

1. 찰나의 화학

19세기 말에 유럽에서는 많은 사람들이 “달리는 말의 네 발굽이 모두 땅에서 떨어지는 순간이 있을까?” 그리고 “말의 발의 움직임은 과연 어떻게?” 라는 문제를 둘러싸고 열띤 논쟁을 벌이고 있었다. 그 당시 그럴 수밖에 없었던 것은 사람의 눈으로는 16분의 1초 보다 짧은 순간에 일어나는 현상을 인식하지 못하기 때문이다. 거북이의 움직임은 100분의 1초의 셔터로 포착이 가능하지만 올림픽 경기의 하이라이트인 100미터 경주의 끝인 지점에서 등수를 가려내는 일은 10000분의 1초의 셔터 포착이 필요하다. 총알이 지나가는 순간을 잡으려면 1백만분의 1초라는 셔터 스피드가 요구된다. 화학반응의 기본이 되는 분자는 맨눈으로는 도저히 따라갈 수 없는 엄청난 속

도로 돌고, 떨고 있다. 실제로 분자는 기체 상태에서는 시속 수천 km로 날아다니며 1초에 10조번이나 뒤집기를 한다. 아울러 화학적인 변화는 원자와 분자가 서로 만나고 작용해서 새로운 결합을 만드는 동적인 과정이다. 초단파 펄스 레이저의 등장으로 화학자들은 이제 이러한 분자의 움직임과 화학 반응을 실시간으로 포착하려고 애쓰고 있다^(1,2). 펨토초 펄스 레이저를 이용하는 레이저 분광기는 분자에 초단파 레이저 펄스를 쏘아 분자의 움직임을 포착하여 마치 영화를 찍는 “촬영기”와 같은 것이다. 이렇듯 종래의 정적인 분자의 구조와 모양을 관측하는 “사진기” 시대의 분광기에서 분자의 움직임을 실시간으로 관찰하는 “촬영기”의 시대가 초고속 레이저 분광기의 등장으로 도래한 것이다. 촬영기가 1초에 찍을 수 있는 필름의 수가 늘어남에 따라서 우리가 관측할 수 있는 순간

특집 | Femtochemistry I

찰나의 화학반응 들여다보기

조 성*, 윤진석*, 황인욱*, 김동호*

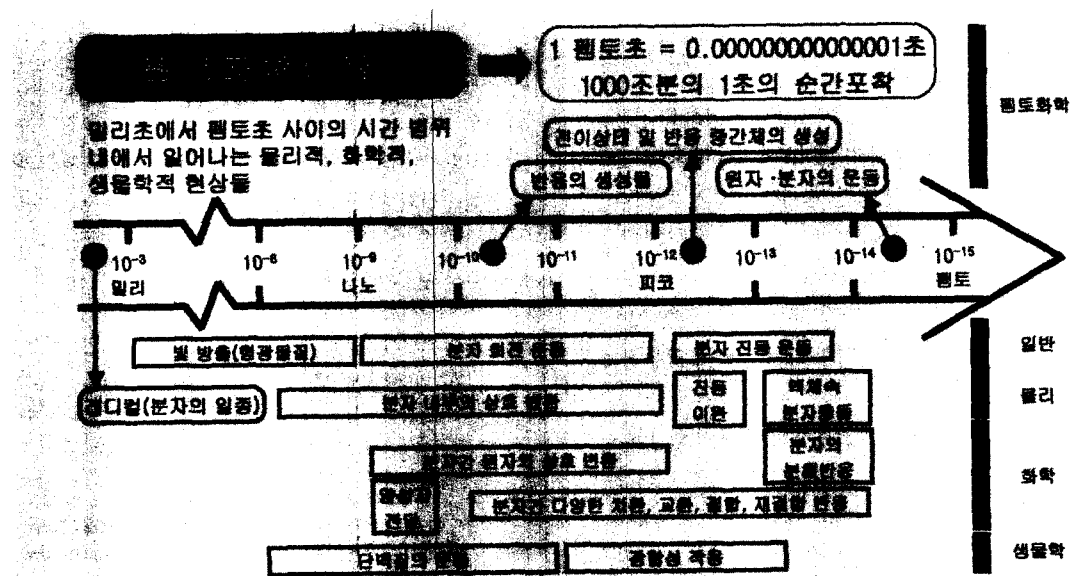


그림 1. 분자 수준에서 일어나는 여러 가지 화학 반응과 천이 과정이 매우 빠르고 그리고 넓은 시간 영역에서 다양하게 일어나고 있다.

* 연세대학교 이과대학 화학과 및 초고속 광물성 제어 연구단

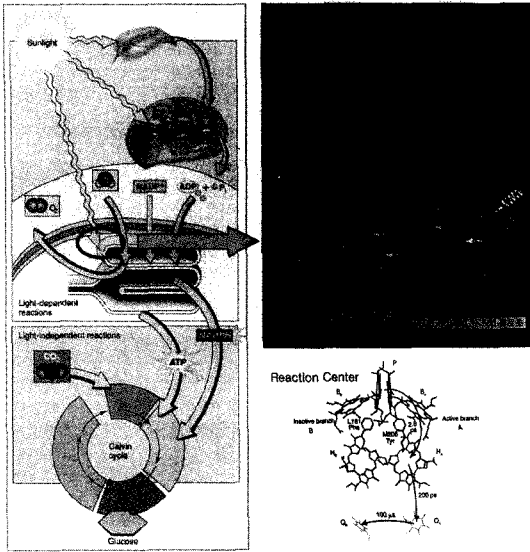
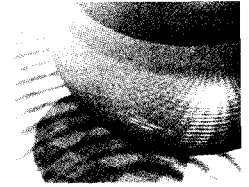


그림 2. 왼쪽: 광합성 작용에서 클로로필 분자로 이루어진 빛 모으개(LHI, LH-II: light harvesting arrays I, II)가 태양 빛 에너지를 모아서 최종적으로 반응 중심(RC:reaction center)에 빛 에너지를 전달하는 과정을 초고속 레이저 분광법의 발달로 시간상으로 관측할 수 있게 되었다. 오른쪽: 반응 중심에서 빛에 의해 유발되는 에너지 전달 및 전자 전달 반응 과정이 시간상으로 나타나있다. 이러한 일련의 과정을 통하여 빛 에너지가 화학 에너지로 바뀌어 저장되는 것이다.

적인 상태의 시간 분해능이 늘어나게 되는 것과 같은 이치로 초고속 레이저 분광기에서의 시간 분해능도 초단파 펄스가 짧을수록 우리가 관찰할 수 있는 분자의 순간적인 상태도 그만큼 짧아지게 되는 것이다. 레이저가 단색성, 고출력, 직진성이라는 특성이외에 인간이 만들어 낼 수 있는 가장 짧은 펄토초의 극초단파 펄스를 발생하는 특성이 인간을 펄토초의 초미세 시간으로의 여행을 가능케 하였다. 실제로 분자의 세계에서 일어나는 여러 가지 과정과 반응의 시간 영역은 그림 1에 나타난 것처럼 매우 빠르고 넓은 시간 영역에 걸쳐서 다양하게 일어나고 있다. 이러한 초고속 레이저 분광기를 이용하여 광합성에서 일어나고 있는 태양 에너지가 순차적으로 빛을 효율적으로 모아서 반응 중심에 전달하는 과정과 반응 중심에서의 광유도 전자 이동 반응 시간을 관측하여 광화학 반응 메커니즘에 대한 연구를 할 수 있게 되었다(그림 2)^(3,4). 아울러 눈에서 일어나는 시각 과정의 근간이 되는 여기 상태에서의 로돕신 분자의 광 이성화 반응에 대한 동역학을 실시간으로 관찰할 수 있게 되었다(그림 3)⁽⁵⁾.

2. 초고속 분자 영화 찍기

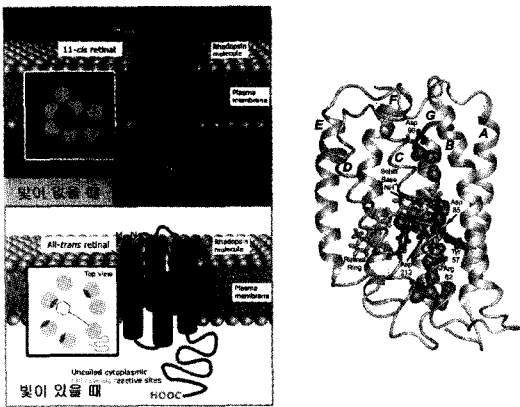


그림 3. 왼쪽: 시각을 감지할 수 있는 로돕신의 구조를 나타내고 있다. 오른쪽: 시각 과정의 중요한 반응은 로돕신이라는 화합물의 시스-트란스 광 이성질화 반응인데 이러한 광 반응 사이클의 각각의 중간체와 그에 해당하는 시간축이 초고속 분광학의 발달로 분자의 영화를 찍는 것처럼 가능해지게 되었다.

초고속 분광기라는 레이저 “촬영기” 분광법의 기본 기술은 레이저가 짧은 펄스 형태로 빛이 나온다는 것을 이용하는 것이다(그림 3). 바닥 상태에서 첫째 전자 들뜬 상태로 전이를 일으킬 수 있는 주파수로 맞춘 편광된 펄토초 레이저 펄스를 쏘여(들떡움) 펄스) 이 초기 상태의 분자 무리를 골라서 초기의 들뜬 전자 상태로 올리고 그 후에 원하는 시간 차이를 두고 <탐색> 펄스를 보내어 첫째 들뜬 상태의 분자들을 더 높은 들뜬 상태로 올리는 들뜬 상태의 흡수율 변화를 측정하거나 아니면 들뜬 상태에서 나오는 빛(즉, 형광)의 소멸 시간을 측정하여 분자의 여기 상태의 동역학에 대한 사진을 실시간으로 찍을 수 있다. 즉 들뜬 상태에서 나오는 형광의 세기가 시간에 대해 어떻게 바뀌는지를 관찰하면 여기 상태의 수명을 측정하는 것이고 또한 여기 상태의 흡수 스펙트럼을 관측함으로써 들뜬 상태에서의 반응이나 변화를 관측할 수 있다. 그림 4에 하나의 고출력 펄토초 티타늄 사파이어 레이저를 이용하여 두개의 NOPA(Noncollinear Optical Paramagnetic Amplifier)^(6,7)를 펌핑하여 하나는 340nm

찰나의 화학반응 들여다보기

근처의 펌프 펄스를 만들고 다른 하나는 파장을 450nm 부터 700nm까지 바꿀 수 있는 조사 펄스를 만들어 펌프/조사 실험을 수행수행하므로써 분자내의 에너지 전달 반응에 대한 동역학을 측정하는 실험을 나타내었다. 이 실험을 통한 carotenoid 분자의 연구로부터 기존의 실험에서 낮은 시간 분해능 때문에 밝혀 내지 못한 분자 내의 매개 들뜬 상태(intermediate excited state)의 동역학에 대한 정보를 얻어낼 수 있었다. 즉, 이 매개 들뜬 상태는 50 펨토초 동안만 지속되다가 사라지기 때문에 기존의 실험들로는 이 새로운 들뜬 상태의 존재 여부를 확인 할 수 없었지만 두 개의 NOPA를 통해 재단된 극초단파 펄스를 이용하여 높은 시간 분해능으로 초고속으로 일어나는 이와 같은 새로운 들뜬 상태의 존재를 확인한 것이다. 이 연구 결과는 광합성 매카니즘에서 에너지 전달 과정의 새로운 경로를 밝혀내고 광합성 과정을 보다 정확하게 이해할 수 있는 계기를 마련해 주었다(그림 5).

광화학 반응 시간을 측정하는 간단한 예로 NaI의 단분자 분해 반응을 살펴보기로 하자.

펨토초 레이저 펄스를 써서 분자를 들뜬 상태로 올리고 뒤이은 탐색 레이저 펄스로 형광을 내는 두번째 전자적 전이를 일으켜 분자가 어떻게 되는지를 보는 것이다(그림 6). NaI 분자가 서로 끌어당기는 이온 에너지 곡선에서

서로 붙들지 않은 공유 에너지 곡선으로 들뜨게 해서 NaI 분자를 분해할 수 있다. 이온 결합성 포텐셜 에너지 곡선이 공유 결합성 포텐셜 에너지 곡선과 만나는 곳에서 NaI의 두 가지 상태는 서로 에너지가 같아서 에너지 비용을 전혀 치르지 않고 한 상태가 다른 상태로 바뀔 수 있다. 이 점에서 분자는 실제로 두 상태가 <섞인> 상태로 존재한다. 공유 곡선에서 원자들이 멀어지다가 이 교차점에 이르면 섞임 때문에 이온의 특성을 띠게 되고 정전기적인

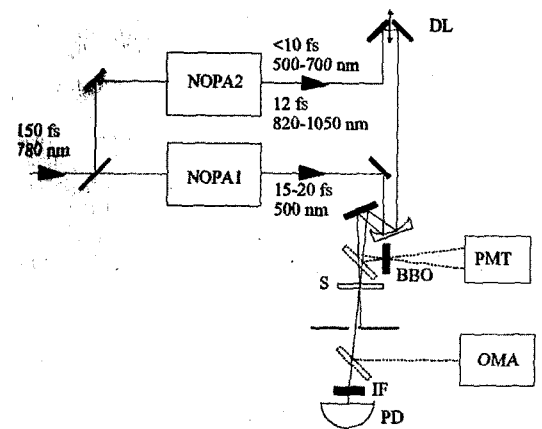


그림 4. 두 개의 NOPA system을 이용하여 분자 내 에너지 전달과정을 관찰하기 위한 pump/probe 실험 장치.

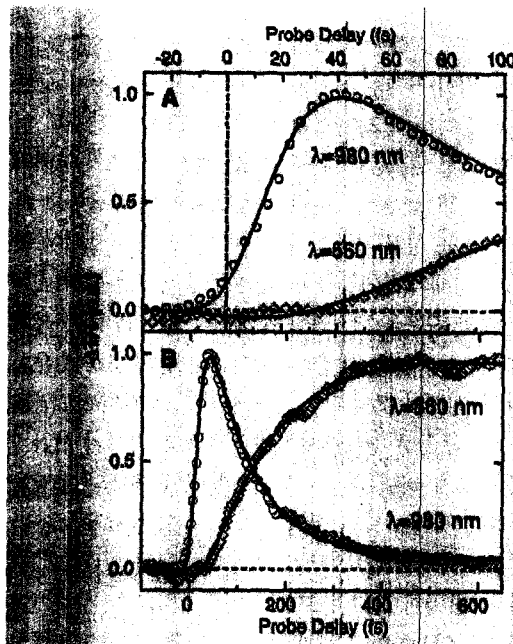
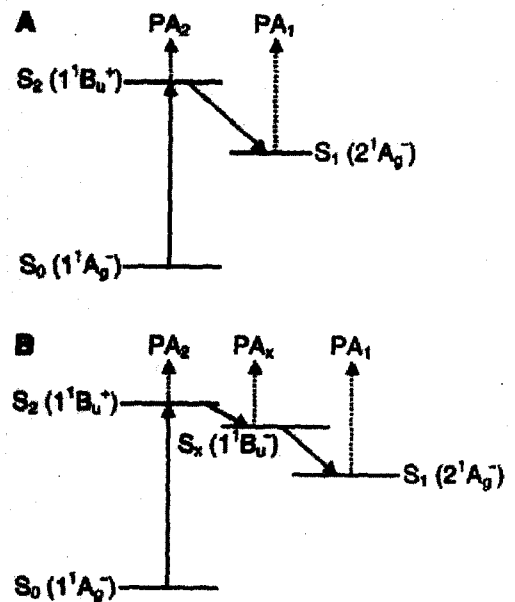


그림 5. carotenoid의 하나인 lycopene의 들뜬 상태에서의 동역학 관찰(왼쪽), 펌프/조사 실험 결과 분석을 통한 기존의 3 에너지 상태 모델(오른쪽 위). 두개의 NOPA의 짧은 펄스 쪽을 이용한 새로운 4 에너지 상태 모델(오른쪽 아래), 새로운 에너지 상태(Sx)를 확인 할 수 있다.



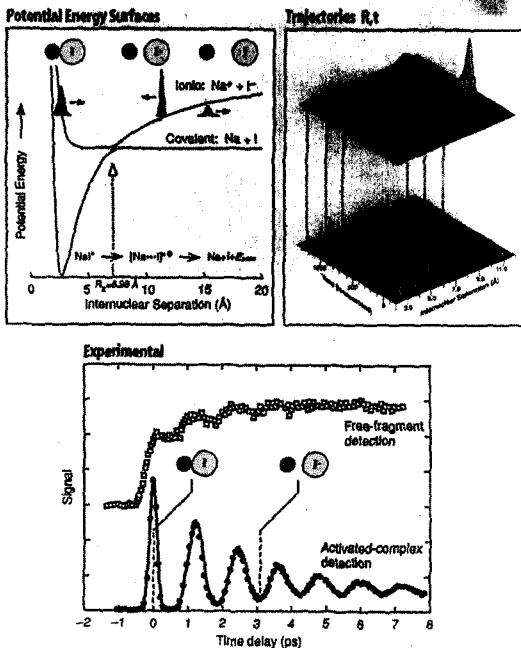


그림 6. NaI 분자는 빛에 의해 이온들(Na^+ 와 I^-) 혹은 중성 원자들로(Na 와 I)로 분해되기 수 있다. 이 두 가지 에너지 상태가 교차하는 지점(공유 결합과 이온 결합 에너지 곡선이 교차하는 점)이 생기게 됨으로 인해 새로운 에너지 우물이 생긴다. 공유 결합 에너지 곡선으로 광 유도 반응을 (pump pulse) 시키면 이 에너지 우물 안에서 진동을 하게 된다. 원자들의 일부는 바깥 벽에 이를 때마다 원자들이 공유 곡선 에너지 바깥으로 빠져나가서 분해되거나 다시 되돌아 가는 진동 운동을 하는데 이러한 분자의 운동의 실시간으로 추적하였다. 여기서는 Na 원자가 형광을 내는 더 높은 들뜬 상태로 올리는 탐색(probe) 펄스를 써서 형광 신호를 관측하므로 많은 분자들이 분해 되어 빠져 나감에 따라서 형광 신호의 크기는 감소하게 된다.

끄는 힘이 원자들을 서로 잡아당겨 다시 가까워진다. 교차점에 가까워질 때마다 섞인 결과가 공유 상태가 되어 중성 원자들이 에너지 우물을 빠져나갈(양자역학적으로 확률을 계산할 수 있는) 가능성이 있다. 들뜬 상태의 NaI

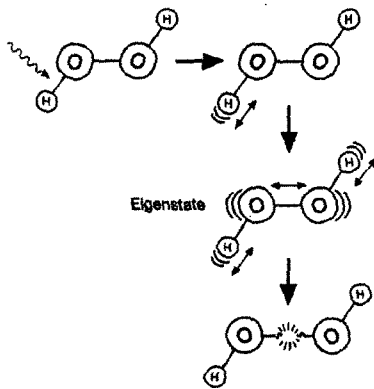


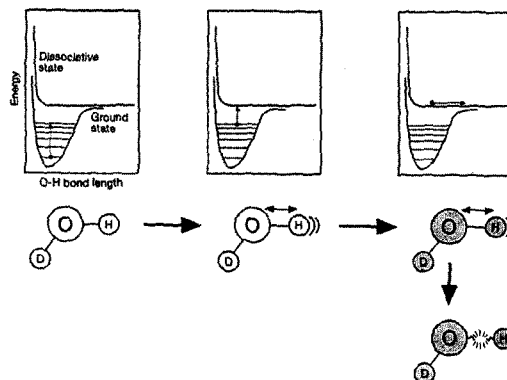
그림 7. 중수소 하나가 치환된 물분자에서 우리가 원하는 O-H 사이의 결합을 끊기 위해 바닥 상태의 O-H 진동 모드를 들뜨게 한 다음에 이 분자들을 자발적으로 분해가 일어나는 전자적으로 들뜬 상태로 다시 올리게 되면 이미 에너지가 많이 들어있는 O-H 결합이 O-D 결합보다 더 잘 끊어진다.

분자들이 진동하고 그중 일부가 벽을 빠져 나와 분해되는 것을 관찰했다. 이 경우에 붙들리지 않은 나트륨 원자를 형광 상태로 올릴 수 있는 주파수로 탐색 펄스를 맞추었다. 이러한 연구를 토대로 하여 캘리포니아 공과대학 화학과의 아메드 즈웨일 교수는 "펨토초 화학"에 기여한 공로로 1999년도에 노벨 화학상을 수상하였다^{9,10}.

3. 광화학적 반응의 능동적 제어

열은 모든 결합의 에너지를 골고루 높이기 때문에 복잡한 분자를 열분해하면 마구잡이의 분자 조각들이 생긴다. 레이저가 아주 강하고 색이 선택적이기 때문에 특정한 결합에만 에너지를 부어 넣어 이것을 끊을 수 있다. 하지만 이러한 생각은 원리적으로는 가능하지만 실제로 단 분자 분해에서 특정한 결합을 끊는 데 적용하려면 문제가 있다. 한 결합에 많은 에너지를 부어 넣었다고 해서 분자가 분해될 때까지 에너지가 거기에 머물러 있는 것은 아니다.

분자에는 고유 상태라고 부르는 분자가 좋아하는 어떤 진동 방식이 있다. 에너지를 한 결합에 부어 넣어도 분자가 좋아하는 고유 상태로 진동할 수 있도록 곧 재분배된다. 이 에너지 효과 때문에 특정한 결합만을 끊는 것이 쉽지 않다. 하지만 특별한 방법을 써서 과산화 수소수(H_2O_2) 분자를 특정한 고유 상태에서 분해를 시도하였다. 레이저를 써서 O-H 신축 진동을 에너지 사다리의 여섯째 단으로 올렸다. 이 에너지는 진동 고유 상태로 재분배되어 O-O 결합도 진동하게 된다. 처음에 O-H 결합에



찰나의 화학반응 들여다보기

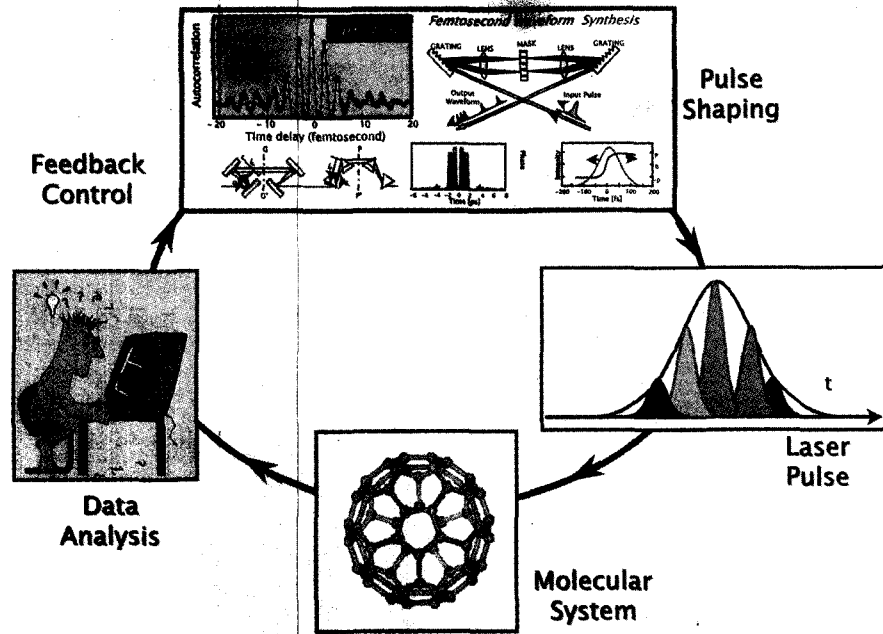
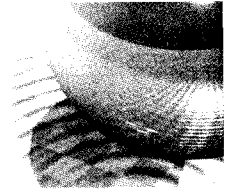


그림 8. 광학적 펄스의 모양을 분자의 움직임이나 천이 과정에 따라서 재단하여 다시 되먹임을 하게 되면 우리가 원하는 광 반응이나 천이 과정의 확률을 더욱 높일 수 있으므로 이러한 과정을 통하여 화학 반응 및 광 유도 과정의 능동적 제어까지도 가능해 지리라 생각된다.

준 에너지는 이 결합을 끊기에는 충분하지 못하지만 O-O 결합은 약하기 때문에 분자가 고유 상태로 진동하게 되면 분자가 OH 조각 두 개로 쪼개진다. 한 고유 상태에 충분한 에너지가 주어졌을 때 분자가 한 가지가 아니라 여러 가지 방법으로 쪼개질 수도 있다. 선택적으로 결합을 끊으려면 원하는 방식으로 분자가 쪼개지는 진동 운동으로만 에너지를 넣을 방법이 필요하다.

물의 두 수소 원자 중 하나를 중수소(D)로 치환한 물 분자(HOD)가 분해 되면 H와 OD 또는 D와 OH가 생긴다. 이러한 분자의 결합을 선택적으로 분해하기 위해서 위스콘신 대학의 크림 교수는 특별한 방법을 고안하였다. 먼저 O-H 결합을 에너지 사다리의 여섯째 단까지 올린다. 그리고 두 번째 레이저를 쬐서 진동 운동에서 들뜬 분자를 전자적으로 들뜬 상태로 올린다. 전자적으로 들뜬 상태에서는 반드시 분해가 일어난다. O-H 결합에 더 많은 에너지가 들어 있기 때문에 전자적으로 들뜬 상태에서는 이 결합이 더 쉽게 끊어진다. O-D 결합보다 O-H 결합이 15배나 더 잘 끊어진다는 것을 알아냈다(그림 7). 이러한 연구는 분자의 결합을 선택적으로 조절하는 광화학의 예고편이 될 수도 있지만 또 다른 화학자들은 분자의 진동 운동이 너무나 복잡하여 분자의 결합을 메스로

선택적으로 깨끗이 잘라내는 수술은 불가능하며 이러한 방법이 실제로 분자의 합성에 쓰이기까지는 아직 멀었다는 의견을 가지고 있다. 하지만 중요한 산업적 화학 반응은 상대적으로 간단한 화합물을 다루고 있으므로 빛이 우리에게 이전에는 불가능했던 화학 반응의 제어를 가능케 할지도 모른다는 희망을 갖는 것이 그렇게 황당한 일은 아닐 것이다. 이러한 예로 최근 들어 이론적으로는 시카고 대학의 라이스 교수와 프린스턴 대학의 레비츠 교수 등이 제안한 분자 운동에 해당되는 정보를 광펄스에 입력을 하는 광펄스 재단과 되먹임 효과를 이용하여 분자의 운동과 반응을 능동적으로 제어할 수 있는 것이 일부 제한된 분자에서 실험적으로 관찰이 되었고 점차로 그 가능성이 커지고 있는 상황이다^[11,12]. 즉 극초단파 광펄스는 아주 짧은 시간 동안에만 존재하므로 하이젠버그의 "불확정성 원리"에 따라서 극초단파 펄스가 지닌 주파수 범위는 매우 넓게 된다. 따라서 이 넓은 주파수 영역에 우리가 원하는 분자의 진동 운동에 해당하는 주파수를 넣을 수 있으며 아울러 위상과 시간상의 모양도 임의로 재단할 수 있다. 이렇게 재단된 펄스를 분자에 쬐어 주어 광 변환이나 반응을 유발하고 나온 극초단파 펄스를 다시 분석하여 우리가 원하는 반응과 변환에 맞는 주파수



와 위상을 다시 더 강화 시키는 “극초단파 펄스의 재단과 되먹임 효과”(그림 8)를 이용하여 광화학 반응이나 변환 과정을 선택적으로 조절하는 것이 가능하게 된다. 이러한 연구 중에서 가장 관심을 끄는 것은 두 가지 반응 경로가 있는 화학 반응에서 특정한 생성물만을 선택적으로 끌라내는 것이다. 대부분의 화학 반응은 한 가지 이상의 생성물이 생기고 따라서 화합물의 합성에 있어서 원하는 생성물의 수율을 높이기 위해서 많은 노력을 기울이고 있다. 만일 어떠한 반응이 항상 원하는 생성물 쪽으로만 진행이 된다면 합성의 효율은 현저히 증가할 것이다. 간단한 예로 이원자 분자에서 광분해와 광 이온화 반응 경로를 동시에 갖는 반응에서 하나의 반응 경로를 선택적으로 제어할 수 있는 방법이 개발되었다. 이러한 과정은 같은 초기 및 최종 상태를 갖는 두개의 독립적인 천이 과정을 유발하는 광 펄스의 간섭을 이용함으로써 가능케 되었다. 다원자 분자의 광 분해 반응에서도 광펄스의 위상을 조절함으로써 경쟁적인 반응 경로에서 한 반응의 효율을 높일 수 있게 되었다. 이러한 광화학 반응의 제어는 복잡한 분자의 반응에서는 아직은 어렵지만 앞으로 이론적인 계산과 실험적인 방법의 개선을 통하여 많은 화학자들의 꿈인 화학 반응의 능동적 제어에 대한 도전이 계속 될 전망이다. 이러한 분야에서 좋은 연구 결과가 계속 나온다면 노벨상 수상자가 이 분야에서 배출될 것이라 예견된다.

참고 문헌

- (1) 강태종, 김동호 외, “레이저의 화학적 응용”, 민음사, 1998.
- (2) Koobyashi, T. et al. “Real-Time Spectroscopy of Transition States in Bacteriorhodopsin during Retinal Isomerization”, *Nature* 414, 531, 2001
- (3) Sundström, V. et al. “Photosynthetic Light-Harvesting: Reconciling Dynamics and Structure of Purple Bacterial LH2 Reveals Function of Photosynthetic Unit”, *J. Phys. Chem. B* 103, 2327, 1999.
- (4) Hu, X. et al. “Pigment Organization and Transfer of Electronic Excitation in the Photosynthetic Unit of Purple Bacteria”, *J. Phys. Chem. B* 101, 3854, 1997
- (5) Gai, F. et al. “Chemical Dynamics in Proteins: The Photoisomerization of Retinal in Bacteriorhodopsin”, *Science* 279, 1886, 1998.
- (6) Riedle, E. et al. “Generation of 10 to 50 Femtosecond Pulses Tunable through All of the Visible and the NIR” *Appl. Phys. B* 71, 457, 2000
- (7) Kobayashi, T. et al. “Sub-5 Femtosecond Pulse Generation from a Noncollinear Optical Parametric Amplifier” *Meas. Sci. Technol.* 13, 1671, 2002
- (8) Cerullo, G. et al. “Photosynthetic Light Harvesting by Carotenoids: Detection of an Intermediate Excited State” *Science* 298, 2395, 2002
- (9) Zewail, A. H. “Laser Femtochemistry”, *Science* 242, 1645, 1988.
- (10) Zewail, A. H. and Bernstein, R. “Real-time Laser Femtochemistry” in *The Chemical Bond*, Edited by Zewail, A. H., Academic Press, 1992.
- (11) Rabitz, H. et al. “Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?”, *Science* 288, 824 2000.
- (12) Rice, S. A. and Zhao, M. “Optical Control of Molecular Dynamics”, Wiley, 2000

약 령



조 성

2004년 - 현재 : 연세대학교 화학과, 박사 과정
 2002년 - 현재 : 창의사업(초고속광물성제어연구단), 연구원
 2004년 : 연세대학교 화학과, 이학석사
 2002년 : 연세대학교 화학과, 이학사



윤진석

2003년 - 현재 : 연세대학교 화학과, 박사 과정
 2003년 - 현재 : 창의사업 (초고속광물성제어연구단), 연구원
 2003년 : 연세대학교 화학과, 이학사



황인욱

2002년 - 현재 : 연세대학교 창의사업(초고속광물성제어연구단), 연구원
 1997년 - 2002년 : 연세대학교 화학과, 이학박사
 1995년 - 1997년 : 연세대학교 화학과, 이학석사
 1991년 - 1995년 : 단국대학교 화학과, 이학사



김동호

2000년 - 현재 : 연세대학교 이과대 화학과, 교수
 1997년 - 현재 : 창의사업 (초고속광물성제어연구단), 단장
 1997년 : Washington University, 방문교수
 1986년 - 2000년 : 한국표준과학연구원 분광연구그룹, 그룹리더
 1984-1985년 : Princeton University Postdoctoral Fellow
 1984년 : Washington University, 이학박사
 1980년 : 서울대 자연대 화학과, 이학사