

극저온 얼음 내 양성자 거동 연구

Investigation of proton behavior in cryogenic ice



한국해양과학기술원  
부설 극지연구소

# 제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “극저온 얼음 내 양성자 거동 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



2023. 4. 30.

연구책임자 : 이 두 형

보고서 초록

과제관리번호	PE22330	해당단계 연구기간	2022.3.1.-2023.2.28.	단계 구분	
<b>연구사업명</b>	중 사업명	연구·정책지원사업(2020년 이후)			
	세부사업명	신진연구원 지원과제			
연구과제명	중 과제명				
	세부(단위)과제명	극저온 얼음 내 양성자 거동 연구			
연구책임자	이두형	해당단계 참여연구원수	총 : 1 명 내부 : 1 명 외부 : 0 명	해당단계 연구비	정부: 30,000 천원 기업: 0 천원 계: 30,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 부설 극저온 연구소 (저온신소재연구단)		참여기업명		
국제공동연구					
위탁연구					
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	43
<p>1. 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음 형성을 위한 압력, 시간 및 온도 조건 탐색</li> <li>- 얼음 박막 내 양성자 삼입을 위한 염화수소 도입 조건 결정</li> </ul> <p>2. 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음 표면 이온 검출을 위한 실험 기기 준비 및 실험 방법 설정</li> <li>- 얼음 박막의 온도 증가 시 박막 내 양성자 이동 온도 측정</li> <li>- 일정 온도에서 얼음 표면의 시간-양성자 밀도 측정</li> </ul> <p>3. 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 비결정성 얼음의 결정화 정도 측정 방법 확립</li> <li>- 양성자 밀도에 의한 얼음 결정화 속도 영향 측정</li> <li>- 얼음 내 양성자 이동 속도와 비결정성 얼음의 결정화 속도 비교</li> </ul>					
색인어 (각 5개 이상)	한글	얼음, 양성자, 염화수소, 비결정성, 이동, 결정화			
	영어	ice, proton, hydrogen chloride, amorphous, migration, crystallization			

# 요 약 문

## I. 제 목

극저온 얼음 내 양성자 거동 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

얼음은 지구 환경의 많은 부분을 차지하지만, 얼음에서 일어나는 화학 반응, 특히 원자나 분자 수준에서 일어나는 화학 반응 메커니즘은 잘 연구되지 않았다. 그중에서도 양성자의 거동을 파악하는 것은 얼음에서 일어나는 화학 현상을 이해하기 위해 필수적이지만, 최근에서야 기술적 발전으로 인해 직접 연구가 가능해졌다. 본 연구는 극저온 얼음 내에서 양성자의 이동 온도 및 속도를 측정하고, 비결정성 얼음 내 양성자 이동과 얼음 결정화 사이의 관계를 밝히는 것을 목표로 하여 수행되었다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축
2. 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정
3. 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교

## IV. 연구개발결과

1. 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축: 얼음 박막 형성을 위한 실험 장비를 구축한 후 형성 온도 및 압력 등의 조건을 탐색하고, 얼음 박막 내 양성자 삽입을 위한 실험 조건을 결정하였다.
2. 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정: 얼음 표면에 존재하는 양성자를 검출하는 시스템을 조정하였으며, 이를 이용하여 양성자가 얼음 박막 표면으로 약 160 K 이후에 이동함을 확인하였다. 일정한 온도에서 시간에 따른 양성자의 표면 이동을 측정하여 양성자의 얼음 내 확산 계수를 결정하였다. 147 K에서 양성자의 얼음 박막 내 확산 계수는  $2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  로 결정되었다.
3. 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교: 양성자에 의한 비결정성 얼음의 결정화 속도를 측정하였고, 이후 얼음 내 양성자 이동 속도와 결정화 속도를 비교하여, 147 K에서 비결정성 얼음은 양성자의 양에 따라 다르나 수십 분 이내에 결정화되며, 양성자의 표면 이동은 그보다 늦게 발생함을 확인하였다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구사업을 통해 얻은 결과는 정리 후 학술지 등을 통해 발표할 예정이다. 또한 연구를 양성자에 의한 얼음 내 화학 반응 연구 등으로 확장할 계획이다. 본 연구 결과는 얼음화학이 지구 자연현상에 주는 영향을 이해하는 데 도움이 되는 등의 방법으로 자연과학 전반으로 확장할 수 있을 것이다. 초고진공 극저온 체임버 시스템 구축 및 유지보수를 통해 국내

진공 기술 및 표면과학 관련 기술의 발전에 이바지할 것으로 기대된다. 극저온에서도 확산 및 반응을 유발하는 양성자의 특성은 낮은 온도에서도 일어나는 화학 반응을 이용한 기술개발에도 응용될 수 있을 것이다.



# S U M M A R Y

## (영 문 요 약 문)

### I. Title

Investigation of proton behavior in cryogenic ice

### II. Purpose and Necessity of R&D

Ice covers 10% of the Earth and accounts for 70% of fresh water, but the mechanism of ice chemistry, especially at the atomic or molecular level, has not been well studied. The behavior of protons is of great importance for understanding the ice chemistry. Recently, technological advances made the direct proton detection possible. This research project aims on the measurement of proton migration temperature and speed and the investigation of the relationship between the proton migration and crystallization of amorphous solid water.

### III. Contents and Extent of R&D

1. Construction of thin ice film and proton injection system
2. Measurement of the proton transport rate in cryogenic ice
3. Comparison of proton transfer rate and the crystallization rate of amorphous ice

### IV. R&D Results

1. Establishment of ice thin film and proton injection system in ice: Experimental instruments for forming ice thin film were established, conditions such as formation temperature and pressure were explored, and experimental conditions for proton implantation into ice thin film were determined.
2. Measurement of proton migration rate in cryogenic ice: The instruments were tuned to detect protons on the ice surface, the temperature at which protons migrated to the surface of the ice thin film was checked. The diffusion coefficient of protons in ice films was determined as  $\sim 2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  at 147 K.
3. Comparison of proton migration rate and ice crystallization rate: The crystallization rate of amorphous ice induced by protons was measured. Then the proton transport rate and crystallization rate in ice were compared to confirm that proton migration occurred after crystallization.

## V. Application Plans of R&D Results

The results obtained through this research project will be published through academic journals or presentations. In addition, the research field will be expanded to the study of chemical reactions in ice by protons. The reaction studies will be expanded to overall natural sciences, such as contribution to understand the effects on earth's natural phenomena. Also, it will accelerate the development of domestic vacuum technology and surface science. New technologies using low-temperature reactions and the development of new materials may be possible.



# C O N T E N T S

## (영 문 목 차)

Chapter 1. Introduction .....	9
Section 1. Background and Necessity of R&D .....	9
Section 2. Goals and Contents of R&D .....	11
Chapter 2. Current R&D Status in Korea and Other Nations .....	12
Section 1. Current R&D Status in Korea .....	12
Section 2. Current R&D Status in Other Nations .....	13
Chapter 3. R&D Implementation Contents and Results .....	18
Section 1. Construction of the Ice Film and Proton Injection System .....	18
Section 2. Measurement of Proton Mobility in Cryogenic Ice .....	20
Section 3. Comparison of Proton Mobility and ASW Crystallization Rate .....	22
Chapter 4. Degree of R&D Goal Achievement and Degree of Contribution to Outside Research Institute .....	34
Section 1. Degree of R&D Goal Achievement .....	34
Section 2. Degree of Contribution to Outside Research Institute .....	34
Chapter 5. Application Plans of R&D Results .....	35
Chapter 6. Overseas Science and Technology Information Collected in the R&D Process .....	37
Chapter 7. References .....	41



# 목 차

제 1 장. 서론 .....	9
제 1 절. 연구개발의 배경 및 필요성 .....	9
제 2 절. 연구개발의 목표 및 내용 .....	11
제 2 장. 국내외 기술개발 현황 .....	12
제 1 절. 국내 연구개발 현황 .....	12
제 2 절. 국외 연구개발 현황 .....	13
제 3 장. 연구개발수행 내용 및 결과 .....	18
제 1 절. 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축 .....	18
제 2 절. 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정 .....	20
제 3 절. 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교 .....	22
제 4 장. 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 .....	34
제 1 절. 연구개발목표 달성도 .....	34
제 2 절. 대외 기여도 .....	34
제 5 장. 연구개발결과의 활용계획 .....	35
제 6 장. 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....	37
제 7 장. 참고문헌 .....	41

# 제 1 장

## 서 론

### 제 1 절. 연구개발의 배경 및 필요성

물이 얼어서 만들어지는 얼음은 지구의 약 10%를 덮고 있으며, 담수 중에서는 약 70%를 차지하고 있다. 그러나 물과 수용액에 관한 연구는 많이 이루어졌지만, 얼음 화학 반응, 그중에서도 원자나 분자 수준에서 일어나는 반응 메커니즘은 잘 연구되지 않았다. 얼음은 수소 원자 2개와 산소 원자 1개로 이루어진 물 분자로 구성되며, 그중에서도 수소는 가장 가벼운 원자이며 주로 산소에 전자를 빼앗겨 양이온이 되는데 이를 양성자(proton)라고 한다. 낮은 온도로 인해 얼음에서는 물질의 이동이나 반응이 제한되지만, 수소는 낮은 질량으로 인해 양자역학적 거동을 하며 빠른 이동 속도를 보인다. 이에 따라 다양한 반응이 양성자의 이동을 매개로 일어난다. 그러므로 양성자의 거동 연구는 얼음 화학 반응을 이해하는 데 필수적이라고 할 수 있다.

양성자는 크기와 전하량이 작고 이동 속도가 빠른 특성으로 인해 직접 관측하기 어려운 경우가 많다. 따라서 이전에는 양성자의 거동 특성을 연구하기 위해서는 전기 전도도나 화학 반응 등을 이용하여 간접적으로 양성자의 동역학적 특성을 연구하였다. 최근 소형 극저온 냉각 및 가열 장치, 고감도의 질량분석기와 분광기 등이 개발되어 양성자를 직접 검출, 연구하는 것이 가능해졌다. 이러한 기술적 발전은 양성자의 거동 특성을 더욱 정확하게 이해하고, 얼음의 화학 반응 메커니즘을 연구하는 데 매우 중요한 역할을 할 것이다.

극지연구소에서는 현재 “얼음의 미세구조 특성연구를 통한 저온 정화기술 및 환경/에너지 신소재 개발” 연구사업을 진행하고 있다. 이는 얼음 미세구조가 갖는 특성을 연구하여 저온 응용 기술을 개발하는 것을 목표로 하고 있어, 얼음에 존재하는 미세구조, 특히 얼음 결정과 결정 사이에 존재하는 결정립계(grain boundary) 내 화학 물질의 농축과 반응에 초점을 맞추고 있다. 반면 얼음 표면 및 얼음 결정 내부와 얼음을 구성하고 있는 양성자의 성질에 관한 연구는 거의 수행하고 있지 않다. 본 연구과제는 기존의 연구 범위를 보완하여 최종적으로 극지연구소 내에서 얼음의 결정립계뿐만 아니라 표면, 결정 등 얼음의 다양한 부분에 관한 연구를 수행하도록 하였다.

양성자의 얼음 내 거동 연구를 통해 얻은 결과는 얼음화학 반응 이해를 도울 수 있다. 또한 얼음에서 일어나는 화학 반응에 대한 정보는 극지방이나 대기권 얼음이 지구 환경에 미치는 영향을 연구하는 것에도 이바지할 것이다. 본 연구에서 사용되는 초고진공 극저온 환경은 우주 환경과 유사하여, 우주에 존재하는 성간 물질의 얼음 입자에서 일어나는 화학적 현상을 연구하는 방법으로 사용될 수도 있다. 이는 우주에서 발생하는 화학적 현상을 이해하고 우주 탐사에도 중요한 역할을 할 수 있을 것이다.

저온의 얼음 내에서 일어나는 화학 반응은 물에서 일어나는 반응과는 다른 특성을 가질 것으로 예상된다. 얼음 표면 및 내부에서의 제한된 이동성을 가지는 일반적인 물질과 얼음 내에서 빠르게 이동할 수 있는 양성자의 반응은 독특한 반응을 촉진할 수 있다. 이를 이용하여 액체 상태에서는 잘 일어나지 않는 새로운 화학 반응 발굴 및 신소재 합성 기술개발에 이바지할 수 있을 것이다.



## 제 2 절. 연구개발의 목표 및 내용

본 연구는 극저온 얼음 내에서 양성자의 이동 온도 및 속도를 측정하고, 비결정성 얼음 내 양성자 이동과 얼음 결정화 사이의 관계를 밝히는 것을 목표로 하였다. 양성자의 이동은 양자 터널링으로 일어나는 경우가 많아, 다른 화학적 현상에 비하여 활성화 에너지 장벽에 상대적으로 덜 의존적이고, 낮은 온도에서 발생할 수 있다. 얼음에서 일어나는 많은 산/염기 반응 또는 산화/환원 반응 등의 화학 반응이 양성자화 또는 탈양성자화로 인해 개시되는데, 이는 양성자의 이동이 어려운 환경에서는 이러한 반응들이 쉽게 일어나지 못함을 의미한다. 또한 규칙적이고 안정적인 구조를 갖는 결정성 얼음과 불규칙적이고, 불안정하며, 다양한 상태로 존재하는 비결정성 얼음은 다른 특성을 갖는데, 대표적으로 수소 결합의 정도와 결합 네트워크의 연결성이 있다. 이러한 특성들은 양성자의 이동 및 얼음에서 발생하는 화학 반응에도 영향을 주게 된다. 따라서 양성자의 얼음 내 이동을 연구하려면 얼음의 구조를 확인하여야 한다.

본 연구의 수행을 위해서는 연구에 필요한 장비를 구축, 설정하는 것이 필요하다. 양성자의 이동은 매우 빠르게 일어나므로, 양성자 거동 연구를 위해서는 펨토초~피코초 정도의 시간 분해능을 갖는 연구 방법이나 온도를 극저온으로 낮추어 양성자의 이동 속도를 늦추어야 한다. 본 연구과제에서는 두 번째 방법인 극저온에서 얼음 내 양성자를 연구하는 방법을 선택하여 장비를 구축하였다. 얼음 박막 내 양성자가 들어있는 얼음 샌드위치 박막을 형성한 후, 얼음 내에서 양성자가 확산하여 얼음 표면에 드러나는 현상을 표면분석 방법을 이용하여 측정하였다. 마지막으로 양성자가 있을 때 얼음 결정화 속도를 측정하여 얼음 내 양성자 이동 속도와 결정화 속도를 비교하여, 양성자의 이동이 비결정성 얼음에서 일어나는지 결정성 얼음에서 일어나는지를 확인하였다. 정리하면, 본 연구는 아래와 같은 내용으로 수행되었다.

1. 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축
  - 얼음 박막 형성을 위한 실험 장비 구축 및 형성 온도 및 압력 등의 조건 탐색
  - 얼음 박막 내 양성자 삽입을 위한 실험 조건 결정
2. 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정
  - 얼음 표면 양성자 검출을 위한 장비 조정
  - 온도 선형 증가 시 양성자 이동 온도 측정
  - 일정 온도에서 얼음 표면에서의 시간-분해 양성자 농도를 이용한 양성자의 얼음 내 확산 상수 결정
3. 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교
  - 얼음 결정화 정도 측정 방법 확립
  - 양성자 존재 하 얼음 결정화 속도 측정
  - 얼음 내 양성자 이동 속도와 결정화 속도 비교

## 제 2 장

### 국내외 기술개발 현황

#### 제 1 절. 국내 연구개발 현황

국내에는 얼음 내 양성자 특성을 연구하는 소수의 연구팀이 존재한다.

경북대학교 최철호 교수 공동 연구진은 이전의 국외 연구 그룹에서 주로 사용한 Car-Parrinello 분자동역학(CPMD) 계산보다 높은 정확도를 가지는 계산 방법인 양자역학/효과과편퍼텐셜-분자동역학 (quantum mechanical/effective fragment potential-molecular dynamics) 계산을 이용하여, 300 K의 물이나 160 K의 얼음에서 양성자는 양자 터널링에 의해 쉽게 이동할 수 있으나, 수산화 이온은 저온에서 양자 터널링 이동을 하지 않고, 분자 확산을 통하여 이동함을 제안하였다 (Uddin *et al.* 2014). 이는 이전 문헌의 계산과는 달리 QM/EFP를 이용한 계산에서 수산화 이온의 이동 장벽이 양성자의 장벽에 비해 매우 크기 때문임을 확인하였다 (그림 2-1).

서울대학교 강현 교수 연구진은 초고진공 표면분석 장비를 활용하여 얼음 박막을 형성하고, 얼음 내부에서 표면으로 양성자가 이동하는 현상을 연구하였다. 이를 통하여 얼음 내 양성자가 약 140 K 이상의 온도에서 수십 분자 이상의 장거리를 이동하여 표면에서 검출되는 것을 확인하였다 (Park *et al.* 2012). 또한, 양성자에 의해 비결정성 얼음의 결정화가 촉진되는 현상을 발견한 바 있다 (Lee *et al.* 2018, 그림 2-2).

## 제 2 절. 국외 연구개발 현황

국외에서는 다양한 실험 방법을 이용한 연구가 진행되어왔다.

미국 오클라호마 대학교의 Devlin 교수 연구실에서는 얼음 나노 입자를 형성하여 H<sub>2</sub>O 얼음 내 D<sub>2</sub>O의 거동을 적외선 분광법으로 연구하는 방법을 통하여 양성자의 거동을 연구해오고 있다. 얼음 내 양성자 이동 시에는 양성자 도약에 의한 이동과 물 분자의 회전에 의한 이동이 있으며, 온도에 따라 두 과정을 분리하여 관측하는 데 성공하였다 (Wooldridge *et al.* 1988). 이후 얼음과 양성자에 관한 다양한 연구를 진행하였으며, 그중 불순물의 존재 여부에 따라 얼음의 불순물 농도 및 양성자 이동 과정과 속도가 변화할 수 있음을 밝혔다 (Devlin *et al.* 2007). 이외에도 실험과 양자화학 계산을 결합하여 얼음 표면과 내부의 양성자 농도에 관한 연구를 수행하였다.

미국 퍼시픽 노스웨스트 국립 연구소(Pacific Northwest National Laboratory)의 Cowin 그룹에서는 켈빈 일함수 탐침(Kelvin workfunction probe) 등을 이용해 저온(<190 K) 얼음 내에서 얼음 박막 내 전압 변화를 측정하여 양성자가 움직이지 않는다고 주장하였다 (Cowin *et al.* 1999). 그러나 이 연구 결과는 이후 국내 연구진에 의해 얼음의 표면 이동 특성을 고려하지 않고 해석되었음이 반박되었다 (Lee *et al.* 2006). 즉, 표면에 양성자가 있는 얼음 박막에 수증기를 증착하면 조건에 따라 양성자가 계속 표면으로 이동한 것으로 이해할 수 있다.

이스라엘 텔아비브 대학교의 Huppert 교수 연구진은 초과 양성자를 가진 형광 물질에 대하여 시간-분해 형광 특성을 측정하는 방법으로 얼음 내 양성자 이동을 연구하였다 (Uritski *et al.* 2009) 235~270 K에서 양성자의 확산 속도는 물과 비교하면 약 10배 이상 빨랐으며, 그 이하의 온도에서는 ~30 kJ/mol의 높은 온도 의존성을 보였다. 또한, 이러한 특성을 준탄성 중성자 산란(quasi-elastic neutron scattering) 실험을 통하여 재확인하였다 (Presiado *et al.* 2011).

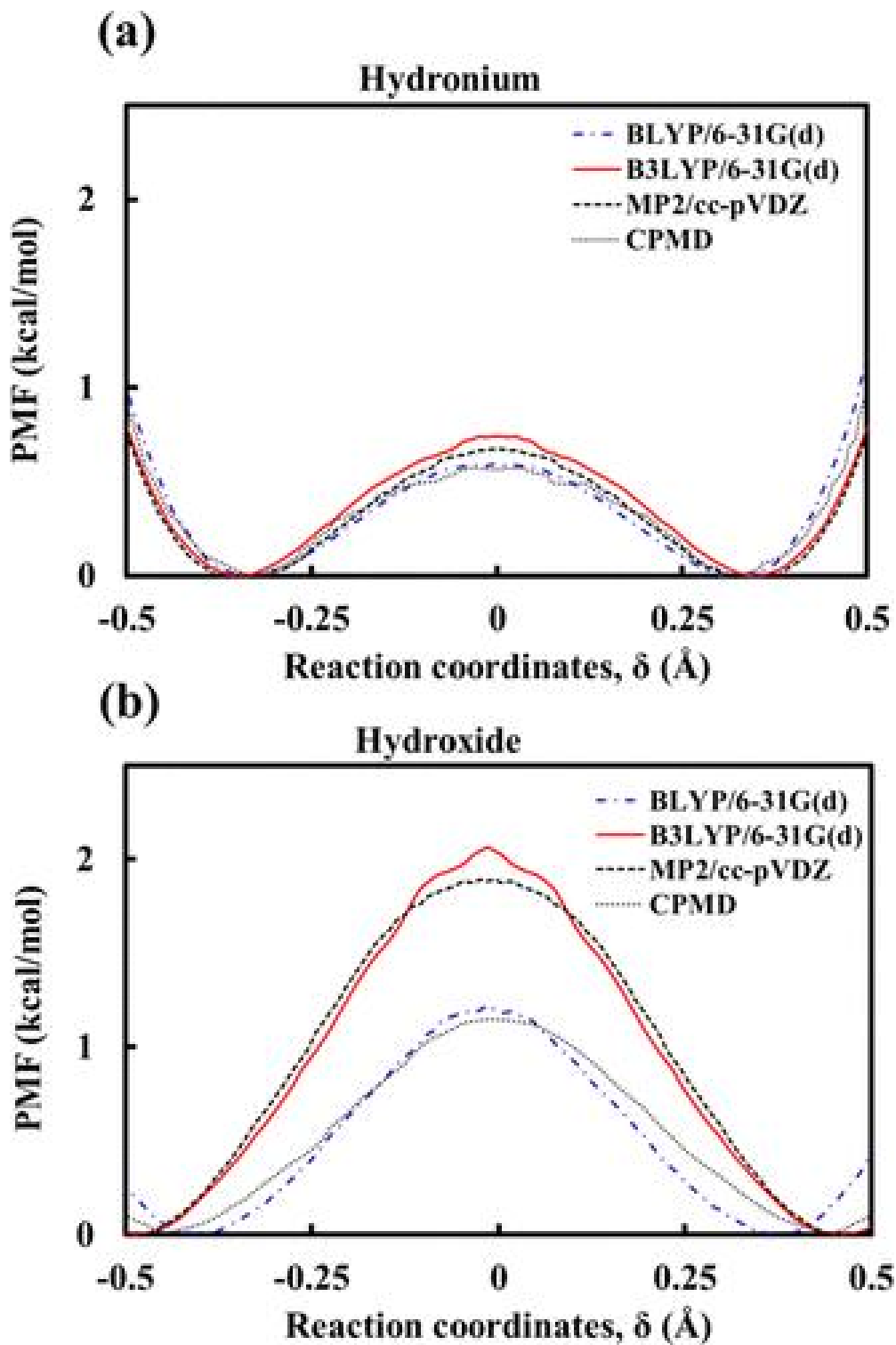


그림 2-1. (a) 하이드로늄 이온 및 (b) 수산화 이온의 이동에 대한 퍼텐셜 에너지 계산. BLYP, B3LYP, MP2는 QM/EFP-MD를 이용한 계산이며, CPMD는 타 연구결과를 인용 (Uddin *et al.* 2014).

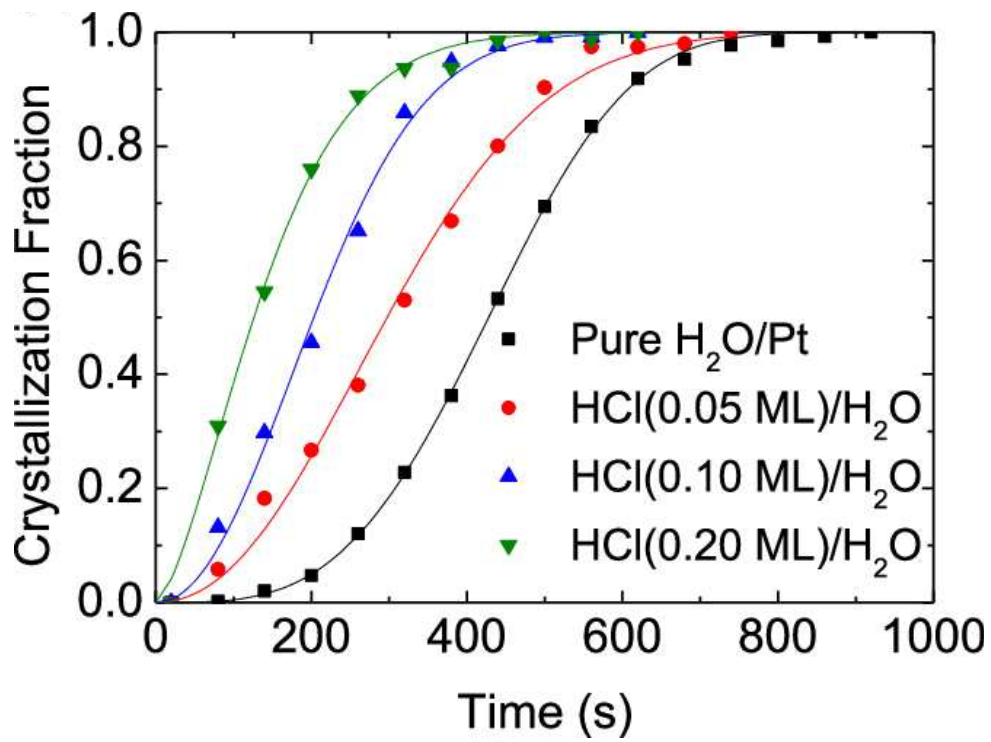


그림 2-2. 염화수소 양 증가에 따른 얼음 결정화 속도 변화 그래프. 실험은 143 K에서 진행되었음. (Lee *et al.* 2018)





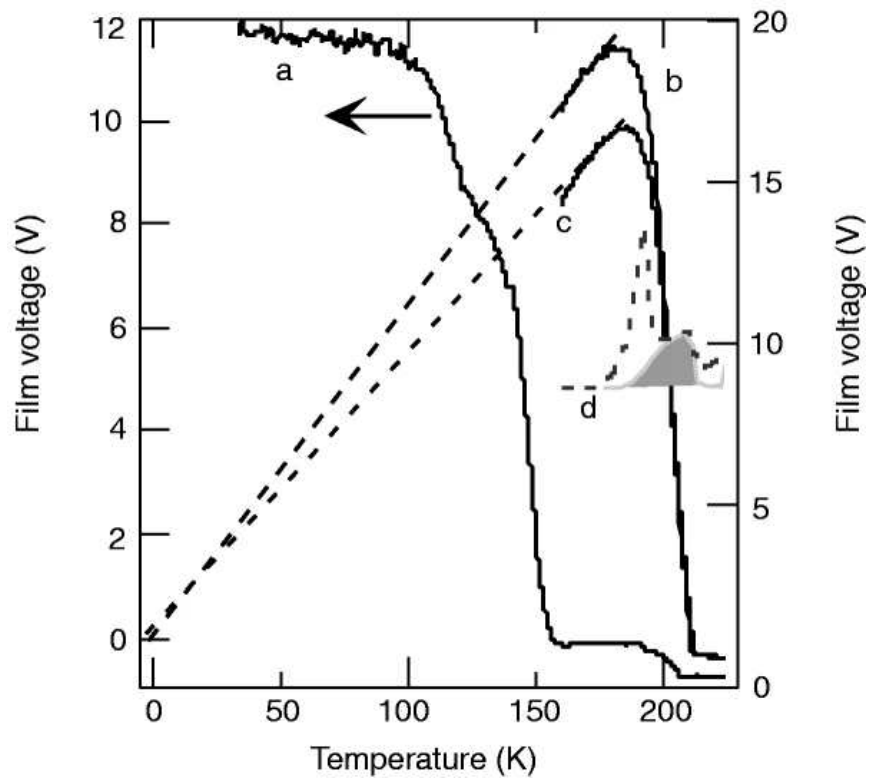
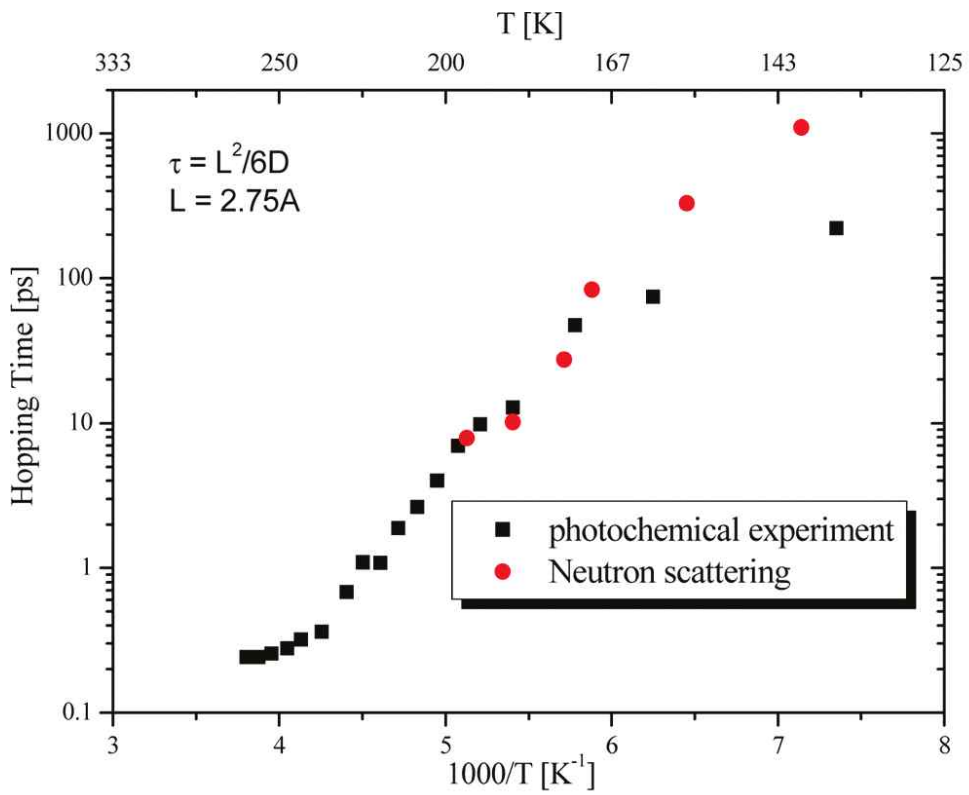


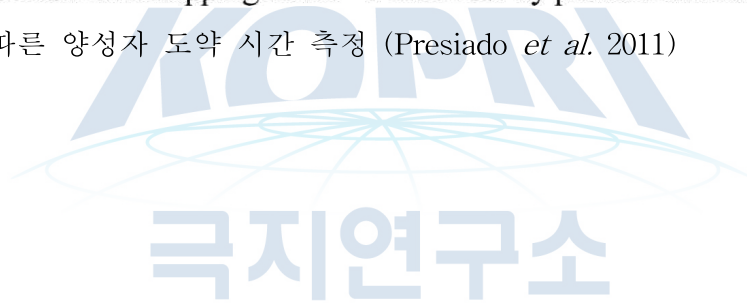
그림 2-3. 박막 전압 측정을 통해 양성자의 얼음 내에서의 비이동성을 보임 (Cowin *et al.* 1999)





Proton time hopping in ice - 1 mM HCl by photochemical methods

그림 2-4. 온도에 따른 양성자 도약 시간 측정 (Presiado *et al.* 2011)



## 제 3 장

### 연구개발수행 내용 및 결과

#### 제 1 절. 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축

##### 1. 얼음 박막 생성을 위한 실험 장비 구축

얼음을 비롯한 고체의 표면 및 박막을 연구할 때는 공기 중 물질이 흡착하거나, 검출기의 작동을 방해하는 것을 막기 위한 진공 상태가 필요하다. 일반적으로 표면 반응을 연구하는 수 시간 동안 오염을 방지하기 위해서는  $\sim 10^{-8}$  Pa ( $\sim 10^{-10}$  Torr) 정도의 압력이 필요하다. 이 정도의 압력 범위를 초고진공(ultrahigh vacuum, UHV)이라고 한다. 또한 초고진공에서 얼음 박막을 형성하려면 온도를 적어도 135 K (영하 138 °C) 정도까지는 냉각할 수 있어야 한다. 따라서 얼음 표면 및 박막을 연구하기 위해서는 극저온 초고진공 챔버가 필요하다.

얼음 박막 및 표면을 연구하기 위하여 우선 아래와 같은 극저온 초고진공 챔버 장치를 구축하였다 (그림 3-1). 이 장비는 2020년에 타 기관의 챔버를 이전해 온 것으로, 본 연구 수행에 맞게 염화수소 기체 공급 밸브 등을 부착하였다. 초고진공을 형성하기 위해 챔버는 가스 방출이 적은 스테인리스 스틸로 제작하였으며, 터보 분자 펌프(Turbomolecular pump, TMP; Leybold 361)를 사용하여 배기하였다. 터보 분자 펌프의 지원과 시료 기체 취급을 위한 저진공 펌프로는 로터리 베인 펌프를 사용하였다. 얼음 형성을 위한 시료로는 백금 단결정을 111 평면으로 가공한 지름 약 1 cm의 원판이 사용되었다. 시료의 가열과 냉각을 위해 2개의 탄탈럼 필라멘트를 통해 시료 홀더에 고정하였으며, 시료 홀더는 액체 질소 저장고에 연결하여 냉각하였다 (그림 3-2). 시료 온도는 N타입 열전쌍을 이용하여 측정하였다. 이 구성을 사용하여 시료 온도를 90~1250 K 사이에서 조절할 수 있었다. 또한 시료 표면은 아르곤 이온 총을 이용한 충격으로 불순물을 제거하고, 산소 환경 아래서 가열하여 유기물을 산화하여 청소한 후, 1250 K로 가열 후 냉각하였다.

챔버 내 기체 구성 측정과 시료 박막에서 탈착하는 물질을 분석하기 위해서는 사중극자 질량 분석기(quadrupole mass spectrometer, QMS; Extrel 5221)를 이용하였다. 이는 이온 화기-질량 필터-검출기로 구성되어 중성 기체 분자를 이온화하고, 질량 대 전하비로 분리하여 이온 신호를 증폭하여 측정하는 장치이다. 시료 표면의 분석에는 반응성 이온 산란법(reactive ion scattering, RIS)과 저에너지 스퍼터링법(low energy sputtering, LES)을 사용하였다 (그림 3-3). 이는 질량이 큰 세슘 이온을 표면에 가격하여 발생하는 클러스터 이온 및 표면 존재 이온을 질량분석기로 측정하는 방법이다. 세슘 이온은 세슘 이온 총(Cs<sup>+</sup> ion gun; Kimball Physics)을 이용하여 발사하였다. 이 때, 세슘 이온의 운동에너지는 표면 화학종이 이온화되거나 다른 화학 반응이 일어나지 않도록 35 eV로 설정하였다. 표면에서 탈착한 이온 종들은 이

온화기가 꺼진 상태의 질량분석기로 들어가 질량 분리 후 측정되었다.

얼음 박막은 아래 기질의 영향을 받아 성질이 변할 수 있으므로 충분한 두께를 가져야 한다. 백금(111) 표면에 쌓이는 얼음의 경우 약 50층(monolayer, ML) 이상의 두께일 때 거칠기 변이(roughening transition)가 일어나지 않으므로 (Hodgson *et al.* 2009), 그 이상의 두께를 가지는 얼음을 사용하여야 계면이 아닌 얼음 벌크의 특성을 연구할 수 있다. 또한 수증기를 증착하여 얼음을 형성하는 온도는 약 120 K를 기준으로, 낮은 온도에서는 비결정성인 amorphous solid water (ASW)가, 높은 온도에서는 결정성 얼음이 형성된다 (Petrenko *et al.* 1999). 또한 90 K 이하의 온도에서 수증기를 증착하면 다공성의 ASW가 형성되어 (Stevenson *et al.* 1999) 얼음 특성에 영향을 줄 수 있다. 이를 고려하여 ASW는 90 K에서, 결정성 얼음은 135 K에서 형성하였다.

백금(111) 단결정 표면에 수증기를 증착하여 형성되는 박막을 온도 프로그램 탈착 (temperature programmed desorption, TPD)을 이용하여 탈착 특성을 분석한 결과, 백금 표면에 직접 흡착된 일분자층(monolayer)과 그 위에 형성된 다분자층(multilayer)이 구분됨을 확인하였다 (그림 3-4). 이를 이용해 충분한 두께(> 50 ML)를 갖는 비결정성 얼음층을 형성하고 확인하였으며, 일분자층의 신호 봉우리를 적분한 면적을 기준으로 얼음의 두께를 결정하였다.

## 2. 얼음 박막 내 양성자 삼입을 위한 실험 조건 결정

얼음 내 양성자를 생성하기 위한 전구물질로 염화수소(hydrogen chloride; HCl) 기체를 이용하였다. 염화수소는 강산으로 90 K 이상의 얼음 표면에서 해리하며 (Buch *et al.* 2002), 상온에서 기체 상태이므로 취급이 쉽다. 또한 플루오린화 수소와 같은 다른 산 기체에 비하여 상대적으로 안전하다. 독성이 강한 기체이므로 취급에 유의하였으며, 염화수소 공급에 사용된 모든 부품 및 피팅류는 사전에 샘(leak) 여부를 철저히 확인하였다. 염화수소 기체의 체임버 내 잔류량을 최소화하기 위해 흡착은 밸브를 가는 튜브에 연결하여(tube dosing) 흡착하였다 (그림 3-2).

90 K 백금(111) 단결정 표면에 염화수소를 흡착한 후, 정확한 흡착량을 온도 프로그램 탈착법을 이용하여 분석하였다. 이때 흡착량의 결정을 위해 150~400 K 탈착 봉우리가 포화하였을 때의 봉우리 면적을 0.2 ML로 하여 기준으로 사용하였다 (Daschbach *et al.* 2005). 시간과 압력을 조절하여 염화수소의 노출 정도를 조절하였을 때, 그림 3-5와 같은 그래프를 얻을 수 있었으며, 염화수소 노출량이 약  $1 \times 10^{-8}$  Torr·s 이상일 때는 염화수소 흡착량이 더 이상 증가하지 않음을 확인하였다.

## 제 2 절. 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정

### 1. 얼음 내 양성자 이동 특성 조사

얼음 내 양성자 이동 측정을 위해 얼음 박막 위에 염화수소 기체를 흡착한 후 그 위에 수증기를 다시 흡착하여 만든 얼음/산/얼음/기질(백금(111)) 샌드위치 필름을 시료로 준비하였다. 이는 얼음 내 양성자는 표면과 물/백금 계면을 선호하는 성질이 있어 (Park *et al.* 2012, Kim *et al.* 2017), 시간이 지남에 따라 얼음 표면에 축적되고, 표면 양성자의 농도를 측정하면 얼음 내 양성자 이동의 동역학 연구에 필요한 정보를 얻을 수 있기 때문이다. 염화수소 아랫부분의 얼음 두께를 더 두껍게 한 것은, 확산을 통한 이동 시 금속 계면보다 표면에 축적되는 양성자의 양이 더 많아지도록 한 것이다. 얼음 표면에 존재하는 양성자의 양은 저에너지 스퍼터링법(그림 3-3b)을 이용하여 측정하였다. 이는 이온화 없이 물질의 가장 바깥쪽 표면 약 1 ML에 이미 존재하는 이온만을 검출할 수 있어, 표면 양성자를 정량하는데 적합한 측정 방법이다.

얼음 샌드위치 박막을 형성하기 전, 백금 시료 위에 비결정성 얼음만 있는 경우와 염화수소까지 흡착한 경우의 저에너지 스퍼터링 및 반응성 이온 산란으로 측정된 질량 스펙트럼을 그림 3-7에 표시하였다. 염화수소 흡착 전에는 세슘 이온과 클러스터 된 물 분자의 반응성 이온 ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{CsH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ,  $m/z$  133, 151, 169) 만이 측정되었다 (그림 3-7b, 흑색 그래프). 저에너지 스퍼터링(그림 3-7a, 흑색 그래프)에서  $m/z$  39 신호가 소량 관측되었는데, 이는 세슘 이온 총의 이온원에 존재하는 소량의 포타슘 불순물( $\text{K}^+$ )로 인한 것으로 추정된다. 염화수소 흡착 후에는 양성자가 수화되어 발생하는 하이드로늄 이온( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $m/z$  19) 및 물이 추가로 결합한 이온( $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $m/z$  37)이 확인되었다 (그림 3-7a, 적색 그래프). 따라서 비결정성 얼음 표면에 염화수소 흡착 후 해리하여 양성자가 발생하고, 물 분자에 양성자 첨가가 되었음을 저에너지 스퍼터링 실험을 통해 확인하였다.

샌드위치 박막 내에서 양성자의 이동 온도를 확인하기 위하여, 그림 3-6과 같은 시료 및 대조군으로 염화수소를 비결정성 얼음 표면에 흡착한 시료에 대해 저에너지 스퍼터링 실험을 수행하였다 (그림 3-8). 염화수소가 표면에 흡착한 시료(그림 3-8, 흑색 그래프)에서는 하이드로늄 이온이 낮은 온도에서부터 검출됨을 볼 수 있다. 반면 염화수소가 비결정성 얼음 내에 있는 시료의 실험 결과(그림 3-8, 적색 그래프)는 약 162 K 이상의 온도에서부터 하이드로늄 이온이 표면에서 검출되며, 173 K 정도에서 거의 검출됨이 확인되었다. 이는 양성자가 얼음 박막 내에서 확산하는 온도는 일반적인 양성자 도약 (~10 K), 물 분자의 회전(~120 K) 등보다 높으며, 비결정성 얼음의 결정화가 일어나는 온도(~160 K)와 유사하였다 (Lee *et al.* 2019, Lee *et al.* 2007, Lee *et al.* 2018).

## 2. 양성자의 열음 내에서의 확산 상수 결정

양성자의 열음 내 확산 상수를 측정하기 위하여, 그림 3-6과 같은 열음 샌드위치 박막 시료를 준비한 후, 일정 온도(147 K)에서 양성자의 표면으로의 이동으로 인해 생성되는 표면 하이드로늄 이온 신호 세기를 시간에 따라 측정하였다. 이때, 수증기 및 염화수소 기체는 모두 91 K에서 백금 표면에 증착하였고, 완성된 필름 시료는 낮은 온도에서의 확산을 최소화하기 위해 91 K에서 147 K로 빠르게(2K/s) 가열하였으며, 온도가 높을 때 확산은 더 빠르게 일어나므로 온도의 지나치기(overshooting)를 막기 위해 주의하였다. 측정 시에는 세슘 이온 총에 의한 오염 및 전압 형성을 최소화하기 위하여, 2분마다 20초씩 측정하였다. 1시간 이후에는 박막 표면의 오염과 물 분자의 탈착으로 인한 필름의 두께 감소로 인해 유의미한 결과 획득이 어려울 것으로 생각되어 1시간(3600초)까지만 측정하였다.

양성자 이동에 의한 표면 하이드로늄 이온 측정 결과는 그림 3-7에 표시하였다. 염화수소 덮임률이 0.1 ML과 0.15 ML에 대해 실험하였으며 각각 3-7(a)와 (b)에 도시하였다. 실험 결과 시간 증가에 따라 박막 표면으로 양성자가 이동하여 하이드로늄 이온의 농도가 증가하는 것으로 확인되었다. 결과를 해석하기 위하여, 픽의 제 1법칙(Fick's 1<sup>st</sup> law)를 이용하여, 시간에 따른 확산 경향을 모사하였다. 이때 1차원 확산을 모사하였으며, 필름 표면과 필름/백금 계면에서는 양성자가 안정화되어 간히프로 (Park *et al.* 2012, Kim *et al.* 2017), 양단에 도달한 양성자는 더 이상 확산하지 않음을 가정하였다. 결과는 그림 3-7의 적색 선으로 나타내었으며, 염화수소 덮임률이 각각 0.1 ML과 0.15 ML일 때,  $2.19 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ 와  $2.05 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 결정되었다.

극지연구소

### 제 3 절. 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교

비결정성 얼음 내 양성자는 확산하여 표면에 농축되기도 하지만, 결정화를 유도하는 성질이 있음이 문헌에서 확인되었다 (Lee *et al.* 2018). 따라서 양성자의 이동 속도와 얼음 결정화 속도를 비교하여야 측정된 양성자의 확산 속도가 비결정성 또는 결정성 얼음에서 확산한 결과인가를 결정할 수 있다.

비결정성 얼음의 결정화 정도를 측정하는 방법에는 전자 회절, 적외선 흡수 분광법, 이온 산란, 열 탈착 측정 등의 방법이 있다 (Jenniskens *et al.* 1996, Backus *et al.* 2004, Souda, 2005, Safarik *et al.* 2003, Yuan *et al.* 2017). 이 중 진공 챔버에 장착된 사중극자 질량분석기를 이용하여 측정할 수 있는 열 탈착 측정법을 이용하여 결정화 정도를 측정하였다. 결정성 얼음이 비결정성인 경우보다 에너지가 낮아서 탈착에 더 큰 활성화 에너지가 필요하므로 비결정성 얼음이 결정화하면 탈착 속도가 감소한다 (그림 3-4b). 양성자의 양에 따른 얼음 샌드위치 박막의 탈착 속도를 그림 3-10에 도시하였다. 실험 결과 약 160 K에서 일시적으로 탈착 속도의 증가가 감소하는 현상이 확인되었다. 염화수소의 덮임률이 0.1 ML일 때는 염화수소가 없는 경우보다 약간 낮은 온도에서, 염화수소의 덮임률이 0.15 ML일 때는 매우 낮은 온도에서 결정화가 일어났다.

동일한 온도에서 시간에 따른 물 탈착량의 감소를 측정하면 양성자에 의한 결정화 속도를 정확히 비교할 수 있다. 그림 3-11a에 도시된 박막의 물 등은 탈착 정도를 보면 염화수소가 증가할수록 물 탈착 속도가 빠르게 감소함을 볼 수 있다. 실험마다 질량분석기 민감도가 변할 수 있어, 시작 지점의 탈착 속도는 얼음 박막이 모두 비결정성 상태일 때, 측정 종료 직전의 탈착 속도는 모두 결정성일 때의 탈착 속도라고 가정하고, 결정화 정도를 선형적으로 계산하였다 (그림 3-11b). 결정화 정도가 0.5가 되는 시간( $t_{1/2}$ )은 염화수소가 0, 0.1 ML, 0.15 ML일 때 각각 약 14분, 11분, 0.5분이었다. 이를 통해 염화수소의 양이 증가함에 따라 비결정성 얼음의 결정화가 가속됨을 확인할 수 있다.

결정화 온도와 양성자의 이동 속도를 비교해 보면, 온도 증가(1 K/s) 실험에서는 염화수소가 0.15 ML일 때 결정화는 약 160 K에서 일어났으나 (그림 3-10), 양성자의 표면 출현은 약 162 K에서 시작되어 170 K에서 절반 정도 이동함을 볼 수 있다. 또한 등은 실험에서도 염화수소가 포함된 필름의 결정화는 25분 이내에 거의 완료되었지만 (그림 3-11), 양성자 이동은 60분이 지난 시점에서도 완료되지 않았다 (그림 3-9). 따라서 양성자가 존재하는 상황에서 비결정성 얼음의 결정화가 양성자의 이동보다 빠르게 일어난다. 또한 2절에서 측정된 양성자 확산 속도는 결정성 얼음 내에서의 확산 속도로 볼 수 있다.



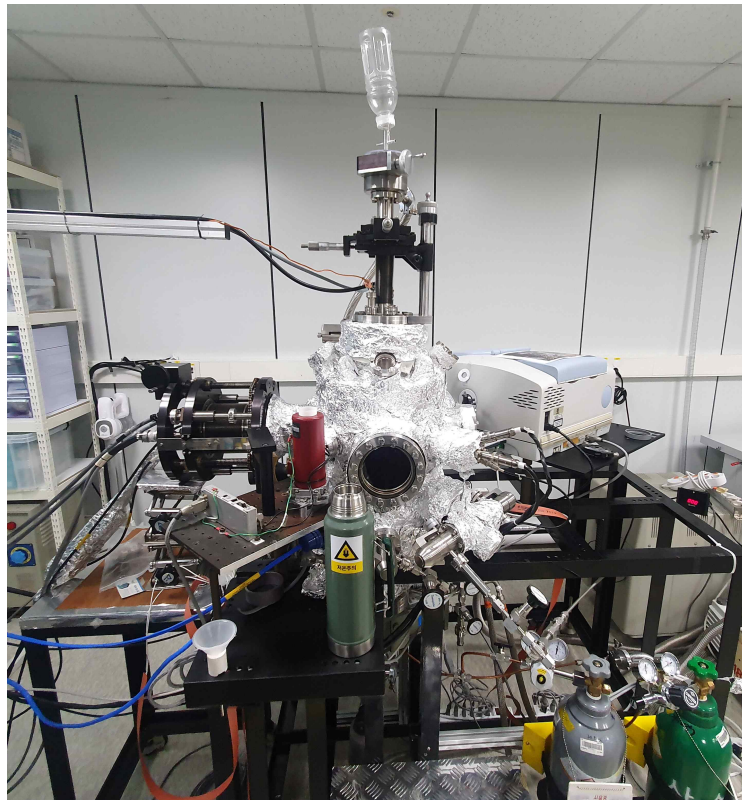
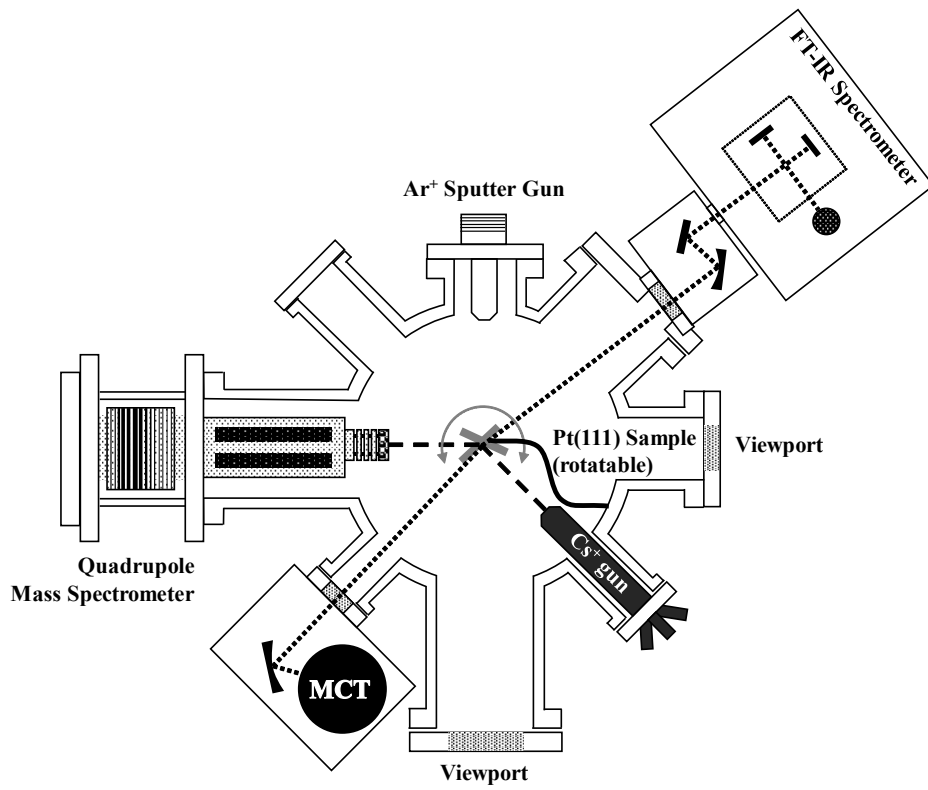


그림 3-1. (상) 실험을 위한 극저온 초고진공 챔버 구성. 펌프와 밸브는 표시되지 않았음.  
 (하) 실제 구축 사진



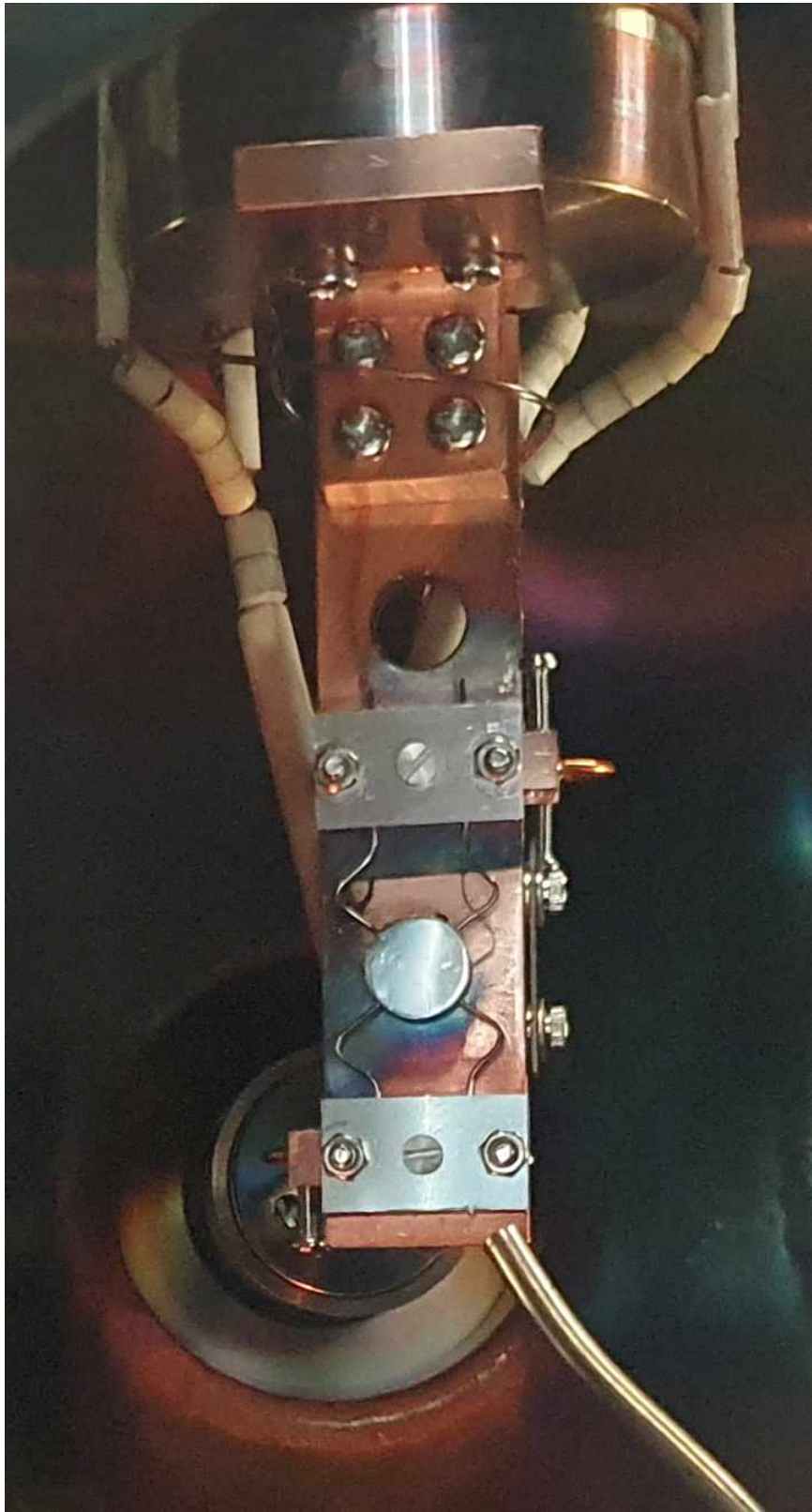
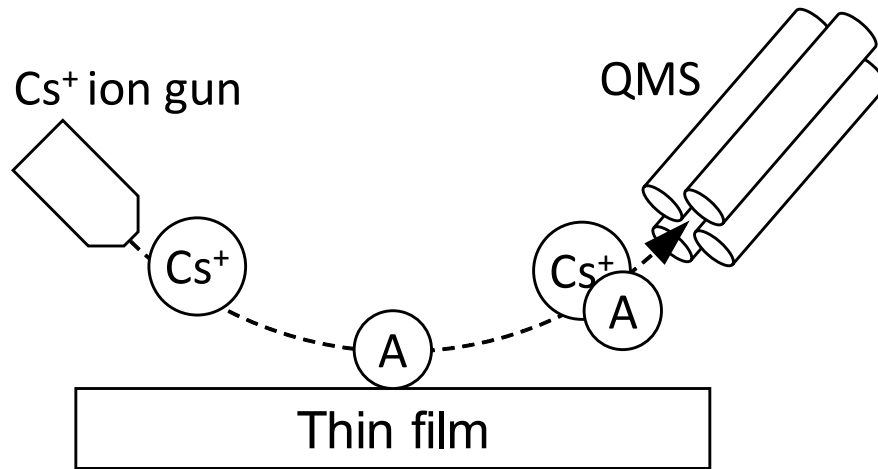


그림 3-2. 시료 홀더. 아래 보이는 스테인리스 튜브는 염화수소 기체 공급을 위한 튜브로, 홀더에 직접 연결되어 있지 않음.

(a)



(b)

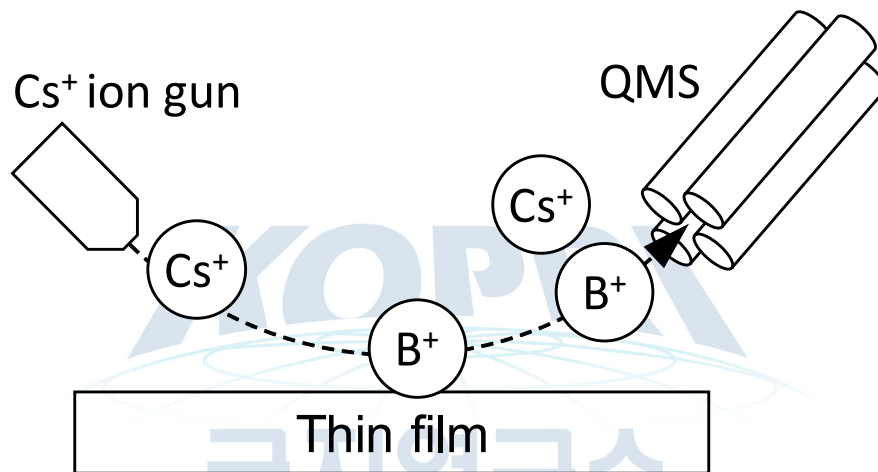


그림 3-3. (a) 반응성 이온 산란법, (b) 저에너지 스퍼터링법

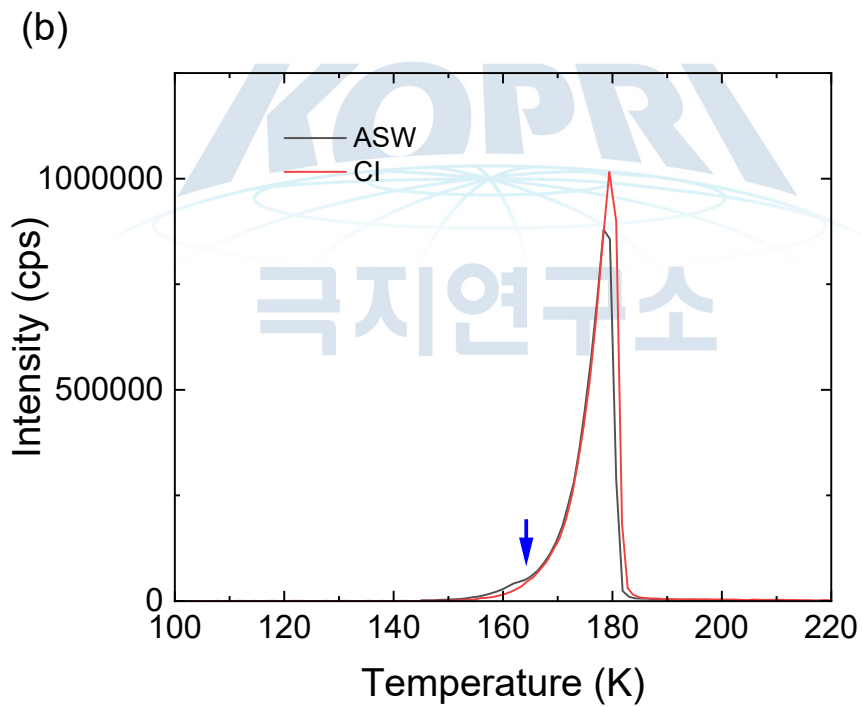
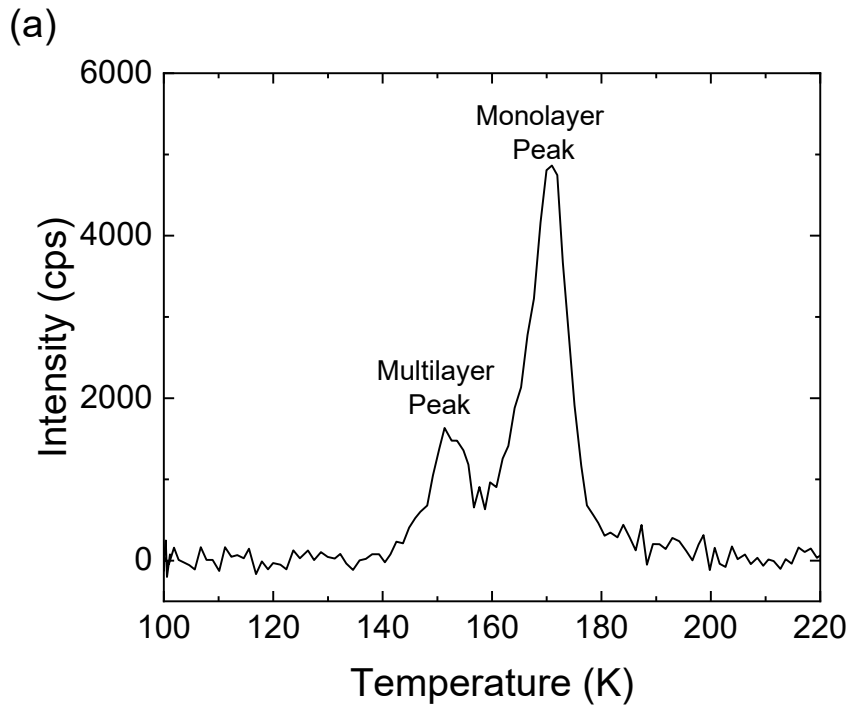


그림 3-4. (a) 얇은(~1.3 ML) 얼음의 온도 프로그램 탈착 결과. (b) 두꺼운(~120 ML) 비결정성(흑색) 및 결정성(적색) 얼음의 온도 프로그램 탈착 결과. 청색 화살표는 비결정성 얼음에서 결정성으로 상전이가 일어난 지점 표시. 온도 증가 속도는 모두 1 K/s.

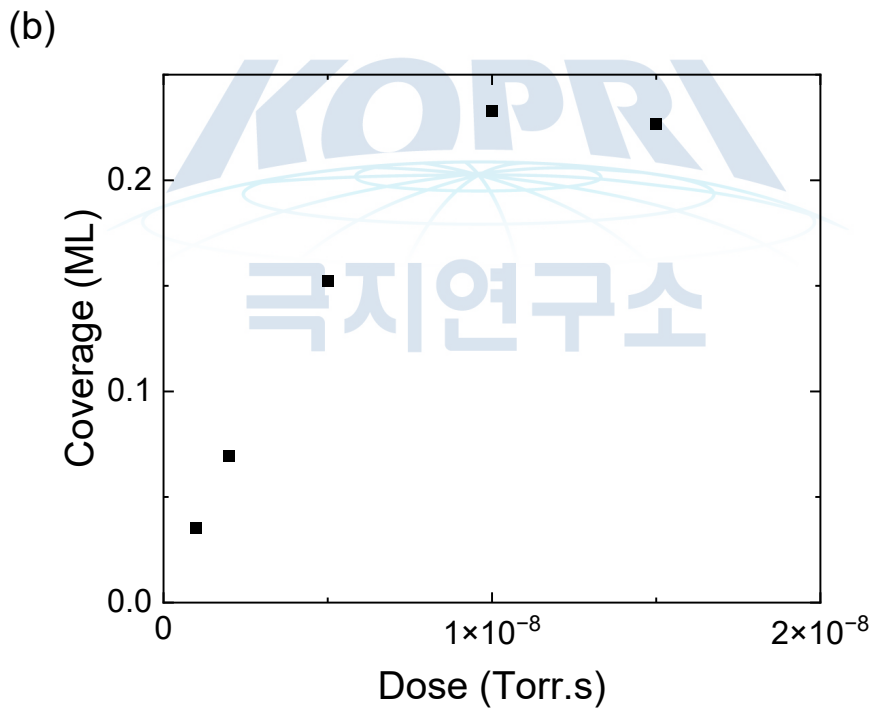
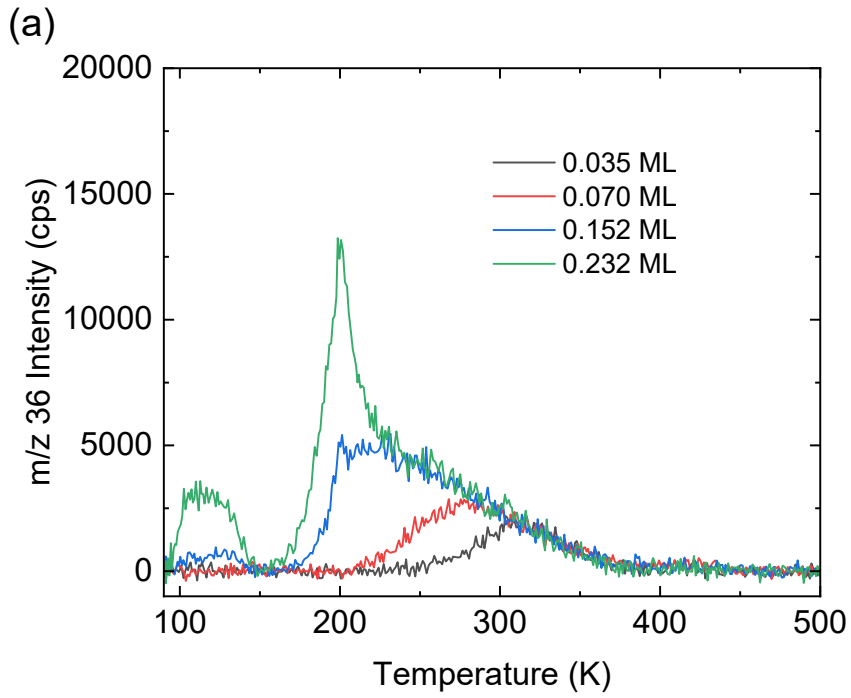


그림 3-5. (a) 백금(111) 표면에서 염화수소의 온도 프로그램 탈착 실험. 온도 증가 속도는 모두 1 K/s. (b) 염화수소 노출 정도-표면 덮임률 그래프.

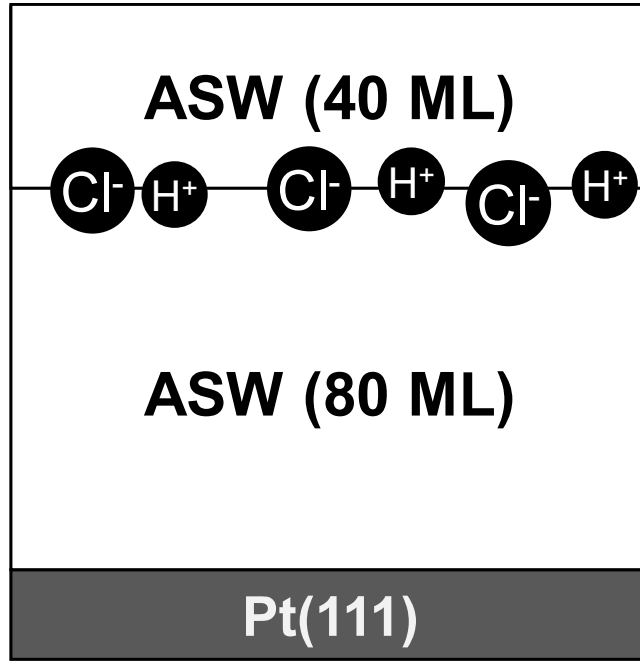


그림 3-6. 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정에 사용된 비결정성 얼음 샌드위치 박막 시료



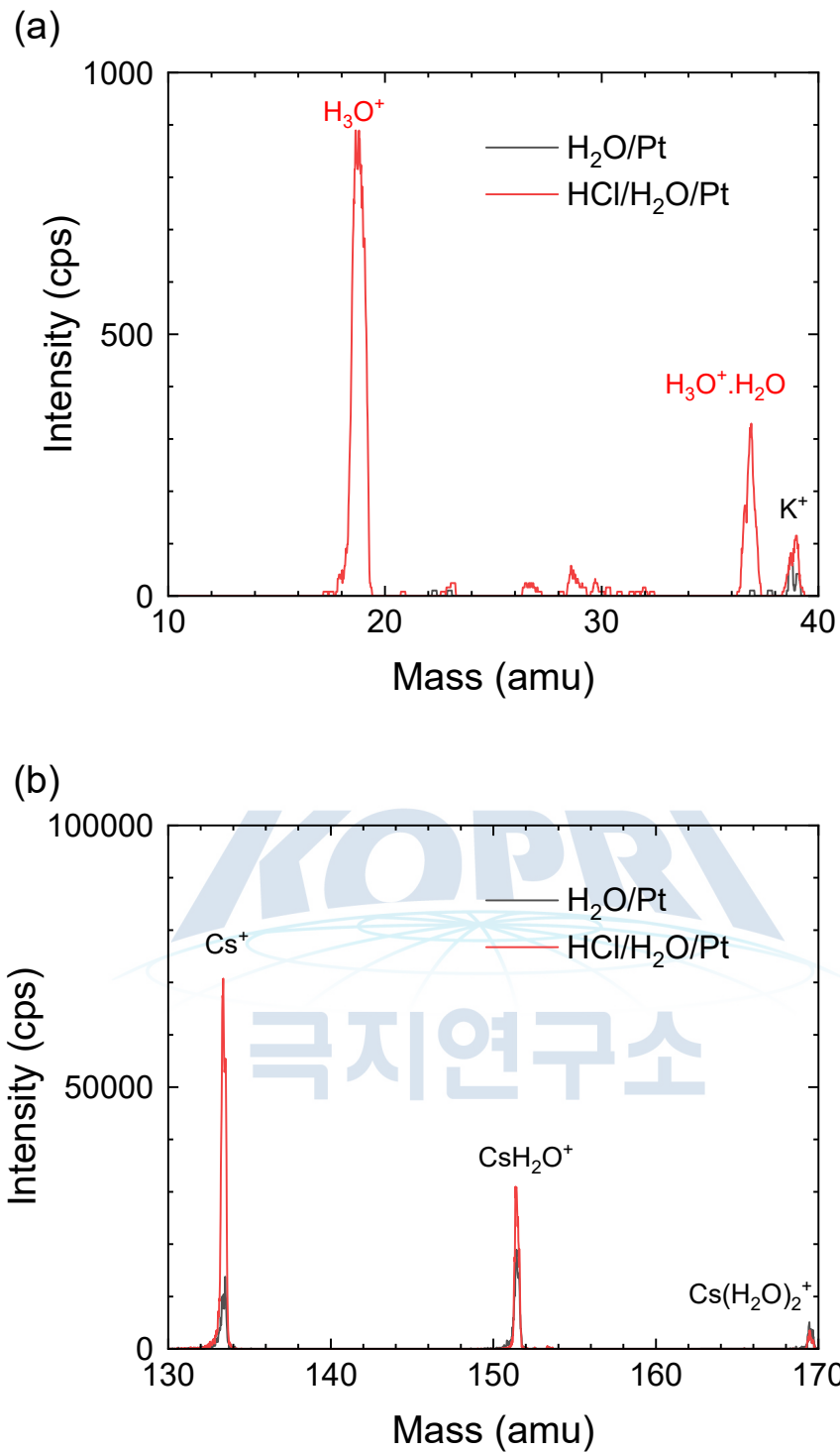


그림 3-7. (a) 얼음 시료와 염화수소(0.15 ML)/얼음 시료의 저에너지 스퍼터링(LES) 측정 결과, (b) 반응성 이온 산란법(RIS) 측정 결과. K<sup>+</sup>(*m/z* 39)는 세슘 이온원의 불순물로 인한 것으로 추정됨.

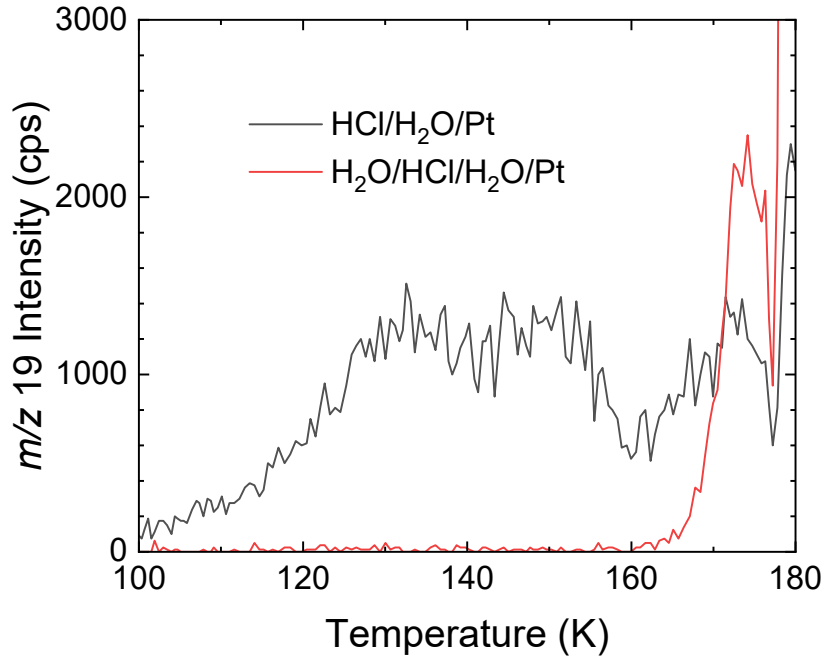


그림 3-8. HCl(0.1 ML)/H<sub>2</sub>O(120 ML) 박막 및 H<sub>2</sub>O(40 ML)/HCl(0.15 ML)/H<sub>2</sub>O(80 ML) 샌드위치 박막을 백금(111) 단결정 위에 형성하고, 온도 프로그램 저에너지 스퍼터링(TPLES)을 이용하여 표면에 존재하는 하이드로늄 이온(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,  $m/z$  19)의 스퍼터링 신호를 측정된 결과. 흡착은 모두 91 K에서 수행되었으며, 측정 시 온도 증가 속도는 1 K/s였다. 175 K 이후의 신호는 박막이 거의 승화하여 백금 표면이 드러난 상태임.

극지연구소

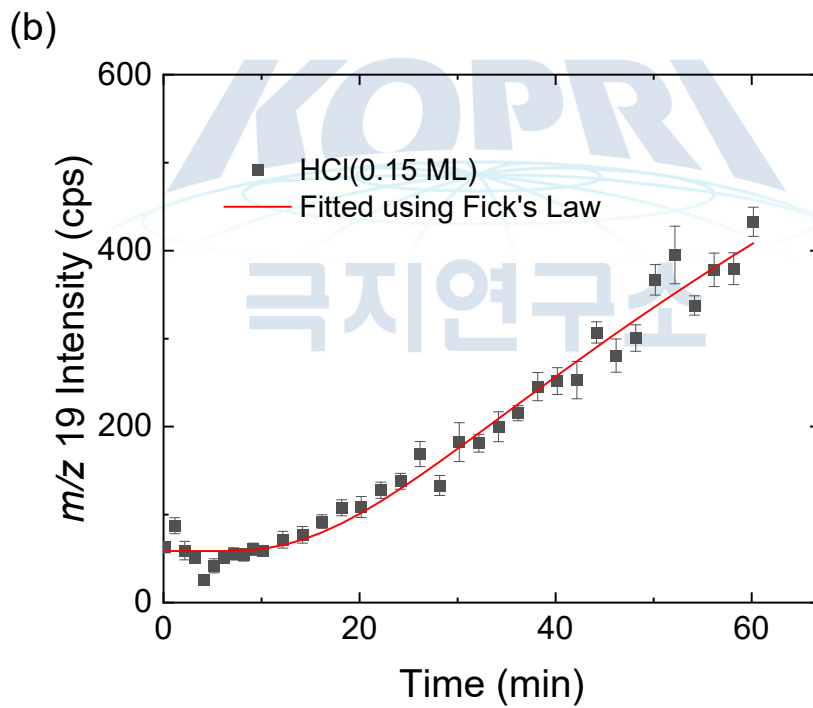
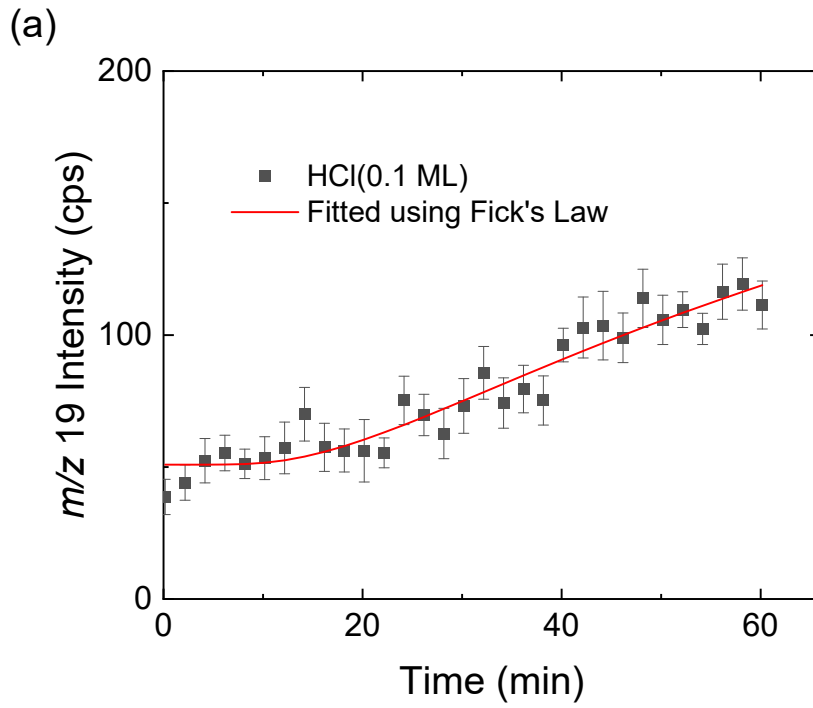


그림 3-9. (a) 염화수소 0.1 ML, (b) 염화수소 0.15 ML 얼음 샌드위치 박막 시료의 147 K에서의 시간-하이드로늄 이온 농도 그래프(흑색 점) 및 전산 모사 결과(적색 선)



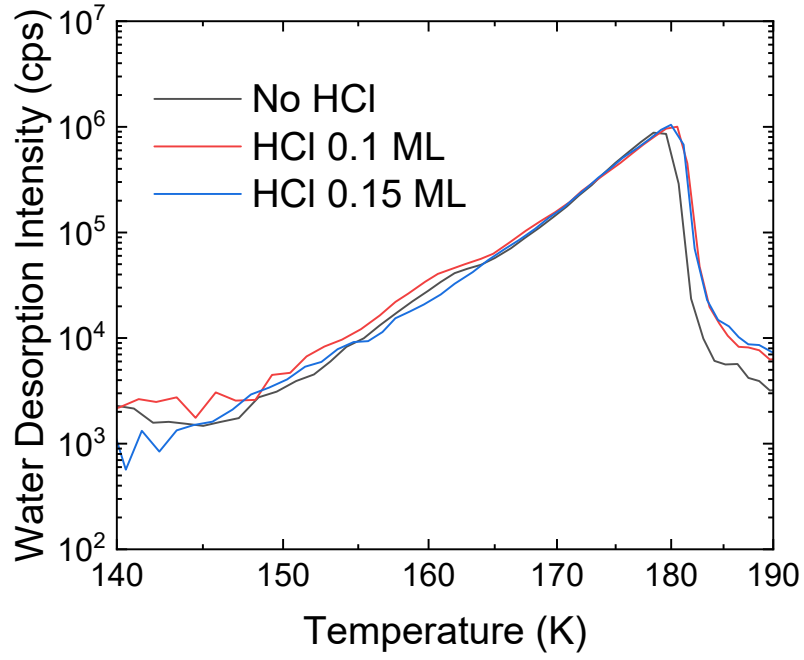


그림 3-10. H<sub>2</sub>O(40 ML)/HCl(x ML)/H<sub>2</sub>O(80 ML) 샌드위치 박막의 온도 프로그램 탈착 측정 결과. 온도 증가 속도는 1 K/s.



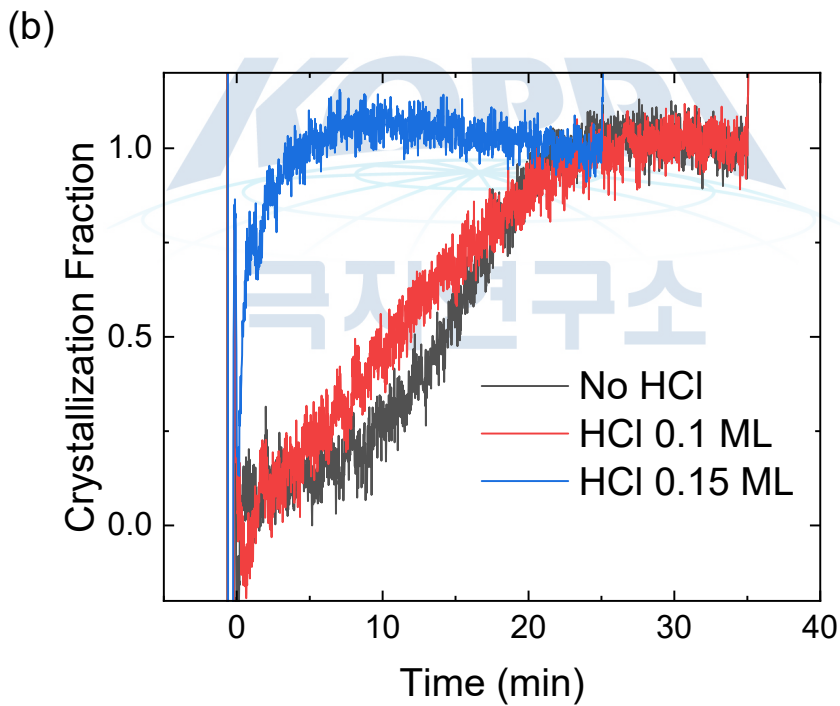
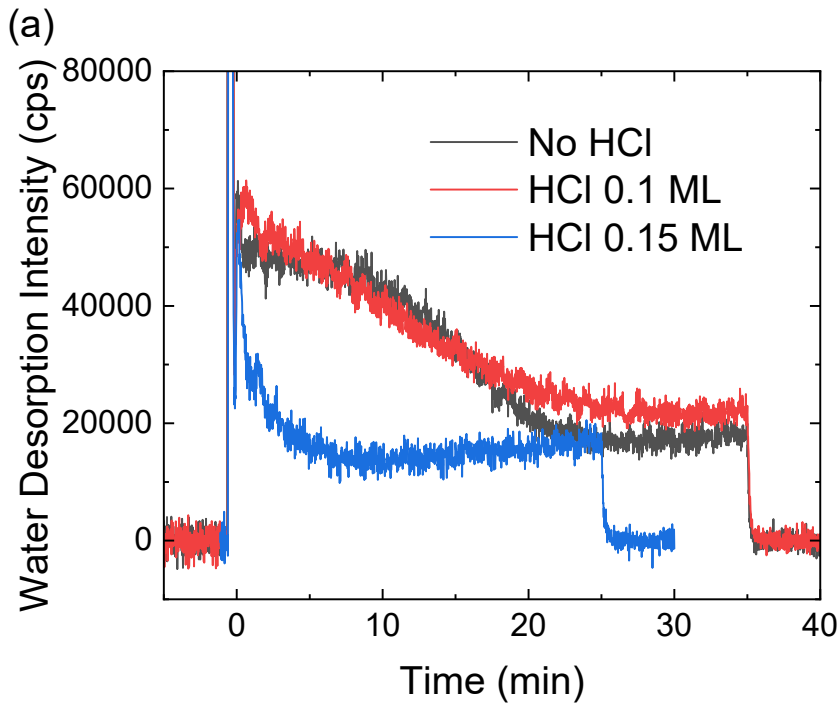


그림 3-11. (a)  $\text{H}_2\text{O}(40 \text{ ML})/\text{HCl}(x \text{ ML})/\text{H}_2\text{O}(80 \text{ ML})$  샌드위치 박막의 등은 탈착 측정 결과, (b) 박막의 결정화 정도. 측정 온도는 147 K였으며, 염화수소가 없는 박막과 염화수소 0.1 ML 이 있는 박막은 35분간, 염화수소 0.15 ML 박막은 25분간 측정하였음.

## 제 4 장

### 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

#### 제 1 절. 연구개발목표 달성도

연구 개발 목표	달성도	달성 주요내용
○ 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축	100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음 실험을 위한 실험 시스템 구축 및 분석 방법 및 장비 세팅</li> <li>- 비결정성 및 결정성 얼음 박막 형성을 위한 실험 조건 확립</li> <li>- 얼음 내 양성자 삼입 조건 결정</li> </ul>
○ 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정	100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 얼음 내 양성자의 표면 이동 특성 확인</li> <li>- 등온 실험을 통한 얼음 내 양성자 이동 측정 및 확산 계수(147 K에서 <math>2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}</math>) 결정</li> </ul>
○ 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교	100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 비결정성 얼음의 결정화 확인 및 결정화 속도 측정 방법 확립</li> <li>- 얼음 내 양성자에 의한 비결정성 얼음의 결정화 속도가 얼음 내 이동 속도보다 빠름을 확인</li> </ul>

#### 제 2 절. 대외 기여도

‘극저온 얼음 내 양성자 거동 연구’ 과제를 통하여 획득한 극저온 얼음 연구 장비와 양성자의 이동 및 결정화 가속에 관한 연구 결과는 앞으로 극지연구소가 소내 및 소외 연구자와 얼음 화학 관련 공동연구를 주도할 기반이 될 것이다. 특히 본 연구과제를 통하여 구축 및 관리된 얼음 표면 및 박막 연구를 위한 극저온 초고진공 체임버는 전 세계적으로 수 대에 불과한 연구 장비로, 향후 지구의 극지방, 대기권, 더 나아가 성간 물질에 존재하는 결정성 및 비결정성 얼음에서 일어나는 화학 반응의 모사 및 동역학 연구에 사용될 수 있어 국내/국제 공동연구 시 한 부분으로 기능할 수 있을 것이다.

## 제 5 장

### 연구개발결과의 활용계획

본 과제에서는 얼음 내의 양성자 이동 등의 특성을 조사하였다. 연구를 위하여 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템을 구축하였다. 연구 결과, 양성자는 얼음 내에서 확산하여 얼음 표면으로 이동하는 성질이 있으며, 이를 이용하여 양성자의 얼음 내 확산 상수가 147 K에서 약  $2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ 임을 결정하였다. 또한, 양성자의 얼음 내에서의 확산은 양성자가 유발하는 비결정성 얼음의 결정화보다 느림을 확인하여 측정된 확산 속도 및 상수는 결정성 얼음 내에서의 특성임을 확인하였다.

이번에 결정한 양성자 확산 상수는 극저온 얼음 내에서 양성자의 장거리 이동을 측정할 것에 의미가 있다. 이전의 양성자 확산 속도 측정 결과는 시간-분해 형광, 준탄성 중성자 산란과 같은 방법을 이용하였다. 이와 같은 방법들은 한 물 분자에서 바로 옆 분자로 이동하는 양성자 도약을 측정하는 것으로, 양성자 이동의 다른 방법들인 분자 회전이나 물 분자의 이동은 측정되지 않는다는 문제점이 있다. 실제 얼음 결정에는 온도에 따라 다양한 결함이 존재하는데, 양성자가 도약만으로 이동한다면 양성자 결함에서 경로가 중간에 단절되므로 결함을 분자 회전이나 물 분자 이동을 통해 완화해야만 계속 이동할 수 있다. 본 연구과제에서 측정한 양성자의 확산 상수는 결함이 존재하는 얼음 내에서 장거리 이동한 것을 측정한 것이므로, 결함 완화 과정이 포함된 것이다. 따라서 추후 양성자 및 얼음의 특성 및 양성자가 개입하는 얼음 화학 반응 연구에 있어 중요한 기반 자료가 될 것이다.

획득한 연구 결과는 온도 및 박막 두께에 따른 이동 속도 변화 등을 고려한 추가 실험 후 얼음 내 양성자 이동 동역학에 관한 연구 결과로 정리하여 학술지 또는 학회 발표 등을 통해 발표할 예정이다. 이를 통하여, 본 연구사업의 결과를 공개하여 얼음 분야 연구자들이 향후 양성자의 특성 및 양성자가 개입하는 얼음 화학반응 연구를 수행하는 데 이바지할 수 있을 것이다.

앞으로 얼음 박막 및 얼음 내 양성자 주입 시스템 구축, 극저온 얼음 내 양성자 이동 속도 측정, 양성자 이동 속도와 얼음 결정화 속도 비교 결과를 활용하여 후속 연구를 진행할 예정이다. 이번에 구축한 극저온 초고진공 챔버에 적외선 분광기 및 켈빈 일함수 탐침과 같은 측정 및 분석 장비를 추가로 설치하여 양성자에 의한 얼음의 전기적, 광학적 특성 변화를 연구할 계획이다. 또한 다양한 물질을 공급하는 방법을 이용해 연구 범위를 확장하여, 얼음 내 양성자가 여러 화학반응에 미치는 영향을 연구할 수 있다. 예를 들어, 이산화황( $\text{SO}_2$ )이 얼음 표면에서 변환되는 과정에 양성자가 개입함이 제안되었는데 (Bang *et al.* 2017), 이를 확인하기 위해 양성자의 양을 조절해 가며 생성물을 확인하여 메커니즘을 규명하는 연구를 수행할 수 있다. 이러한 연구 결과는 빙하 및 대기 중 얼음에서 일어나는 화학반응이 지구 자연현상에 주는 영향의 이해에 도움을 주는 등의 자연과학 전반으로 확장될 수 있을 것이다.

또한 본 연구과제를 통해 구축, 사용되는 초고진공 극저온 체임버를 통하여 국내 진공 기술 및 표면과학 관련 기술의 유지 및 발전에 이바지할 수 있을 것이며, 극저온 환경하에서도 확산 및 반응을 유발하는 얼음 내 양성자의 특성을 활용하여 낮은 온도에서도 일어나는 화학 반응을 이용한 신기술 및 신소재 개발에도 도움을 줄 수 있을 것이다. 이를 통해 관련 국내외 산업계 발전에 이바지하게 될 것으로 기대한다.



## 제 6 장

### 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

얼음화학을 연구하는 해외 연구진 중 본 연구과제와 유사한 진공 챔버 내 저온 얼음 특성을 연구, 최근 활발히 출간하는 연구 그룹을 조사하였다.

이스라엘 예루살렘 히브리대학교(Hebrew University of Jerusalem) Asscher 교수 연구진에서는 극저온(35 K)에서 고온까지의 온도에서 박막 특성을 연구하고 있다. 주로 온도 프로그램 탈착법 및 켈빈 일함수 탐침(Kelvin workfunction probe) 분석 방법을 이용하여 박막 내 물질들의 이동 및 전기적 특성을 연구하고 있다. 최근에는 얼음 박막 내의 물질 확산을 계면 접촉 전위 변화를 측정해 감지한 연구 결과를 주로 발표하고 있다 (그림 7-1, Akerman *et al.* 2022).

인도 마드라스 공과대학교(Indian Institute of Technology Madras) Pradeep 교수 그룹에서는 초고진공 챔버 (그림 7-2) 내에서 이차 이온 질량 분석법, 적외선 분광법, 전자 산란 등을 이용하여 다양한 얼음 상의 특성을 연구하고 있다. 최근 기체 분자와 비결정성 얼음이 반응해 하이드레이트를 형성하는 현상이나 불순물이나 공극이 비결정성 얼음의 결정화를 가속할 수 있음을 여러 논문을 통해 발표하고 있다. (Vishwakarma *et al.* 2022, Vishwakarma *et al.* 2023)

일본 물질재료연구기구(National Institute for Materials Science)의 Souda 박사는 자체 제작한 비행시간 이차 이온 질량분석기 및 고에너지 전자 산란 등을 이용하여 얼음과 여러 물질의 화학적 상호작용을 연구하고 있다. 얼음과 다른 극성 및 비극성 물질의 상호작용을 연구하여 오랜 기간 축적한 실험 기술 및 연구 성과를 보유하고 있다. (그림 7-3, Souda *et al.* 2022).

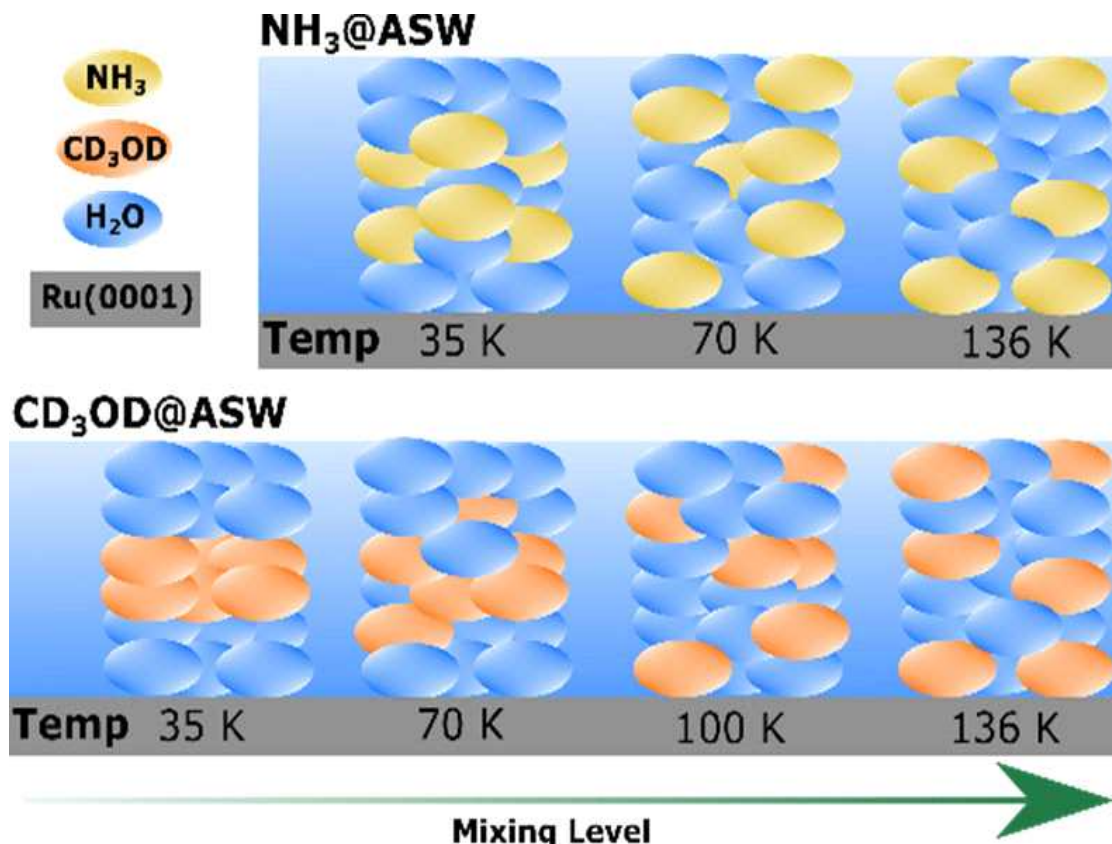


그림 7-1. 이스라엘 Asscher 교수 연구 결과: 비결정성 얼음 내 암모니아 및 메탄올 혼합 연구 (Akerman *et al.* 2022)

극지연구소

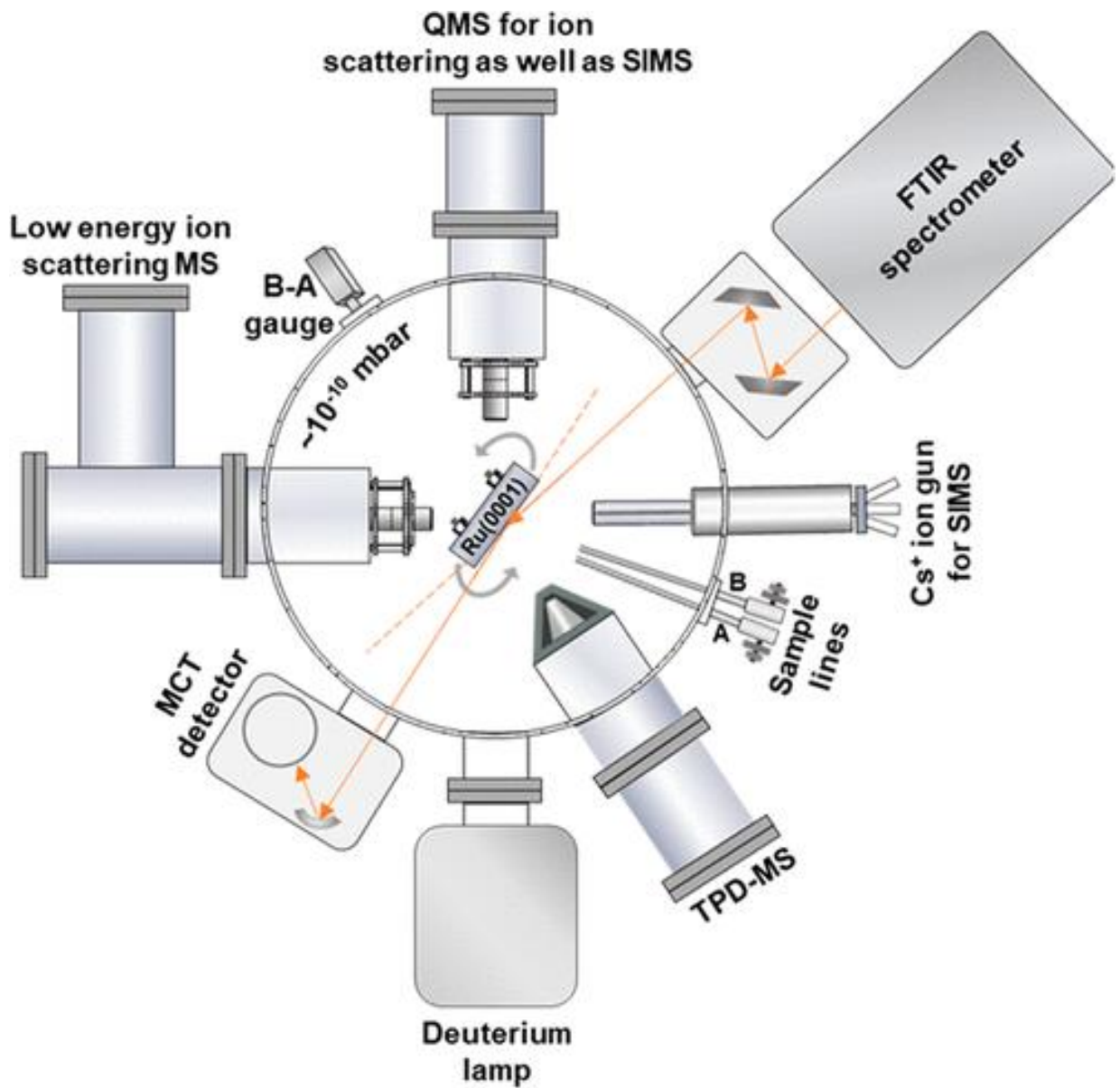


그림 7-2. 인도 Pradeep 교수 그룹에서 연구에 사용하는 장비 셋업 모식도 (Vishwakarma *et al.* 2023)



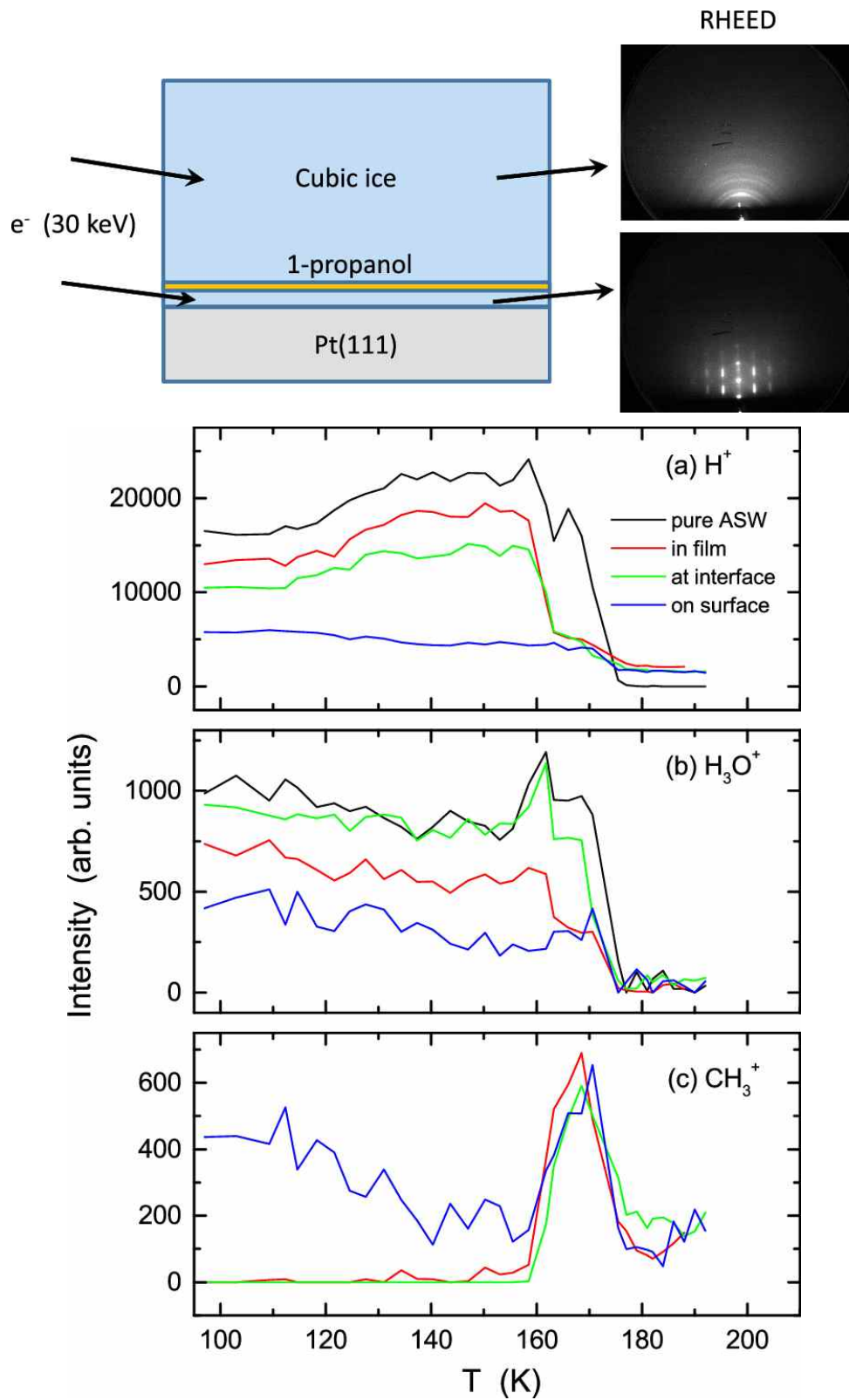


그림 7-3. 일본 Souda 연구팀에서 최근 발표한 프로판올에 의한 얼음 결정화 연구 결과 및 SIMS 측정 결과 (Souda *et al.* 2022)

## 제 7 장

### 참고문헌

- Akerman, M.; Sagi, R.; Asscher, M., 2022, Low-Temperature Mixing of Polar Hydrogen Bond-Forming Molecules in Amorphous Solid Water. *J. Phys. Chem. C* 126, 6825-6836.
- Backus, E. H. G.; Grecea, M. L.; Kleyn, A. W.; Bonn, M., 2004, Surface Crystallization of Amorphous Solid Water. *Phys. Rev. Lett.* 92, 236101.
- Bang, J.; Shoaib, M. A.; Choi, C. H.; Kang, H., 2017, Efficient Thermal Reactions of Sulfur Dioxide on Ice Surfaces at Low Temperature: A Combined Experimental and Theoretical Study. *ACS Earth Space Chem.* 1, 503-510.
- Buch, V.; Sadlej, J.; Aytemiz-Uras, N.; Devlin, J. P., 2002, Solvation and Ionization Stages of HCl on Ice Nanocrystals. *J. Phys. Chem. A* 106, 9374-9389.
- Cowin, J. P.; Tsekouras, A. A.; Iedema, M. J.; Wu, K.; Ellison, G. B., 1999, Immobility of Protons in Ice from 30 to 190 K. *Nature* 398, 405-407.
- Daschbach, J. L.; Kim, J.; Ayotte, P.; Smith, R. S.; Kay, B. D., 2005, Adsorption and Desorption of HCl on Pt(111). *J. Phys. Chem. B* 109, 15506-15514.
- Devlin, J. P.; Buch, V., 2007, Evidence for the Surface Origin of Point Defects in Ice: Control of Interior Proton Activity by Adsorbates. *J. Chem. Phys.* 127, 091101.
- Hodgson, A.; Haq, S., 2009, Water Adsorption and the Wetting of Metal Surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 64, 381-451.
- Jenniskens, P.; Blake, D. F., 1996, Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System. *Astrophys. J.* 473, 1104.
- Kim, Y.; Noh, C.; Jung, Y.; Kang, H., 2017, The Nature of Hydrated Protons on Platinum Surfaces. *Chem. - Eur. J.* 23, 17566-17575.
- Lee, C. W.; Lee, P. R.; Kang, H., 2006, Protons at Ice Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 5529-5533.
- Lee, C.-W.; Lee, P.-R.; Kim, Y.-K.; Kang, H., 2007, Mechanistic Study of Proton Transfer and H/D Exchange in Ice Films at Low Temperatures (100-140 K). *J. Chem. Phys.* 127, 84701-84701.
- Lee, D. H.; Kang, H., 2018, Acid-Promoted Crystallization of Amorphous Solid Water. *J. Phys. Chem. C* 122, 24164-24170.

- Lee, D. H.; Kang, H.; Kang, H., 2019, Tunneling Diffusion of Excess Protons in Amorphous Solid Water at 10 and 80 K. *J. Phys. Chem. C* 123, 3657–3663.
- Park, E.; Lee, D. H.; Kim, S.; Kang, H., 2012, Transport and Surface Accumulation of Hydroniums and Chlorides in an Ice Film. A High Temperature (140–180 K) Study. *J. Phys. Chem. C* 116, 21828–21835.
- Petrenko, V. F.; Whitworth, R. W., 1999. *Physics of Ice*; Oxford University Press: Oxford,
- Presiado, I.; Lal, J.; Mamontov, E.; Kolesnikov, A. I.; Huppert, D., 2011, Fast Proton Hopping Detection in Ice I<sub>h</sub> by Quasi-Elastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. C* 115, 10245–10251.
- Safarik, D. J.; Meyer, R. J.; Mullins, C. B., 2003, Thickness Dependent Crystallization Kinetics of Sub-Micron Amorphous Solid Water Films. *J. Chem. Phys.* 118, 4660–4671.
- Souda, R., 2005, Probing Surface Properties and Glass-Liquid Transition of Amorphous Solid Water: Temperature-Programmed TOF-SIMS and TPD Studies of Adsorption/Desorption of Hexane. *J. Phys. Chem. B* 109, 21879–21883.
- Souda, R.; Aizawa, T.; Nagao, T., 2022, Influences of 1-Propanol and Methanol Additives on Crystallization of Thin Amorphous Solid Water Films. *Langmuir* 38, 14422–14429.
- Stevenson, K. P.; Kimmel, G. A.; Dohnalek, Z.; Smith, R. S.; Kay, B. D., 1999, Controlling the Morphology of Amorphous Solid Water. *Science* 283, 1505–1507.
- Uddin, N.; Kim, J.; Sung, B. J.; Choi, T. H.; Choi, C. H.; Kang, H., 2014, Comparative Proton Transfer Efficiencies of Hydronium and Hydroxide in Aqueous Solution: Proton Transfer vs Brownian Motion. *J. Phys. Chem. B* 118, 13671–13678.
- Uritski, A.; Presiado, I.; Erez, Y.; Gepshtein, R.; Huppert, D., 2009, Temperature Dependence of Proton Diffusion in I<sub>h</sub> Ice. *J. Phys. Chem. C* 113, 10285–10296.
- Vishwakarma, G.; Malla, B. K.; Methikkalam, R. R. J.; Pradeep, T., 2022, Rapid Crystallization of Amorphous Solid Water by Porosity Induction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 26200–26210.
- Vishwakarma, G.; Malla, B. K.; Reddy, K. S. S. V. P.; Ghosh, J.; Chowdhury, S.; Yamijala, S. S. R. K. C.; Reddy, S. K.; Kumar, R.; Pradeep, T., 2023, Induced Migration of CO<sub>2</sub> from Hydrate Cages to Amorphous Solid Water under Ultrahigh Vacuum and Cryogenic Conditions. *J. Phys. Chem. Lett.* 2823–2829.
- Wooldridge, P. J.; Devlin, J. P., 1988, Proton Trapping and Defect Energetics in Ice from FT-IR Monitoring of Photoinduced Isotopic Exchange of Isolated D<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 3086–3091.

Yuan, C.; Smith, R. S.; Kay, B. D., 2017, Communication: Distinguishing between Bulk and Interface-Enhanced Crystallization in Nanoscale Films of Amorphous Solid Water. *J. Chem. Phys.* 146, 031102.

