \cdot O_2$ 의 양성자화는 흡열적이었다. 이러한 결과는 pH에 대한 $[I_3^-]$ 의 강한 의존성을 자연스럽게 설명할 수 있다. 또한, 전하 이동은 라디칼의 후속 형성에 중요하다. 이것은 IO_2H 가 I와 하이드로퍼옥실(O_2H) 라디칼로 분해에 양성자화의 극적인 영향을 입증하고 있다.

Elementary reactions				Singlet	Triplet
(a)	$I\cdot$	+ O_2	$\rightarrow I\cdot O_2$	-5.1* (0.3 ^a)	0.2* (-0.3 ^a)
(b)	$I\cdot O_2$	+ H_3O^+	$\rightarrow IO_2H + H_2O$	-170.7	-127.7
(c)	$I\cdot O_2$	+ H_2O	$\rightarrow IO_2H + OH^-$	74.8	117.8
(d)	$I\cdot$	+ I^-	$\rightarrow I_2^-$	-30.2 ^b	
(e)	I_2^-	+ I_2^-	$\rightarrow I_3^- + I^-$	-6.1 ^b	
(f)	I^-	+ $O_2H\cdot$	$\rightarrow IO_2H^-$	-18.1 ^b	
(g)	IO_2H^-	+ H_3O^+	$\rightarrow IO_2H_2 + H_2O$	-141.0 ^b	
(h)	IO_2H_2		$\rightarrow I\cdot + H_2O_2$	2.8 ^b	

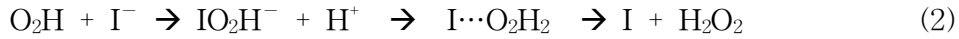
*The $I\cdot O_2$ structures were obtained using CASSCF(12,7)/MIXED-level theory. ^aValues were obtained with MCQDPT2(12,7)/MIXED, not including zero-point energy. ^bThe spin states of $I\cdot$, I^- , I_2^- , I_3^- , $O_2H\cdot$, $I\cdot O_2H^-$, IO_2H_2 and H_2O_2 are doublet, singlet, doublet, singlet, doublet, doublet, doublet and singlet, respectively.

표 2: 다양한 요오드 화학종들의 생성열

O_2H 는 대기과 생물 의학 환경 모두에서 중요한 산화제인 과산화수소의 주요 공급원으로 알려져 있다. 라디칼 해리와 관련하여 단일항 및 삼중항 상태에서 IO_2H 의 결합 에너지(그림 3c ,d)는 각각 18.4 및 5.7 kcal/mol이었다. 약하게 결합된 삼중항 상태는 2.83Å로 길어진 I-O 결합 길이에 해당하며, 이는 I 및 O_2H 라디칼이 조사 없이 거의 해리되었음을 나타낸다. 이것은 빛이 없을 때 (암반응조건) 실험적으로 관찰된 I_3^- 의 형성에 대한 특정 메커니즘을 제공한다.

이와는 대조적으로, 일중항 상태에서 IO_2H 의 해리는 ~18.4kcal/mol의 더 강한 결합 에너지로 인해 추가 에너지가 필요하다. 위에서 논의한 바와 같이 단일항 S3 및 S4 상태는 280~330nm에서 실험적으로 측정된 흡수와 잘 일치한다.(표 1). 따라서, 파장에 따라 초기 흡수는 IO_2H 를 바닥 상태(S0)에서 S4 및/또는 S3 상태로 여기시킨다. 흡수 후 일중항 광화학적 과정을 이해하기 위해 TD-DFT 계산을 사용하여 여기 위치 에너지 표면의 중요한 지점을 찾았다. 이들은 각각 그림 3e - h에서 S2min, S3min, CIS4/S3 및 CIS3/S2 구조를 나타낸다. S2min 및 S3min은 각각 S2 및 S3 여기 상태의 최소값을 나타낸다. CIS4/S3 및 CIS3/S2는 각각 S4/S3 및 S3/S2 상태 간의 원추형 교차점(CI)이다. CI는 전자 상태 사이의 비단열 전이를 위한 좋은 경로가 될 수 있다. 초기 Franck-Condon(FC) 영역에서 다음과 같은 단원자 에너지 감소 과정이 중간 반응 장벽 없이 관찰되었다. $FCS4 \rightarrow CIS4/S3 \rightarrow S3min \rightarrow CIS3/S2 \rightarrow S2min$. 이것은 IO_2H 해리를 위한 효율적인 광화학적 경로를 제공한다. 이 과정에서 I-의 완전한 전하 이동이 발생하여 S2min에서 거의 2.98Å I-O 결합이 끊어졌다. S3 여기 상태에서 전환의 운명은 S4와 유사했으며 S2 상태에서 S2min으로의 전환된다. 여기 상태에 관계없이 일중항 IO_2H 의 광여기는 일관되고 효율적으로 요오드 라디칼을 생성함을 볼 수 있다. 이것은 실험실과 현장에서 관찰된 얼음에서 요오드 라디칼 생성에 대한 강한 태양 복사 효과($\lambda > 300$ nm)를 설명한다.

이 결과는 전혀 예상치 못했고 이 의미는 어두운 (암반응) 조건과 빛을 수반한 조건 (명반응) 모두에서 IO₂H의 해리를 통해 O₂H 라디칼이 형성된다는 것이다. 추가적인 요오드화물 이온과 양성자와 함께 하이드로퍼옥실 라디칼은 일련의 다음 반응을 (수식 2) 거쳐 과산화수소를 생성할 수 있다.



양자 역학적 계산에 따르면 IO₂H⁻ 및 I[⋯]O₂H₂의 형성은 고도의 발열 반응이다. IO₂H⁻ 및 I[⋯]O₂H₂ 형성의 엔탈피는 각각 -18.1 및 -141.0 kcal/mol이다. I[⋯]O₂H₂는 I 라디칼과 O₂H₂로 쉽게 해리된다. 빙하 코어 또는 극지방의 얼음 조건에서 과산화수소의 직접적인 형성은 이전에 제안된 적이 없어 최소의 의미있는 메커니즘이라 판단된다. 이 새로운 O₂H₂ 형성 과정은 I₃⁻보다 훨씬 더 발열반응이다.

수용액 조건에서 I₃⁻의 I₂로의 전환은 ~700의 평형 상수를 가진다(I₂ + I⁻ ⇌ I₃⁻). 따라서 최종 [O₂H₂]/[I₃⁻] 비율은 상당히 클 것으로 예상된다. 빙하 코어 연구(그림 4 참조)에서 [O₂H₂]/[I] ~ 7000의 추정치는 우리의 이론적 예측과 잘 일치한다.

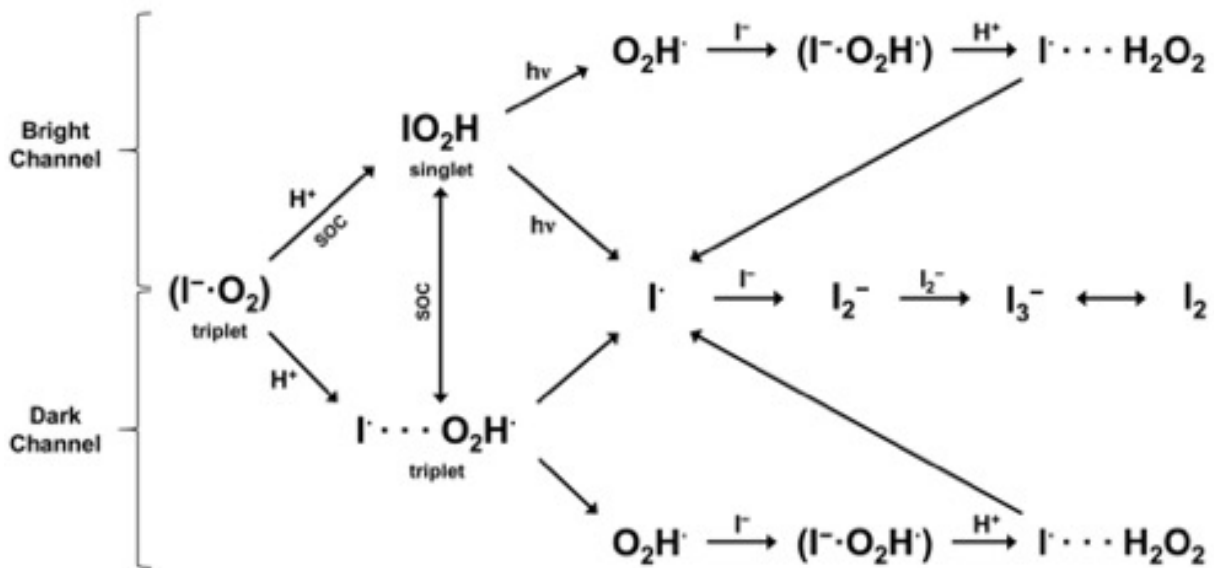


그림 4: 전체 명반응 및 암반응 개략도

전체 반응을 그림 5에 정리하였다. 초기의 약한 I[⋯]O₂ 착물은 삼중항 상태에서 양성자화에 의해 IO₂H를 형성하고, 이는 삼중항 상태에서 거의 해리되거나 일중항 상태에서 안정한 IO₂H를 형성한다. 삼중항 상태의 IO₂H는 어둠 속에서 I 및 하이드로퍼옥실(O₂H) 라디칼을 생성하는 반면, 단일항의 IO₂H는 빛을 조사할 때 생성한다고 제안한다. 우리의 메커니즘에서 생성된 I 라디칼은 I₂⁻의 형성에도 활용될 수 있다. 반면에 O₂H 라디칼은 과도한 I⁻ 및 양성자와 쉽게 반응하여 H₂O₂를 형성할 수 있다.

그림 5에서 제안된 메커니즘은 I[⋯]O₂ 복합 메커니즘과 현저하게 다르다. Gardner et al.에 의하면 I₃⁻ 형성에서 용해된 O₂의 역할을 설명하지만, I₃⁻ 생산 동안 pH 및 광화학적 효과의 강력한 영향을 설명하지 못한다. 그림 4의 남부 그린란드의 과산화수소 농도는 인공 배출의 영향을 받는 반면 중앙 그린란드의 과산화수소 농도는 그렇지 않음이 보인다. 그림에도 불구하고

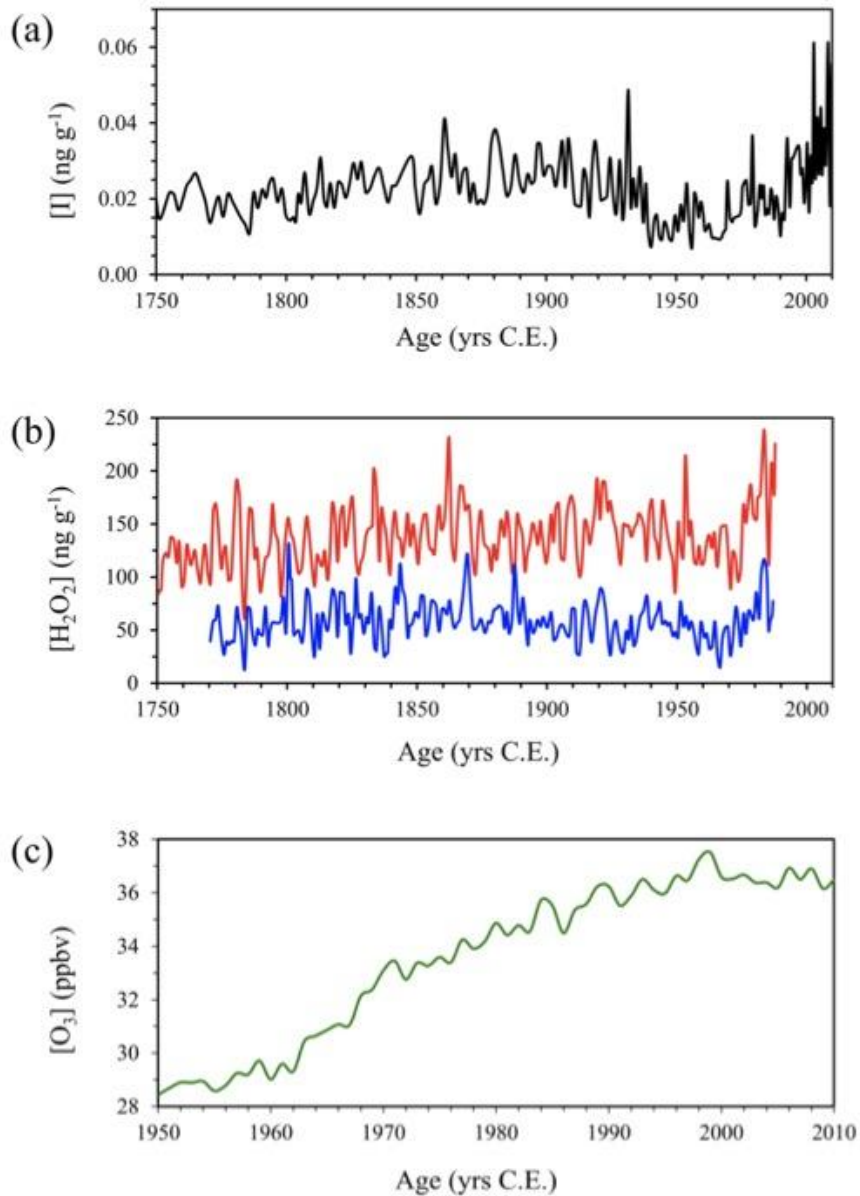


그림 5: Annual mean iodine concentrations in an ice core from the East coast of Greenland.

고 두 기록은 유사한 특징을 보인다. 얼음 코어의 I 및 H₂O₂ 농도는 1750년에서 1940년까지 거의 일정하게 유지되었고 1960년경에 극저점 최소값이 관찰되었다. 그 이후로 요오드 농도는 3배 증가하여 평균값에 도달했다. 2001년부터 2011년까지 0.38 ng g⁻¹. 지난 10년 동안 H₂O₂에 대한 데이터가 없었지만 H₂O₂ 농도는 1970년대와 1980년대를 거쳐 1986년까지 그린란드 중부 및 남부 그린란드의 빙핵에서 현저하게 증가했다. 중앙 그린란드 빙핵($\rho = 0.164$, $s = 0.028$)과 남부 그린란드 빙핵($\rho = 0.218$, $s = 0.003$) 모두에서 요오드와 H₂O₂ 농도 사이에 양의 상관관계가 있었다. 동일한 빙핵에서 요오드와 H₂O₂의 농도 데이터를 얻을 수 없기 때문에 지리적으로 유사한 지역의 빙핵의 해당 데이터를 대신 활용했다.

그럼에도 불구하고 요오드 농도와 H₂O₂ 농도 사이의 상관관계는 그린란드 빙하 코어의 H₂O₂ 농도 사이 상관관계($\rho = 0.371$, $s = 0.000$)와 비교할 때 무시할 수 없다. 통계 분석은 95-99% 신뢰 수준으로 요오드와 H₂O₂ 농도 사이의 상관관계를 나타내고 있다. 얼음 코어의 통계적 분석은 얼음에서 요오드와 H₂O₂ 사이의 얽힌 상호 작용을 제안한 이론적 모델과 일치

했다. 향후 요오드 농도의 증가가 가능하며(Cuevas et al., 2018) 극지방의 H₂O₂ 농도 증가로 이어질 수 있다. 빙하 코어에서 이 두 종의 농도는 1950년에서 1986년까지의 대류권 오존 농도와 비교되었다. 요오드와 H₂O₂ 농도는 또한 오존 농도의 전지구적 증가와 무시할 수 없는 상관관계가 있음이 보인다.

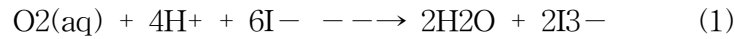
요약하자면, 우리의 연구는 얼음에서 H₂O₂와 요오드 사이의 강력한 상호 작용을 보여주는 새로운 응축상 화학 메커니즘을 제안한다. 주요 IO₂H 중간체는 pH의 중요성을 강조하는 양성자화를 통해 형성된다. IO₂H는 이어서 H₂O₂와 요오드를 생성하는 일련의 광화학 반응을 겪는다. 요오드는 봄 동안 극지방의 대류권 오존 고갈을 극적으로 감소시키는 것으로 나타난다. 우리의 결과는 또한 극지 대기 화학 시뮬레이션에서 확인되지 않은 동시에 H₂O₂의 축적을 시사한다. 그럼에도 불구하고 H₂O₂와 요오드는 특히 극지방에서 지구의 산화 능력에 상당한 영향을 미친다. 따라서 그들의 응축상 화학은 특히 북극 표면이 급속한 변화를 겪고 있기 때문에 추가 조사가 필요하다.

1차년도 연구에서 먼저 iodine이 산소의 도움으로 IO₂⁻ 중간체를 형성함을 보였다. 하지만 산소로의 전자 이동은 계산 결과로 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이에 실험적으로는 낮은 pH가 반응을 더 잘 일어나게 해주는 현상에 대해서 설명을 하지 못하였지만, 그 해답을 IO₂⁻ 중간체에 낮은 pH에서 가능한 proton을 도입하여 해결하였다. 아래 그림과 같이 IO₂H라는 열역학적으로 상당히 안정적인 중간체가 형성되었으며, 빛이 없는 상황에서도 iodine 라디칼과 O₂H 라디칼이 형성됨을 보였다. I-O 결합을 하고 있는 singlet 상태는 triplet 상태보다 더 안정함을 보였다. 더 안정한 singlet 중간체가 빛을 받았을 때, I-O 결합이 해리되면서 iodine 라디칼과 O₂H 라디칼이 형성되면서 명반응시 반응 활성화가 더 잘 되는 이유를 밝혔다. 추가적인 반응을 통하여 I₂ 생성뿐만 아니라 H₂O₂의 생성 메커니즘까지 규명되어 이 둘은 얽힌 반응이며 얼음 속 H₂O₂의 축적이유를 설명할 수 있는 최초의 연구 결과이다. 좌측 그림과 같이 iodide가 얼음표면에 흡착이 잘되고 얼음 표면이 iodide의 전자 이동을 도와주는 것으로 보이기 때문에, Br⁻와 Cl⁻ 등의 할로젠 이온 또한 얼음표면에서의 흡착과정과 표면 메커니즘이 중요할 것으로 예상된다. 따라서 2단계 연구에서는 I⁻, Br⁻, Cl⁻ 등의 할로젠 이온들의 얼음표면에서의 흡착 구조 및 표면 메커니즘의 연구를 수행하였다. 뿐만 아니라 아래 그림에서 iodide와 마찬가지로 Br⁻ 또한 BrO₂⁻ 중간체를 형성할 수 있지만 singlet과 triplet 모두 산소로의 전자 이동은 관찰되지 않았다. 산성 조건에서 BrO₂H 중간체가 형성됨을 그림에서 관찰할 수 있다. Iodine과 마찬가지로 Bromine 또한 singlet과 triplet 모두 BrO₂H 중간체를 형성하며 Br 라디칼과 O₂H 라디칼을 형성할 수 있다는 사실을 보여준다. Chlorine에 대해서도 중간체를 형성하는지에 대한 연구가 필요하고 대류권으로의 화학적 수직 전파가 가능한지에 대한 연구를 수행하였다.

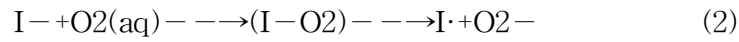
2. 극지방 Fluorine, Chlorine, Bromine 생성 메커니즘 규명

Hydroperoxyl radical (hydrogen superoxide) 은 산화제 OH와 밀접하게 결합되어 지구 대기에서 중요한 역할을 한다. 대기와 관련된 저온에서 휘발성 유기 화합물. O₂H에 의한 다양한 분위기 관련 유기 화합물(VOCs)의 효과적인 산화는 이전에 여러 실험적 및 이론적 연구 또한 세포 생물학에서 활성 산소 종의 구성원이다. 그 역할에 비해 O₂H·생성에 대한 메커니즘적 연구는 상대적으로 드물고 특히 지구 대기에서의 O₂H 형성 메커니즘은 여전히 잘 알려져 있

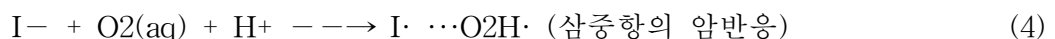
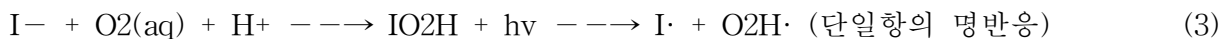
지않다. 최근에 우리 중 일부는 요오드 형성에서 $O_2H\cdot$ 의 중요한 역할을 한다는 것을 보고 하였다.



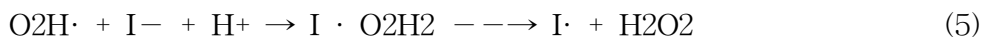
이 산화성 I_3^- 형성은 수용액에서 매우 느리지만 얼어붙은 얼음물에서는 상당히 가속화된다. 또한 태양광 조사($\lambda > 300 \text{ nm}$)와 낮은 pH 조건은 I_3^- 형성을 상당히 증가시킨다. 이 독특한 관찰은 특히 얼음 결정 입계에 갇혀 있는 요오드화물과 용해된 O_2 의 동결 농도로 해석되었다.



그러나 Baeck et al. 등은 특히 산성 얼음물에서 요오드 라디칼($I\cdot$)뿐만 아니라 예기치 않은 하이드로퍼옥실 라디칼($O_2H\cdot$)을 동시에 생성하는 중간체 IO_2H 를 기반으로 새로운 메커니즘을 제안하였다. 이 새로운 제안은 하이드로늄에 의한 IO_2 의 양성자화(protonation)가 고도의 발열성이므로 $[I_3^-]$ 형성의 강한 pH 의존성을 자연스럽게 설명할 수 있기 때문에 IO_2H 의 형성이 매우 유리하다는 사실에 기반한다. S4(308 nm) 및 S3(328 nm) 상태로의 IO_2H 의 여기(excitation)는 IO_2 보다 280에서 330 nm까지의 실험적으로 관찰된 흡수 밴드와 더 잘 연관되어 있다. 수식 2의 예상 전하 이동은 (I-O₂) 복합체에서 높은 수준의 ab initio 계산에서 관찰되지 않았다. 반면에 라디칼 $I\cdot$ 의 형성에 필수적인 IO_2H 에서 완전한 또는 과전하 이동이 발생할 수 있다. 새로운 중간체 IO_2H 는 산성 얼음물에 용해된 O_2 와 함께 I^- 에 의해 형성된다. 수식 (3) 및 (4)에서 IO_2H 는 이후에 $I\cdot$ 및 $O_2H\cdot$ 라디칼을 모두 생성하며, 광화학 형성은 강한 가속도와 일치한다. 태양 복사에 의해, 삼중항 상태에서의 동일한 반응은 빛 흡수(암반응 채널)의 도움 없이 느슨하게 결합된 $I\cdots O_2H\cdot$ 종을 직접 생성한다. 이전 연구에 따르면 singlet 제품은 triplet보다 더 안정적이다. 따라서 통계적으로 전자 채널이 우세하다. 그러나 O_2 는 삼중항 바닥 상태를 갖기 때문에 밝은 채널을 위해 삼중항에서 단일항 상태로 교차하는 시스템간 교차를 겪기 위해서는 강력한 스핀-궤도 결합이 필요하다. 암반응은 극지방의 겨울 동안 극지의 밤과 같이 빛이 적거나 없는 조건에서도 중요하다.



전자의 $I\cdot$ 는 다른 I^- 와 재결합하여 확산 제한 속도로 I_2 를 생성한 다음 불균형을 통해 I_3^- 을 형성하는 반면, 후자의 $O_2H\cdot$ 는 얼음물에 용해된 I^- 및 양성자와 함께 H_2O_2 를 생성한다.



이 새로운 메커니즘은 우리 대기에서 $I\cdot$ 뿐만 아니라 $O_2H\cdot$ 종의 형성을 강력하게 지원합니다. 그 전구체 IO_2H 는 강한 산성 I-H 결합에 O_2 가 삽입된 생성물로 볼 수 있습니다. 따라서 본 연구의 주제인 HF, HCl, HBr과 같은 일련의 할로젠 산에서 유사한 반응을 고려하는 것이 논리적이다. 브롬의 경우, 이온에서 라디칼의 초기 방출은 다음과 같이 제안되었다.



BrNO₂는 특히 낮은 오존 조건에서 제안되었다. 요오드에서 발견되는 동일한 하이드로퍼옥실 라디칼(O₂H·) 경로가 브롬 및 염소 및 불소 라디칼 형성에 적용될 수 있다는 것을 확인 하는

것이 중요하다. IO₂H에 대한 우리의 이전 연구¹¹에서와 같이 XO₂⁻와 XO₂H(X=F, Cl, Br)의 비교 형성은 아래와 같이 양자역학적 방법으로 계산하였다.

B3LYP/MIXED에 의해 얻은 단일항 상태에서 XO₂⁻ 및 XO₂의 최적화된 형상은 그림 6에 나와 있다. XO₂⁻의 X-O1 거리가 일반적으로 XO₂H의 거리보다 길다는 것은 분명하다. 이는 양성자화에 의한 XO₂H에서 강한 X-O 결합 상호작용을 나타내며 IO₂H에서도 관찰되었다. 예를 들어, FO₂⁻ 및 FO₂H의 해당 값은 각각 1.88 및 1.49Å이다. 한편, O1-O2 거리는 양성자 첨가로 약 0.13Å만큼 약간 증가한다. 2.49(Cl) 및 2.65Å(Br)의 X-O1도 양성자화에 의해 각각 1.86 및 1.97Å으로 크게 감소한다. 무엇보다 X의 큰 전하 감소(F, Cl 및 Br의 경우 0.48, 0.79 및 0.86e)도 양성자화에 의해 나타난다. 위에서 논의한 바와 같이, 라디칼 할로젠을 생성하기

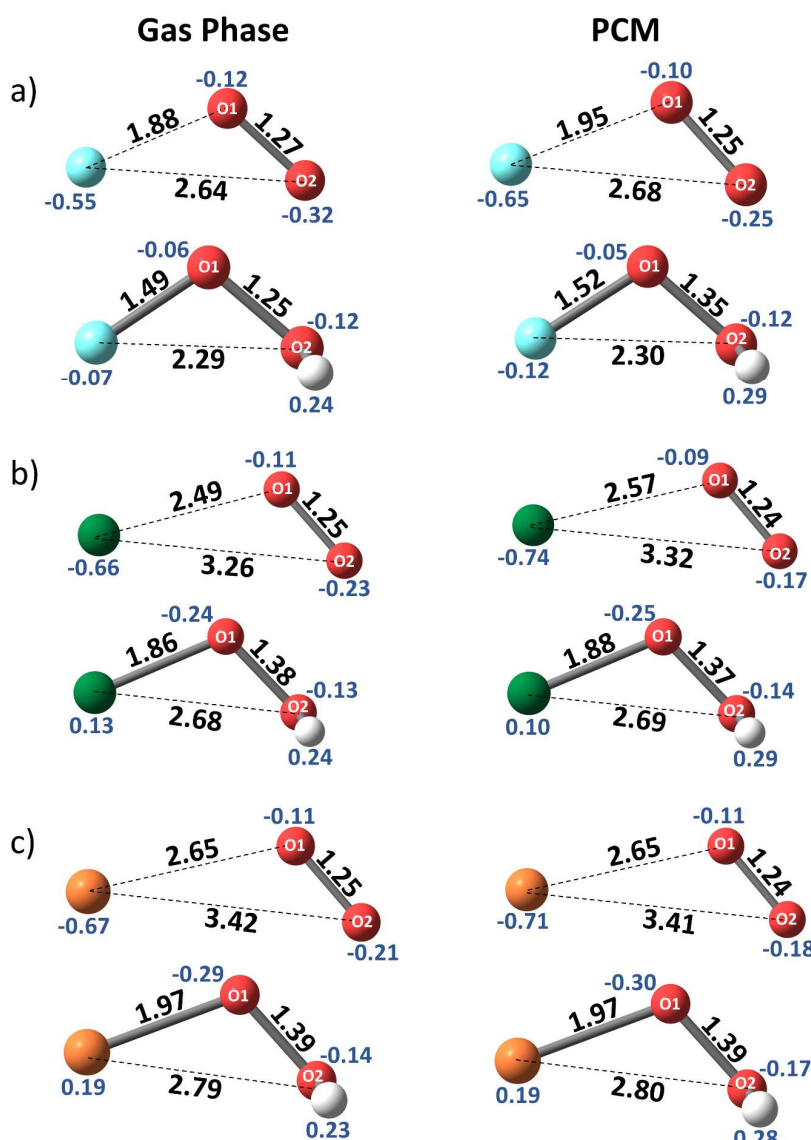


그림 6: Optimized singlet geometries of XO₂⁻ and XO₂H (X=F, Cl, Br) in gas phase and in solution by B3LYP/MIXED.

위해서는 전하 이동이 필요하다. PCM에 의해 계산된 형상 및 원자 전하에 대한 용매화 효과는 상대적으로 미미하다. 전반적으로 원자 전하뿐만 아니라 결합 거리의 이러한 큰 변화가 단일 양성자화에 의해 유도될 수 있다는 것은 매우 주목할 만한 하다.

B3LYP/MIXED에 의해 얻은 삼중항 상태에서 XO₂⁻ 및 XO₂의 최적화된 형상은 그림 7에 나와 있다. XO₂H의 X-O1 거리도 일반적으로 0.52 ~ 0.65 Å만큼 길다. 따라서 X-O1 거리의 관점에서 X는 XO₂⁻ 및 XO₂H 중에 관계없이 삼중항 구조에서 훨씬 느슨하게 결합된다. 그러나 X의 순 전하는 XO₂H에서 상당히 감소하여 양성자화 효과를 나타낸다. 단일항 종의 경우

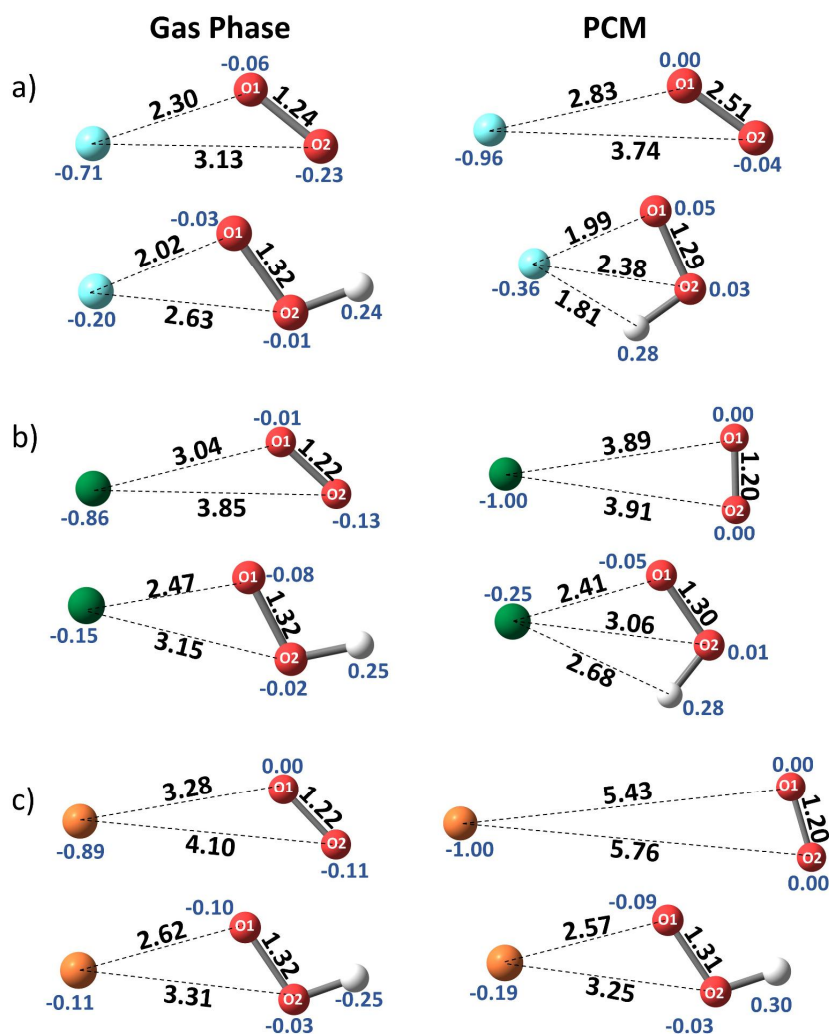


그림 7: Optimized triplet geometries of XO_2 and XO_2H ($X=F, Cl, Br$) in gas phase and in solution by B3LYP/MIXED.

와 마찬가지로, PCM에 의해 계산된 형상 및 원자 전하에 대한 용매화 효과는 상대적으로 미미하다.

단일항과 삼중항 종 사이의 상대적 안정성($\Delta E = E_{\text{triplet}} - E_{\text{singlet}}$)과 라디칼 해리 반응($EB = EXO_2H - EX \cdot - EOOH \cdot$)는 표 3에 나타내었다. XO_2H 의 경우 일반적으로 일중항이 삼중항보다 9.7 ~ 18.7 kcal/mol 정도 안정하다. PCM 모델하에서 결합 에너지 단일항 상태에서의 해리(1E_B)는 18.7 ~ 29.0 kcal/mol이며, 7.7로 감소하는 경향이 있다. 삼중항 상태에서 ~ 18.7 kcal/mol(3E_B). 삼중선 BrO_2H 의 특수한 경우 결합 PCM에 의한 에너지(3E_B)는 7.7kcal/mol로 $Br \cdot + O_2H \cdot$ 로의 열해리가 감소된다. 반면에 단일 항 종은 더 단단히 결합되어 라디칼을 형

	Gas phase			PCM		
	ΔE	1E_B	3E_B	ΔE	1E_B	3E_B
FO_2H	18.7	-28.6	-9.9	10.3	-29.0	-18.7
ClO_2H	14.3	-20.9	-6.7	9.7	-20.6	-10.8
BrO_2H	13.9	-31.7	-17.8	11.0	-18.7	-7.7

표 3: ΔE designates energy difference between triplet and singlet minima structures. 1E_B and 3E_B correspond to the binding energy of the complexes in their singlet and triplet state accordingly with respect to OOH and X radicals ($EXO_2H - EX \cdot - EOOH \cdot$). All energies are given in kcal/mol.

성하기 위해 광 흡수와 같은 추가 에너지가 필요하다. 단일항 및 삼중항 반응 엔탈피의 순 양자역학적 계산 결과는 표 4에 제시되어 있다. 종에 관계없이 XO_2H 의 형성은 다음과 같이 훨씬 더 발열반응을 준다. XO_2 와 비교하여 기체 상태에서 100 kcal/mol 이상이다. 에서도 같은

경향을 보인다. 그들의 삼중 항 상태. 그러나 XO₂ - 종의 형성을 만드는 극적인 용매 효과에 의해 훨씬 더 발열반응이다. 증가된 발열반응은 PCM에 의한 XO₂ - 종의 증가는 O₂ 분자의 용해도 증가로 설명할 수 있다. 한편, PCM에 의한 XO₂H 종의 현저하게 감소된 발열반응은

Reaction	Gas phase singlet (triplet)	PCM
$F^- + O_2 \rightarrow F^- \cdot O_2$	-0.3 (-15.4)	-72.5 (1.2)
$F^- \cdot O_2 + H_3O^+ \rightarrow FO_2H + H_2O$	-172.7 (-138.7)	-29.4 (6.1)
$Cl^- + O_2 \rightarrow Cl^- \cdot O_2$	19.1 (-4.0)	-42.1 (1.1)
$Cl^- \cdot O_2 + H_3O^+ \rightarrow ClO_2H + H_2O$	-160.5 (-123.1)	-27.6 (12.0)
$Br^- + O_2 \rightarrow Br^- \cdot O_2$	21.9 (-2.6)	-35.7 (0.0)
$Br^- \cdot O_2 + H_3O^+ \rightarrow BrO_2H + H_2O$	-161.2 (-122.8)	-31.7 (10.4)

표 4: Singlet (Triplet) Formation Enthalpies of XO₂ - and XO₂H (X=F, Cl, Br) in gas phase and in solution by PCM. The values are obtained by B3LYP/MIXED.

이온 반응물과 비교하여 중성 분자의 형성 때문일 수 있다. 일반적으로 PCM 모델을 사용한 FO₂ 형성이 FO₂H보다 훨씬 선호된다. 하지만, BrO₂ - 및 BrO₂H의 경우 선호도가 거의 사라진다. 따라서, XO₂H 종은 더 무거운 할로젠 원소에서 더 유리해진다. triplet의 경우 PCM 모델이 있는 상태에서는 형성이 약간 흡열반응이 되어 반응의 원동력이 될 수 있다.

triplet에서 singlet 상태로 교차하는 시스템 간 교차(Intersystem crossing; ISC)가 중요한 이유는 반응물 중 O₂는 삼중항 바닥 상태를 가지기 때문이고 생성물은 singlet 이어야 하므로,

	FO ₂ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₂ ⁻	IO ₂ ⁻	FO ₂ H	ClO ₂ H	BrO ₂ H	IO ₂ H
S_0/T_1 (Ms=-1,+1)	23	16	19	406	13	109	576	511
S_0/T_1 (Ms=0)	29	35	34	235	12	57	214	1938

표 5: Spin-orbit coupling values in cm⁻¹ by SOC-MRSF-TDDFT with B3LYP/MIXED.

삼중항에서 단중항으로의 시스템 간 교차(ISC)가 필요하다. 특히, singlet은 singlet XO₂H의 형성에 필요하다. ISC의 주된 기여는 싱글렛과 트리플렛 사이의 스핀-궤도 결합(Spin-Orbit Coupling SOC)이다. 이를 위해 최근 상대론적 MRSF-TDDFT가 개발되었으며 S₀과 T₁ 상태 사이의 SOC를 계산하기 위해 활용되었다.

XO₂ - 및 XO₂H 종 모두의 결과는 표 5에 제시되어 있다. triplet은 Ms=+1,0,-1의 세 가지 미세 상태를 가진다. Ms=+1 및 -1은 S₀과 동일한 SOC 값을 가진다. IO₂ - 를 제외하고 XO₂ - 의 SOC 값은 일반적으로 Ms 상태와 상관없이 작다. 그러나, 그 양성자화된 종, 특히 BrO₂H의 SOC 값은 현저하게 커져서 삼중 항에서 단일 항으로의 ISC의 높은 확률을 제공한다. 요오드 종의 경우, IO₂ - 및 IO₂H 둘 다 모두 큰 SOC 값을 준다. 따라서 ISC는 양성자화와 관계없이 발생할 수 있다. 불소 및 염소 종의 SOC 값은 일반적으로 작기 때문에 단일항

중의 형성을 감소시킨다. 따라서 그들의 명반응 채널이 작동하지 않을 수 있다. 요컨대, BrO₂H의 양성자화는 특히 모든 할로겐 중 중에서 가장 크게 ISC를 증가시켜 IO₂H분자에서

XO ₂ H complex	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
FO ₂ H	4.56 (0.001)	5.62 (0.038)	6.09 (0.209)	6.66 (0.004)
ClO ₂ H	3.11 (0.001)	3.39 (0.004)	4.28 (0.377)	4.81 (0.045)
BrO ₂ H	2.83 (0.001)	2.99 (0.004)	3.95 (0.400)	4.44 (0.046)

표 6: Vertical excitation energies (VEEs) and Oscillator Strength of XO₂H complexes in their singlet states. VEEs are given in eV, oscillator strength of the corresponding excitation is shown in parentheses. All calculations were performed by MRSF-TDDFT with B3LYP/MIXED.

ISC가 크게 증가 할 것으로 예상된다.

XO₂H의 삼중항 중은 약하게 결합된 X···O₂H·를 생성할 수 있지만, 단단히 결합된 단일항은 라디칼을 형성하기 위해 추가 에너지가 필요하다.

이의 가능성을 조사하기 위해 일중항 상태에서의 수직 여기 에너지(VEE)와 XO₂H의 흡수세기를 계산하여 표 6에 나타내었다. FO₂H, ClO₂H 및 BrO₂H들의 빛을 흡수하는 상태(bright

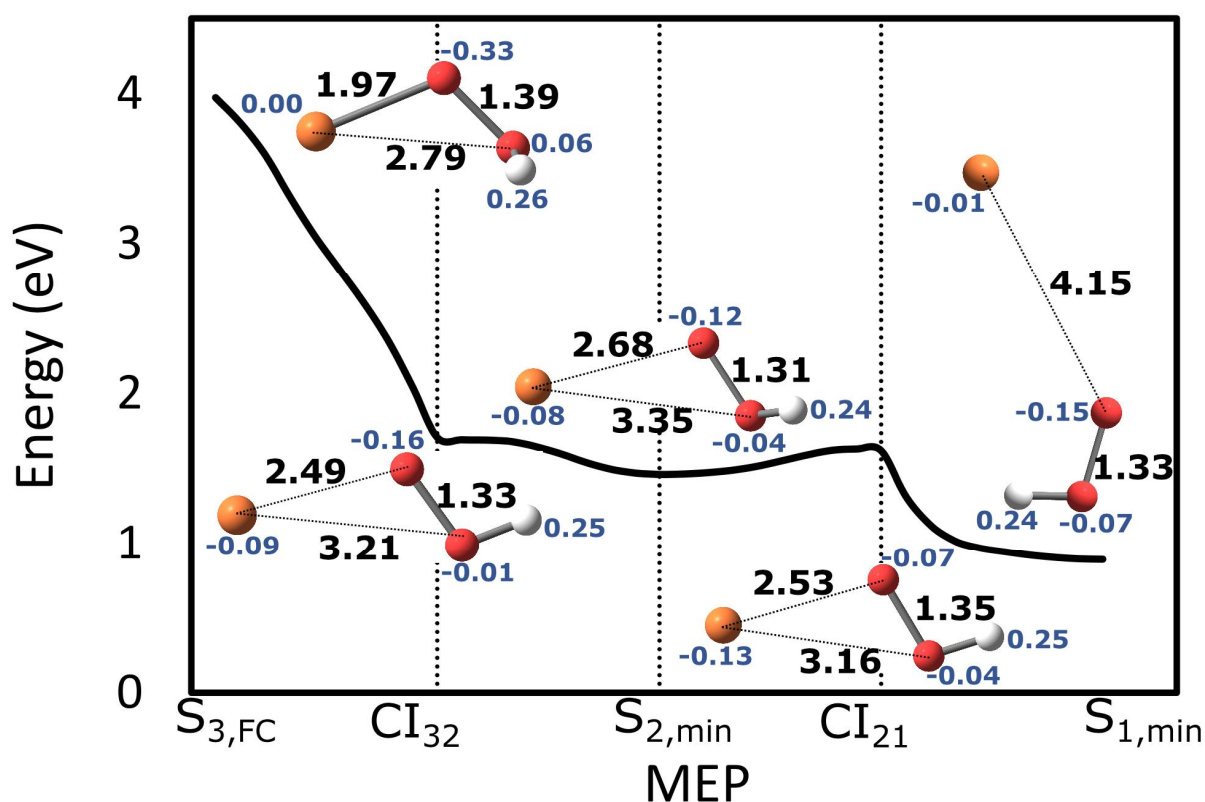


그림 8: Photo-dissociation of BrO₂H. Distances between atoms are shown in bold black font in Angstrom, and Mulliken charges in *e* are in bold blue. All calculations were performed by MRSF-TDDFT with B3LYP/MIXED.

state)에 대해 계산된 VEE 값은 각각 6.09 eV(204 nm), 4.28 eV(290 nm) 및 3.95 (314nm)이다. 각각. 후자의 두 파장은 UVB에 해당하며, 지구상에서 쉽게 접할 수 있는 파장이다. 광 해리 경로를 조사하기 위해 여기된 상태에서의 주요 지점들을 구했다. BrO₂H의 경우 초기 밝은 S₃ 상태에서 시작하는 여기 상태에서 원추형 교차점 (conical intersection)등 경로를 그림 8에 나타내었다.

그림 8와 같이 BrO₂H의 Franck-Condon - CI₃₂(원뿔 교차점, S₃와 S₂ 사이) - S_{min, 2} - CI₂₁ - S_{min, 1}으로 연결되는 경로는 에너지적으로 내리막이고 일반적으로 훨씬 더 긴 Br-O 결합을 형성하므로 해리 경로임이 분명하다. 일반적으로 X-O 결합 해리는 더 무거운 할로젠에서 더 쉽게 일어나는 것을 볼 수 있다.

요약하자면, XO₂H(X=F, Cl, Br) 종의 형성 및 해리는 양자 역학 방법으로 조사되었다. XO₂H는 과산화수소로도 알려진 히드رو퍼옥실 라디칼(O₂H·) 및 상응하는 X·라디칼의 전구체일 수 있다. 전자는 산화제인 OH와 밀접하게 결합되어 지구 대기에서 중요한 역할을 한다. 그리고 후자는 오존층 파괴와도 관련이 있을 수 있다. XO₂ - 및 XO₂H의 최적화된 단일항 구조에 따르면 양성자화는 강력한 X-O 결합을 유도할 뿐만 아니라 할로젠에서 산소로 상당한 전하이동을 유발한다. 형성 엔탈피에 대한 용매화의 상당한 영향이 보여지지만 단일항 BrO₂H의 형성은 특히 발열반응이다. 그것의 삼중항 대응물은 다소 흡열적이기 때문에 삼중항에서 단일항으로 교차하는 시스템간 교차는 더 안정적인 단일항 종을 형성할 것이다. 사실, BrO₂H의 SOC 값은 BrO₂ - 보다 상당히 커져 BrO₂H에서 삼중항에서 단일항 ISC의 높은 확률을 제공한다. 따라서 강한 SOC와 발열 단일체 BrO₂H의 결합 효과는 단일체 BrO₂H의 형성을 크게 향상시킨다. 또한 밝은 S₃ 상태에서 Br· · · · O₂H·로 여기된 단일항 BrO₂H의 광분해에서 발열 경로가 존재한다. (명반응 채널). 반면에 삼중항 BrO₂H의 동일한 양성자화는 PCM에 의한 라디칼 해리(EBrO₂ H - EBr· - EOOH·)에 대한 결합 에너지가 7.7 kcal/mol에 불과하기 때문에 다소 약한 복합체를 만든다. 따라서 느슨하게 결합된 삼중항 I· · · O₂H·처럼 삼중항 BrO₂H 종의 해당 열 해리도 발생할 수 있다. (암반응 채널). 따라서, FO₂H 및 ClO₂H와 달리 BrO₂H의 명반응 채널과 암반응 채널은 Br· 및 OOH·라디칼 형성 경로를 제공하게 되어 아마도 'bromine explosion'의 현상의 주 메커니즘으로 예상된다.

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

성과목표	세부목표		달성 주요내용	달성도(%)
극지방의 할로겐 화합물 반응에 대한 종합적인 메커니즘 규명	1-1	할로겐 화합물의 구조 예측	<ul style="list-style-type: none"> - 다양한 화합물들의 singlet/triplet 상태에서의 최적 구조 예측 - 특히 XO₂H (X=F,Cl,Br,I) 구조 예측 	<ul style="list-style-type: none"> - 분석결과 제시 - 학술회의 발표
	1-2	할로겐 화합물의 산화 생성엔탈피 예측	<ul style="list-style-type: none"> - singlet/triplet 상태에서의 최적 예측 구조를 활용 산화물 생성엔탈피 예측 - XO₂H (X=F,Cl,Br,I) 및 XO₂⁻ 생성엔탈피 비교 	<ul style="list-style-type: none"> - 분석결과 제시 - 학술회의 발표
	1-3	할로겐 화합물의 Spin-Orbit Coupling (SOC) 예측	<ul style="list-style-type: none"> - singlet/triplet 상태에서의 최적 예측 구조에서 SOC 값을 예측 - SOC 값을 활용하여 명/암반응의 상호작용 예측 	<ul style="list-style-type: none"> - 분석결과 제시 - 학술회의 발표

극지연구소

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

가. 학술적 파급효과

- 원자수준에서의 할로젠 광화학반응 이해
- 할로젠 화합물들의 북극 대류권으로의 화학적 수직전파에 대한 이해
- 대기중 O₂H 라디칼 생성 메커니즘을 최초로 확립하고 OH 라디칼 생성 메커니즘 역시 기술
- 국제 학술지 게재를 통한 학문적 위상 정립

나. 경제적 파급효과

- 극지방 일어나는 광화학반응들을 체계화함으로써 대기, 환경 등의 연구개발에 토대 구축
- 극지방 화학반응들의 특성을 활용하여 신물질 개발에 응용
- 극지방 혹은 성간에서 일어나는 화학반응들의 세밀한 이해를 바탕으로 기후변화, 지구전체적 물질의 순환 및 변화 등에 대한 정보를 제공하여 다양한 변화에 대해 능동적으로 대처

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보



제 7 장 참고문헌

- (1) Heard, D. E.; Pilling, M. J. Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chemical Reviews* 2003, 103, 5163–5198.
- (2) Altarawneh, M. K.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.; Mackie, J. C. Rate constants for reactions of ethylbenzene with hydroperoxyl radical. *Combustion and flame* 2013, 160, 9–16.
- (3) Altarawneh, M.; Al-Muhtaseb, A. H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.; Mackie, J. C. Rate constants for hydrogen abstraction reactions by the hydroperoxyl radical from methanol, ethenol, acetaldehyde, toluene, and phenol. *Journal of computational chemistry* 2011, 32, 1725–1733.
- (4) Kozmér, Z.; Arany, E.; Alapi, T.; Takács, E.; Wojnárovits, L.; Dombi, A. Determination of the rate constant of hydroperoxyl radical reaction with phenol. *Radiation Physics and Chemistry* 2014, 102, 135–138.
- (5) Zhao, S.; Ma, H.; Wang, M.; Cao, C.; Yao, S. Study on the role of hydroperoxyl radical in degradation of p-nitrophenol attacked by hydroxyl radical using photolytical technique. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2013, 259, 17–24.
- (6) Dimic', D. S.; Milenkovic', D. A.; Avdovic', E. H.; Nakarada, Đ. J.; Markovic', J. M. D.; Markovic', Z. S. Advanced oxidation processes of coumarins by hydroperoxyl radical: an experimental and theoretical study, and ecotoxicology assessment. *Chemical Engineering Journal* 2021, 130331.
- (7) Sharifi, M. S.; Douroudgari, H.; Vahedpour, M. Chemical insights into the atmospheric oxidation of thiophene by hydroperoxyl radical. *Scientific Reports* 2021, 11, 1–20.
- (8) Luc, R.; Vergely, C. Forgotten radicals in biology. *International journal of biomedical science: IJBS* 2008, 4, 255. 15
- (9) Kim, K.; Yabushita, A.; Okumura, M.; Saiz-Lopez, A.; Cuevas, C. A.; Blaszczyk-Boxe, C. S.; Min, D. W.; Yoon, H.-I.; Choi, W. Production of molecular iodine and tri-iodide in the frozen solution of iodide: implication for polar atmosphere. *Environmental science & technology* 2016, 50, 1280–1287.
- (10) Levanon, H.; Navon, G. Spectrum and stability of oxygen iodide charge-transfer complex. *The Journal of Physical Chemistry* 1969, 73, 1861–1868.
- (11) Baek, Y. S.; Kim, K.; Saiz-Lopez, A.; Min, D. W.; Kim, B.; Choi, W.; Choi, C. H. Entangled iodine and hydrogen peroxide formation in ice. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020, 22, 16532–16535.
- (12) Wennberg, P. Bromine explosion. *Nature* 1999, 397, 299–301.
- (13) Simpson, W. R.; Von Glasow, R.; Riedel, K.; Anderson, P.; Ariya, P.; Bottenheim, J.; Burrows, J.; Carpenter, L.; Frieß, U.; Goodsite, M. E. et al. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2007,

7, 4375–4418.

- (14) Wang, S.; Pratt, K. A. Molecular halogens above the Arctic snowpack: Emissions, diurnal variations, and recycling mechanisms. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2017, *122*, 11–991.
- (15) Wang, S.; McNamara, S. M.; Moore, C. W.; Obrist, D.; Steffen, A.; Shepson, P. B.; Staebler, R. M.; Raso, A. R.; Pratt, K. A. Direct detection of atmospheric atomic bromine leading to mercury and ozone depletion. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2019, *116*, 14479–14484.
- (16) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. B* 1988, *37*, 785–789.
- (17) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin–dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics* 1980, *58*, 1200–1211.
- (18) Becke, A. D. Becke’s three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J. Chem. Phys* 1993, *98*, 5648–5652.
- (19) Chabalowski, P. S. F. D. C.; Frisch, M. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem* 1994, *98*, 11623–11627.
- (20) Lee, S.; Filatov, M.; Lee, S.; Choi, C. H. Eliminating spin–contamination of spin–flip time dependent density functional theory within linear response formalism by the use of zeroth–order mixed–reference (MR) reduced density matrix. *The Journal of chemical physics* 2018, *149*, 104101.
- (21) Lee, S.; Kim, E. E.; Nakata, H.; Lee, S.; Choi, C. H. Efficient implementations of analytic energy gradient for mixed–reference spin–flip time–dependent density functional theory (MRSF–TDDFT). *J. Chem. Phys.* 2019, *150*, 184111.
- (22) Lee, S.; Park, W.; Nakata, H.; Filatov, M.; Choi, C. H. Recent advances in ensemble density functional theory and linear response theory for strong correlation. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 2022, *43*, 17–34.
- (23) Cundari, T. R.; Stevens, W. J. Effective core potential methods for the lanthanides. *The Journal of chemical physics* 1993, *98*, 5555–5565.
- (24) Peterson, K. A.; Yousaf, K. E. Molecular core–valence correlation effects involving the post–d elements Ga–Rn: Benchmarks and new pseudopotential–based correlation consistent basis sets. *The Journal of chemical physics* 2010, *133*, 174116.
- (25) Lee, S.; Shostak, S.; Filatov, M.; Choi, C. H. Conical Intersections in Organic Molecules: 17 Benchmarking Mixed–Reference Spin–Flip Time–Dependent DFT (MRSF–TD–DFT) vs Spin–Flip TD–DFT. *The Journal of Physical Chemistry A* 2019, *123*, 6455–6462.
- (26) Lee, S.; Kim, E.; Lee, S.; Choi, C. H. Fast Overlap Evaluations for Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulations: Applications to SF–TDDFT and TDDFT. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, *15*, 882.

- (27) Horbatenko, Y.; Lee, S.; Filatov, M.; Choi, C. H. Performance Analysis and Optimization of Mixed-Reference Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory (MRSF-TDDFT) for Vertical Excitation Energies and Singlet-Triplet Energy Gaps. *J. Phys. Chem. A* 2019, *123*, 7991.
- (28) Lee, S.; Horbatenko, Y.; Filatov, M.; Choi, C. H. Fast and Accurate Computation of Nonadiabatic Coupling Matrix Elements Using the Truncated Leibniz Formula and Mixed-Reference Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2021, *12*, 4722-4728.
- (29) Baek, Y. S.; Lee, S.; Filatov, M.; Choi, C. H. Optimization of Three State Conical Intersections by Adaptive Penalty Function Algorithm in Connection with the Mixed-Reference Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory Method (MRSF-TDDFT). *The Journal of Physical Chemistry A* 2021, *125*, 1994-2006.
- (30) Pomogaev, V.; Lee, S.; Shaik, S.; Filatov, M.; Choi, C. H. Exploring Dyson's Orbitals and Their Electron Binding Energies for Conceptualizing Excited States from Response Methodology. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2021, *12*, 9963-9972.

