



1. 서론

인간의 눈이 가지고 있는 시간 분해능은 약 0.1초 정도 된다고 한다. 우리가 '선명하게 어떤 물체를 본다'라는 것을 대략 1cm 정도의 오차범위 내에서 물체의 위치를 정확하게 안다는 것으로 가정하고 이것을 이용하여 간단한 계산을 하면, 우리 눈으로는 약 400m/시 보다 빨리 움직이는 물체의 모습도 선명하게 보지 못한다는 결론이 나온다. 보통 사람의 걸음걸이가 4km/시 이므로 걷는 모습조차도 우리 눈에는 선명하게 보이지 않는다는 것이다. 사람들은 이렇게 빨리 움직이는 물체의 운동을 좀 더 명확히 보기 위해 카메라를 사용한다. 육상경기나 축구와 같은 구기 종목에서 확실한 판정을 위해 카메라로 운동경기를 촬영한 후 그 모습을 천천히 슬로우 모션으로 보여

준다. 하지만, 우리가 보고자 하는 화학반응은 1m 보다 10억 배 정도 짧은 거리인 수 옹스트롬($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$) 내에서 진행되며 원자가 이 거리를 움직이는데 걸리는 시간은 고작 수 백 펨토초($1\text{fs} = 10^{-15}\text{초}$) 정도 밖에 되지 않는다. 따라서, 이렇게 빨리 움직이는 원자의 운동을 찍으려면 적어도 수 백 펨토초 보다 빠른 셔터 속도를 갖는 카메라가 필요하다. 하지만 이런 카메라는 존재하지 않는다.

과학자들은 원자나 분자의 세계에서 이들의 운동 모습을 보기 위해 카메라 대신 펨토초 레이저를 사용한다. 펨토초 레이저란 약 100 펨토초의 펄스폭을 갖는 높은 세기의 빛을 발생시키는 장치이다. 과학자들은 이 장치로부터 발진된 펄스를 이용하여 분자 내에 광화학 반응을 유발하고 일정한 시간 뒤에 다시 펨토초 펄스를 쬐어 주

특집 ━ Femtochemistry II

광전자 분광학을 이용한 펨토초 화학

김남준*

주는 것을 많이 보았을 것이다. 최근에는 아주 빠른 동작만 전문적으로 찍는 고속 촬영용 카메라가 개발되어 영화 촬영에 많이 이용되고 있다. 주로 자동차 추격 장면이라든지 폭발 장면 또는 격투 장면을 찍는데 많이 사용되어 영화에 생동감과 빠른 속도감을 불어 넣어 주고 있다.

고속 촬영용 카메라의 시간 분해능은 카메라 셔터가 열리고 닫히는 데 걸리는 시간에 의해 결정된다. 최근에 개발된 가장 빠른 카메라는 그 시간이 약 1/8000초 정도이다. 앞의 계산 방식에 따르면 약 300km/시 정도로 움직이는 물체, 예를 들면 달리는 KTX(고속철)안에 앉아있는 사람의 얼굴도 아주 뚜렷하게 찍을 수 있다는 이야기이다.

그렇다면 화학반응이 진행 중인 분자 내에서 원자들의 운동 모습을 찍으려면 어떤 카메라가 필요할까? 원자의 운동 속도는 보통 총알이 날아가는 속도(1km/초)와 비

어 반응의 진행 상태 즉 원자나 분자의 운동 모습을 관측하는 펌프-프로브 방법을 고안해 내었다.

반응시간에 따른 원자나 분자의 운동 모습을 촬영하기 위해서는 먼저 반응의 정확한 시작점을 알아야 한다. 하지만, 실제 일어나는 화학 반응들은 시작점이 제각각이기 때문에 그 시간을 알기는 거의 불가능하다. 따라서, 화학자들은 화학반응의 시작점을 명확히 하기 위해 펨토초 펄스로 반응을 유발시키는 방법을 사용한다. 이때 사용된 펄스를 펌프 펄스라고 부른다. 펌프 펄스는 약 100fs의 펄스 폭을 가지기 때문에 이 펄스 폭 내에서 반응의 시작점이 결정된다. 적당한 시간이 흐른 뒤에 쬐어주는 펨토초 펄스를 프로브 펄스라고 부르며 이 펄스가 바로 화학 반응 과정에서 일어나는 원자나 분자의 운동을 생동감 있게 잡아내는 카메라 역할을 한다.

카메라는 태양으로부터 온 빛이 물체에 맞고 반사된 것

* 충북대학교 화학과

광전자 분광학을 이용한 펨토초 화학

을 필름에 담는다. 이것이 우리가 보는 사진이다. 프로브 펄스가 바로 태양으로부터 오는 빛의 역할을 한다. 우리는 분자가 프로브 펄스를 맞고 반사된 빛을 분석함으로써 분자의 사진 다시 말하면, 분자의 구조나 에너지에 대한 정보를 얻게 된다. 이때 과학자들은 단순히 반사된 빛만을 감지하는 것이 아니라 빛과 분자의 상호작용 결과로 발생하는 다른 여러 물리, 화학적 현상들을 관측함으로써 보다 많은 정보를 얻어낸다. 이러한 현상들 중 어떤 것을 관측하느냐에 따라 얻어지는 정보뿐 아니라 사용되는 실험 방법도 크게 달라지게 된다.

일반적으로 기체상의 분자 내에서 일어나는 화학반응을 연구하기 위해 사용되는 프로브 방법으로는, 첫째 분자가 프로브 펄스를 흡수한 후 방출되는 형광을 분석하는 레이저 형광 분광법, 둘째 분자를 빛으로 이온화시켜 생성된 이온을 분석하는 광이온화 분광법, 셋째 분자를 빛으로 이온화 시킬 때 방출되는 광전자를 분석하는 광전자 분광법 등이 있다.

이 글에서는 위의 프로브 방법 중에서 분자에 프로브 펄스를 쬐어준 후 발생하는 광전자를 분석하여 반응 중간체의 구조와 에너지에 대한 정보를 얻어내는 펨토초 광전자 분광법에 대해서 그 기본 원리와 응용에 대해 소개하고자 한다.

먼저 펨토초 광이온화 분광법에 대한 간략한 소개와 함께 이 방법이 가지고 있는 단점이 무엇이며 펨토초 광전자 분광법을 사용함으로써 어떻게 이 단점을 보완하였는지에 대해 이야기함으로써 이 글을 시작하고자 한다.

2. 본론

2.1 광이온화 분광법을 사용한 펨토초 화학

펨토초 레이저를 사용하여 실시간에서 진행되는 화학 반응의 세세한 부분들 즉, 언제 화학 결합이 깨어지고 또 언제, 어떻게 이 결합이 형성되는지를 연구하는 학문을 '펨토초 화학' 이라고 한다. 펨토초 화학이라는 말은 이 분야를 개척한 캘리포니아 공과대학 화학과의 Zewail 교수가 처음 사용하였는데^[1] 최근에는 이러한 개념을 생물학에 도입한 펨토초 생물학이라는 말까지 생겨났다. 현재, 펨토초 화학의 연구 방법이나 개념들은 화학뿐 아니

라 물리학, 생물학은 물론 나노 바이오 공학을 포함한 이 공계 전 분야에 걸쳐 활발하게 응용되고 있다.

펨토초 화학의 핵심은 coherence 효과이다. 100 fs의 펄스폭을 가진 레이저의 경우 불확정성 원리에 의해 그 에너지 불확정성은 약 100cm^{-1} 나 된다. 이러한 펄스에 의해 들뜬 분자들은 에너지 불확정성으로 인해 서로 다른 내부 에너지 상태에 있게 된다. 하지만, 펨토초 레이저의 coherent한 특성에 의해 이 들뜬 분자들은 모두 같은 위상(phase)의 파동함수를 가지게 되고 이들간의 상호작용으로 매우 좁은 폭을 가진 하나의 wave packet을 형성하게 된다. wave packet의 형성은 들뜬 분자들이 마치 한 개의 분자가 움직이는 것처럼 일사 분란한 운동을 한다는 것을 의미하며 우리는 이 wave packet의 운동을 관측함으로써 원자나 분자의 운동모습을 알 수 있게 된다.

Coherence 효과는 분자가 들뜨기 전에 가지고 있던 초기 내부 에너지 분포에도 크게 영향을 받는다. 분자들의 초기 상태가 서로 다르면 펨토초 레이저를 맞더라도 서로 같은 위상을 갖는 파동함수를 생성할 수 없게 된다. coherence 효과에 바탕을 둔 펨토초 화학이 초음속 분자 선에서 생성된 매우 낮은 내부에너지를 갖는 기체 분자에서 처음 시작되었다는 사실은 이것의 중요성을 잘 말해준다.

기체상 분자에 대한 최초의 펨토초 실험에서 사용된 프로브 방법은 분자로부터 방출된 형광을 감지하는 것이었다. 이후, 펨토초 광분해반응 연구에서 분해반응의 생성물들이 무엇인지 알아야 할 필요성이 부각되었고 이 필요성에 의해 점차 광이온화 분광법을 사용한 프로브 방법이 형광 분광법을 대신하게 되었다.

펨토초 광이온화 분광법에서는 펌프펄스에 의해 들뜬 분자나 반응 중간체를 프로브 펄스로 이온화 시킨 후 질량분석기로 검출한다. 이때 검출되는 이온신호의 크기는 들뜬 상태에 있는 분자수와 그 에너지 상태에서의 이온화 효율에 의해 결정된다. 펌프와 프로브 펄스 간의 시간 간격에 따라 이온 신호의 크기가 어떻게 달라지는지 측정하게 되면 들뜬 상태에 놓여있는 분자들이 그 에너지 상태로 얼마나 오랫동안 머물러 있는지 또, 다른 에너지 상태로의 전이는 얼마나 빠르게 일어나는지 등의 정보를 알 수 있다. 다시 말하면 들뜬 에너지 상태의 lifetime을 측정할 수 있다. 최근 이 방법을 사용하여 진행된 아주 흥미로운 연구 중 하나는 DNA와 RNA를 구성하는 5 가지

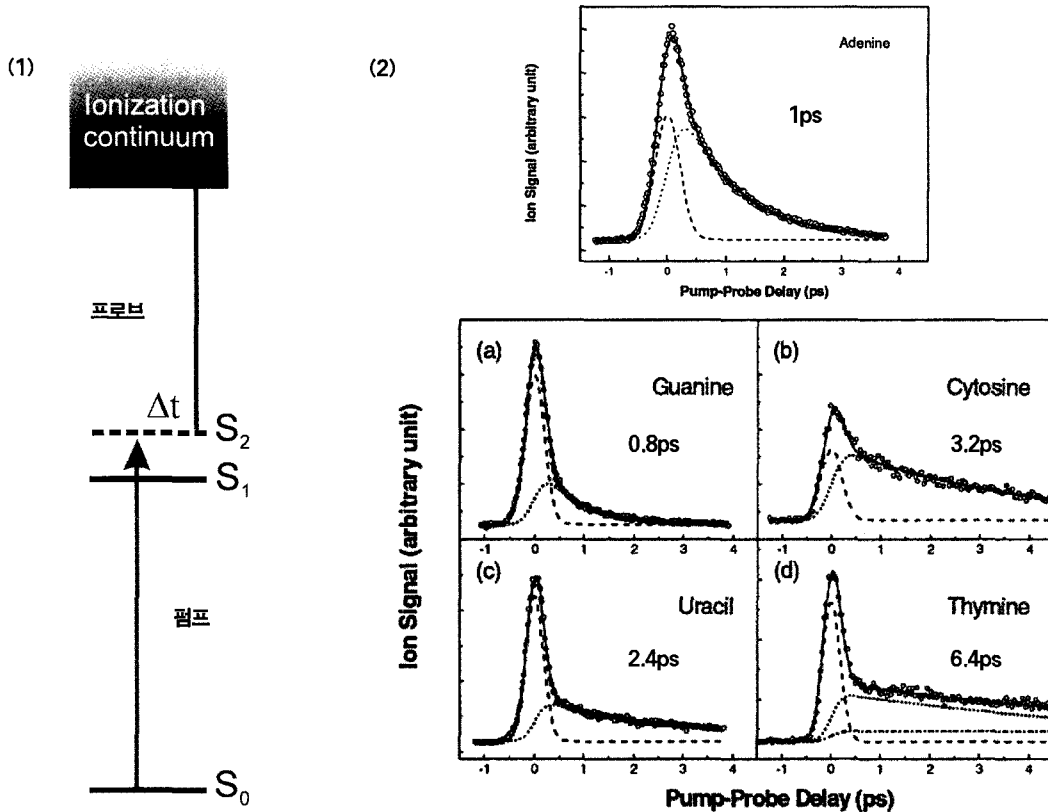


그림 1. (1) 펨토초 광이온화 분광법 (2) 펨토초 광이온화 분광법을 사용하여 얻어진 아데닌, 구아닌, 시토신, 우라실, 티민의 펨토초 시간분해 스펙트럼(참고문헌: 2)

염기인 아데닌, 티민, 구아닌, 시토신, 우라실에 대해 이들이 전자적으로 들뜬 상태의 lifetime을 측정하는 것이다 (그림 1)⁽²⁾.

위의 5가지 염기는 자외선을 매우 잘 흡수한다. 자외선을 흡수하게 되면 분자는 높은 에너지 상태로 들뜨게 되며 이런 높은 에너지 상태에서는 다양한 광화학 반응이 일어날 가능성이 매우 높아지게 된다. DNA내에서 DNA 염기에 의한 광화학 반응은 곧바로 돌연변이나 암 발생과 직결되는 매우 치명적인 결과를 초래한다고 알려져 있다. 하지만 실제로 DNA 내에서 이러한 광화학 반응은 잘 일어나지 않는데 화학자들은 그 이유를 DNA나 RNA 염기들의 들뜬 에너지 상태가 가지는 짧은 lifetime 때문인 것으로 추측하였다. 이 염기들의 실제 lifetime이 바로 최근에 정확히 측정된 것이다. 이 실험에서는 267nm의 자외선 빛으로 5가지 염기 분자를 들뜬 에너지 상태로 전이시킨 후 이 상태의 lifetime을 광이온화 분광법으로 측정하였다. 실험결과 예상했던 대로 위 5가지 염기들이 모

두 1~6 ps의 짧은 lifetime을 가지는 것으로 관측되었다. 특히, 티민(6.4 ps)이나 우라실(2.4 ps)은 DNA나 RNA에서 돌연변이를 유발시키는 분자로 알려져 있는데 측정된 lifetime 역시 다른 염기들에 비해 3배에서 6배정도 긴 것으로 밝혀졌다.

2.2 광전자 스펙트럼을 이용한 펨토초 화학

광이온화 분광법을 프로브 방법으로 사용하게 되면 앞서 본 바와 같이, 펨프펄스에 의해 들뜬 에너지 상태의 lifetime과, 만일 이 들뜬 분자가 다른 에너지 상태로 전이된다면, 그 전이 시간 까지도 쉽게 측정할 수 있다. 하지만 들뜬 분자가 어떤 에너지 상태로 전이 되는지 또는 어떤 전이 과정들을 거쳐 초기의 안정한 상태로 되돌아오게 되는지에 대한 명확한 정보는 얻기 힘들다. 이러한 정보를 얻기 위해 개발된 방법이 펨토초 광전자 분광법이다.

광전자 분광학을 이용한 펄스초 화학

펄스초 광전자 분광법에서는 분자를 이온화 시킬 때 나오는 광전자의 운동에너지를 측정하여 얻은 광전자 스펙트럼을 통해 화학반응의 진행과정을 관측한다. 광전자의 운동에너지는 분자의 처음 에너지 상태와 분자가 이온화된 후 이온의 에너지 상태간의 에너지 차이에 대한 정보를 가지고 있으며, 광전자 스펙트럼에서 보이는 봉우리들의 위치는 이온의 진동에너지 준위에 대한 정보를 가지고 있다. 이와 함께, 광전자 스펙트럼의 전체적인 모양을 결정하는 여러 봉우리간의 상대적인 세기 역시, 중성분자가 가지는 퍼텐셜 에너지 곡선과 이온의 퍼텐셜 에너지 곡선의 상대적 위치와 그 형태, 그리고 중성분자가 퍼텐셜 에너지 곡선의 어느 위치에 있는가에 따라 다른 값을 가지게 된다. 따라서, 시간에 따른 광전자 스펙트럼을 분석하게 되면 반응 중에 생성된 반응 중간체의 구조와 에너지에 대한 정보뿐만 아니라, 들뜬 분자가 다른 에너지 상태로 전이하는 경우, 어떤 에너지 상태로 얼마나 빠르게 전이되는지에 대한 세세한 정보를 얻을 수 있다.

Stolow는 펄스초 광전자 분광법을 사용하여 선형 polyene 분자의 들뜬 에너지 준위에서 일어나는 여러 에너지 준위들간의 상호 전환과정에 대한 연구를 수행하였다⁽³⁾. 이 실험에서 얻어진, 펄스초 광전자 스펙트럼으로부터 선형 polyene 분자가 펌프 펄스에 의해 S_2 상태로 들뜬 후 S_1 상태를 거쳐 처음의 안정한 상태로 돌아가는 전체 전이과정에 대한 명확한 정보를 얻을 수 있었다(그림 2).

2.3 음이온 클러스터에 대한 펄스초 광전자 분광법 연구

광전자 분광법을 이용한 펄스초 화학연구는 중성분자 이외에도 음이온 분자나 음이온 클러스터 내에서 일어나는 다양한 화학반응 연구에도 성공적으로 적용되었다. 초음속 분자선에서 생성되는 기체 분자들은 초음속팽창 동안 겪는 무수한 충돌에 의해 매우 낮은 에너지 상태에

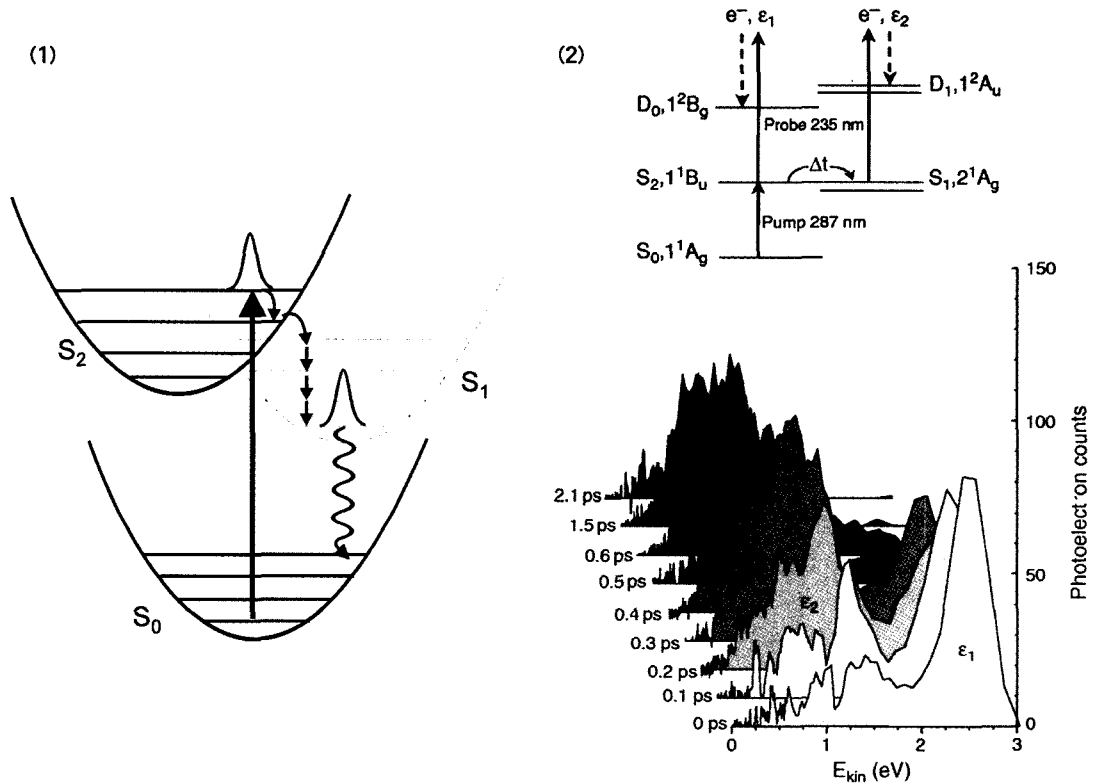


그림 2. (1) 선형 polyene 분자의 들뜬 에너지 상태에서 일어나는 에너지 전이 현상

(2) 선형 polyene 분자의 들뜬 에너지 상태에서 일어나는 여러 에너지 준위들간의 상호 전환과정에 대한 펄스초 광전자 분광학을 이용한 연구(참고문헌: 3)



도달하게 된다. 이러한 낮은 에너지 상태에서는 상온에서는 관측되지 않는 새로운 형태의 분자인 클러스터가 형성된다. 클러스터는 여러 개의 분자들이 반데르발스 힘과 같은 약한 힘으로 결합된 분자들의 집합체를 말한다. 초음속 분자선에서는 하나의 분자로부터 수십 수백개의 분자가 결합된 클러스터에 이르기까지 다양한 크기의 클러스터들이 생성된다. 이 클러스터들의 물리, 화학적인 성질들을 그 크기에 따라 연구하게 되면 하나의 분자가 가지고 있는 성질이 나노 크기의 클러스터를 거쳐 거시체에 이를 때까지 어떻게 변화 발전되는지 또 그 과정에서 어떤 새로운 성질들이 발현되는지에 대한 연구가 가능하다.

하지만, 이러한 연구를 위해 먼저 해결 되어야 할 문제는 어떻게 서로 다른 크기의 클러스터들을 구별하여 선택적으로 연구할 수 있는가 하는 것이다. 사실, 중성 클러스터들을 기체상에서 그 크기별로 선별할 수 있는 방법은 거의 전무하다. 유일한 방법은 이것들을 이온화 하여 질량 분석기로 검출하는 것인데 이온화과정 동안 일어나는 분해반응 때문에 우리가 검출한 이온이 과연 이 질량을 가진 중성분자로부터 온 것인지 아니면 더 큰 크기의 클러스터에서 분해되어 형성된 것인지 알 방법이 없다.

음이온 클러스터로 가면 이야기는 달라진다. 말 그대로 음전하를 가지고 있기 때문에 아주 간단한 장치, 예를 들

면 두개의 전극판만 가지고도 서로 다른 크기의 클러스터들을 쉽게 분리하여 연구할 수 있다.

음이온 클러스터에 대한 최초의 펄토초 실험은 버클리 대학 화학과의 Neumark 그룹에서 수행되었다⁴⁾. 이후, 음이온 금속 클러스터의 들뜬 에너지 상태에서 일어나는 에너지 이완 현상에 대한 연구⁵⁾와 음이온 산소 클러스터의 분해 과정에 대한 펄토초 연구가 그 뒤를 이었다. 음이온 산소 분자는 생화학적으로 매우 중요한 분자로서 DNA와 결합하는 항암제의 항암 작용에서 중심적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 음이온 산소 클러스터 그 자체도 매우 흥미로운 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있는데, 그 중 첫 번째는 산소 분자 두 개가 결합된 O_4^- 가 음이온 산소 클러스터의 중심 이온을 형성한다는 것이다. 한 개의 산소 분자는 여분의 전자와 결합하여 안정한 음이온을 형성한다. 하지만, 두 개의 산소 분자가 결합된 클러스터의 경우 여분의 전자는 하나의 산소분자에만 속하지 않고 두 산소 분자에 똑같이 공유되면서 안정한 O_4^- 이온을 형성한다. 더 큰 크기의 클러스터에서는 이 O_4^- 이온에 산소 분자가 용매 분자로서 결합된 구조를 가진다. 두 번째는 이 음이온 산소 클러스터가 적외선 빛을 흡수하면 중심 이온인 O_4^- 가 가지고 있던 여분의 전자가 주위에 결합된 용매 산소 분자로 옮겨가는 charge-transfer-to-solvent(CTTS) 에너지 준위로의 전

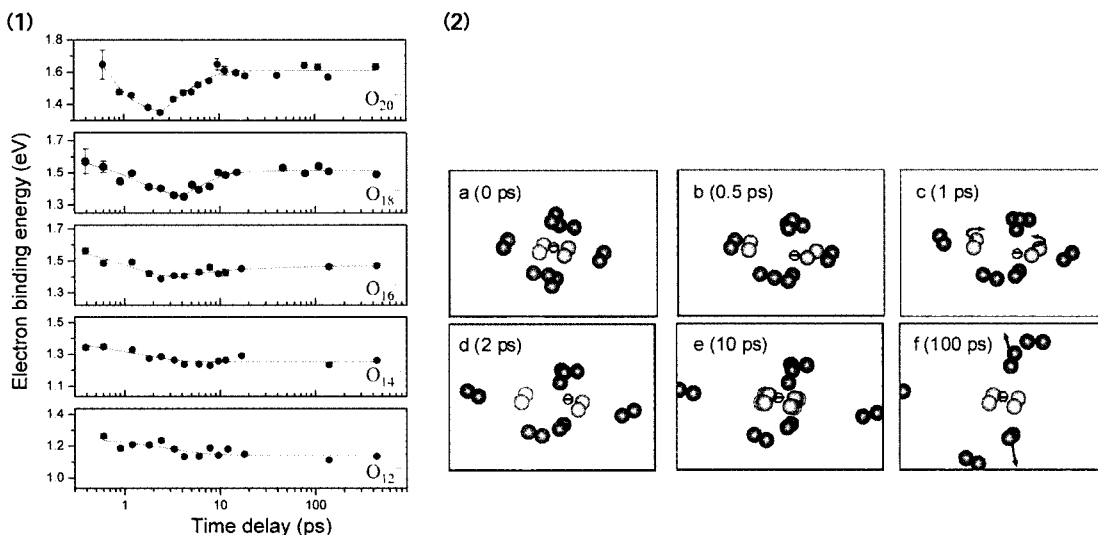


그림 3. 음이온 산소 클러스터의 분해 반응에서 관측되는 O_4^- 의 재결합반응

(1) 광분해반응을 통해 생성된 O_2^- 의 광전자 스펙트럼이 시간에 따라 변화하는 모습을 나타낸 도표. 각 점은 O_2^- 광전자 스펙트럼의 봉우리 위치를 나타낸다.

(2) 광분해 반응에 의해 생성된 O_2^- 과 O_2 가 주위 용매 분자들과의 충돌에 의해 다시 재결합반응을 거쳐 O_4^- 를 형성하는 과정을 나타낸 그림(참고문헌: 6)

이가 일어나며 이 과정에서 생성된 O_2^- 가 클러스터로부터 떨어져 나오는 분해반응이 진행된다는 것이다.

우리는 음이온 산소 클러스터에 대해 펄초 광전자 분광법을 적용함으로써 CTTS 상태에서 일어나는 분해 반응에 대해 연구하였다⁶⁾. 먼저 800nm 펄초 펄스로 음이온 클러스터를 CTTS 상태로 전이시켜 분해반응을 유발시킨 후 생성되는 O_2^- 를 광전자 분광법을 사용하여 검출하였다. 실험 결과 O_2^- 는 두 가지 서로 다른 경로를 통해 생성되며 이 두 분해 과정의 분해 시간은 클러스터 크기에 따라 매우 다른 경향성을 가지고 변화한다는 것이 관측되었다. 흥미로운 것은 용액상의 분해 반응에서만 주로 관측되던 재결합 과정이 그 크기가 수 억, 수 천 배나 작은 클러스터에서도 관측되었다는 사실이다. 이번 실험에서, 크기가 큰 음이온 산소 클러스터의 경우 O_4^- 이온이 O_2 와 O_2^- 로 분해되는 과정에서 주위를 둘러싼 용매 산소 분자들과의 충돌에 의해 다시 원래의 O_4^- 를 형성하는 재결합 반응이 관측되었다(그림 3).

음이온 분자나 클러스터를 이용하면 지금까지 관측하기 어려웠던 기저상태의 반응에 대한 연구도 할 수 있다. 지금까지의 펄초 화학은 펄프 펄스에 의해 들뜬 에너지 준위에서 모든 반응이 진행되는 광화학 반응에 대한 연구가 대부분이었다. 하지만 유기화학 실험실이나 일상 생활에서 일어나는 화학반응은 많은 경우 전자적으로 들뜨지 않은 기저 상태에서 일어난다. 하지만, 기저상태에서 일어나는 반응에 대한 펄초 연구는 그 실험상의 어려움으로 인해 거의 이루어지지 못했다. Woste는 세계 최초로 기저 상태에서 일어나는 화학 반응에 대한 펄초 화학연구를 음이온 클러스터를 이용하여 수행하였다⁷⁾. Ag_3^- 은 선형구조를 가지고 있지만 기저상태의 Ag_3^- 는 삼각형 구조가 더 안정하다. Woste는 선형의 Ag_3^- 에 대해 400nm의 펄초 펄스를 조사하여 중성의 Ag_3 를 만든 후 이 Ag_3 가 기저상태의 퍼텐셜 에너지 곡선을 따라 선형에서 삼각형의 구조로 바뀌는 과정을 역시 400nm의 프로브 펄스를 이용한 이광자이온화 법을 사용하여 관측하였다. 일명, 음이온-중성-양이온(negative to neutral to positive, NeNePo) 분광법이다. 이 방법은 실험이 매우 어렵다는 점과 이온화 하는 과정에 관여하는 들뜬 에너지 준위의 퍼텐셜 역시 실험결과에 영향을 미치기 때문에 같이 고려해야 한다는 복잡함이 있어 아직 그리 활발히 응용되지는 못하고 있다.

2.4 광전자 이미징법

지금까지 논의된 펄초 광전자 분광법에서는 프로브 펄스를 맞고 분자로부터 튀어나오는 전자의 운동에너지만을 측정하였다. 하지만 튀어나오는 전자의 운동에너지뿐 아니라 튀어나오는 방향 역시 매우 중요한 정보를 가지고 있다. 광전자의 운동에너지와 함께 프로브 펄스의 편광 방향에 대해 튀어나오는 전자의 운동방향까지 동시에 측정하는 프로브 방법을 광전자 이미징법이라고 한다⁸⁾. 광전자 이미징법에서는 광전자의 운동방향 분포를 측정하기 위해 광전자 분광기의 전자 검출기 대신 position sensitive detector를 사용한다. 이것은 이 감지기에 도달하는 전자의 속도뿐 아니라 감지기의 xy 평면상에서 어느 부분에 전자가 도달하였는지를 동시에 측정할 수 있는 검출기이다. 튀어나오는 전자의 운동 방향은 그 전자가 속해있던 에너지 준위의 파동함수 형태에 크게 의존한다. 따라서 시간에 따른 광전자 운동 방향의 분포 변화를 측정하게 되면 직접적으로 들뜬 상태에서 일어나는 에너지 준위간의 전이뿐 아니라 분자 내의 전자 분포 변화를 동시에 관측할 수 있어 반응 과정에 대한 보다 깊은 이해를 얻을 수 있다⁹⁾. 또한, 광전자의 운동방향 분포를 결정하는 파동함수는 분자축과 함께 회전하므로, 광전자의 운동방향 분포를 시간에 따라 측정하게 되면 분자의 회전 운동에 대한 정보도 함께 얻을 수 있다(그림 4)¹⁰⁾.

3. 결론

자연계에서 일어나는 많은 현상들을 그것이 일어나고 있는 동안 실시간에서 관측하고자 하는 펄초 화학은, 이제까지 정적인 연구 대상으로만 생각했던 자연 현상을 매우 빠르게 움직이며 변화하는 역동적인 연구 대상으로 바꾸어 놓았다.

1987년 최초의 펄초 실험이 ICN 분자에 적용된 이후 펄초 화학은 물리학, 화학, 생물학을 포함한 자연과학의 전 영역뿐 아니라 공학 및 의학 분야에 걸쳐 매우 큰 영향력을 가진 학문으로 성장하였다. 연구 대상에 있어서도 아주 작은 기체 분자에서부터 유기 분자, 그리고 최근에는 생체 내 거대 분자인 단백질과 DNA에 이르기까지 거의 모든 물질을 포괄할 정도로 확대 되었다. 또한,

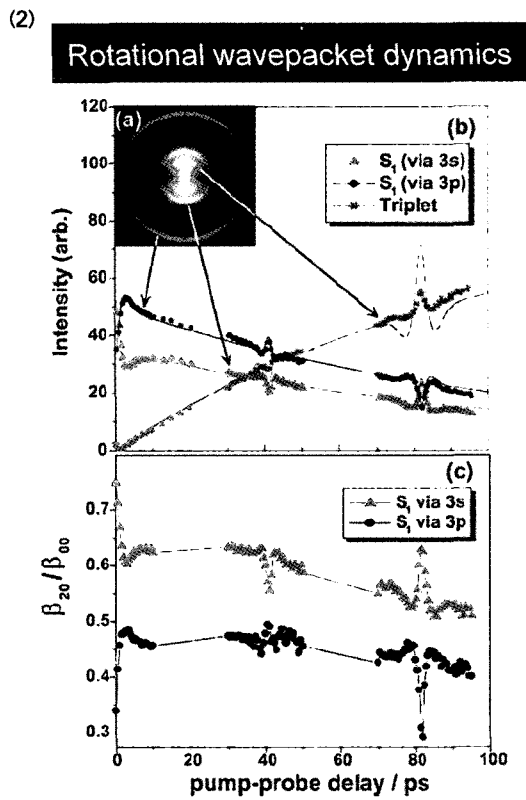
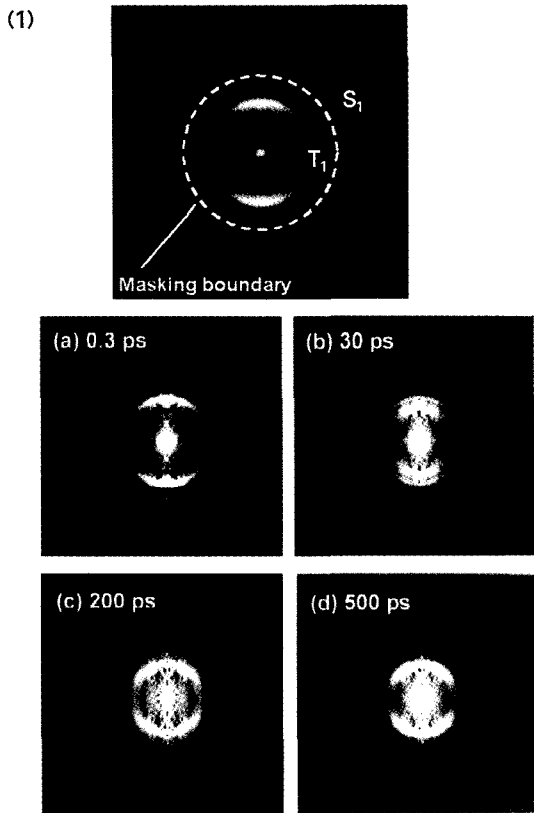


그림 4. (1) 펄프 펄스로 pyrazine 분자를 S_1 상태로 들뜨게 한 후 프로브 펄스로 이온화 시켜 생성된 광전자를 광전자 이미징법을 사용하여 측정한 모습. 시간이 지남에 따라 S_1 상태에서 나온 광전자의 신호는 점차 흐려지는 반면 중간의 T_1 상태에서 나오는 광전자의 신호는 점차 강해진다(참고문헌: 9)
 (2) 펄프초 광전자 이미징법을 사용하여 분자의 회전운동을 관측한 그림(참고문헌: 10)

연구 방법도 분광학적인 방법에서 전이상태의 분자구조를 직접 볼 수 있는 x-ray 회절법이나 전자 회절법 등을 도입함으로써 점차 새로운 방향으로의 발전을 준비하고 있다.

이 글에서는 기체상에서 일어나는 다양한 화학반응 연구를 위해 사용되는 연구방법 중 광전자 분광법을 사용한 펄프초 연구에 대해 알아보았다. 여기에 소개된 몇 가지 예는 이 분야에서 진행된 연구 중 극히 일부에 불과하며 그 밖에 다양한 많은 연구들이 현재 여러 분자계에 대해서 활발히 진행되고 있다. 특히, 최근에는 수 펄프초에서 심지어는 수백 아토초의 펄프폭을 갖는 레이저가 개발되어 펄프초 화학연구에 응용되기 시작하고 있다. 이러한 짧은 펄프폭을 갖는 레이저를 사용하게 되면 지금까지는 너무 빨라 볼 수 없었던, 분자 내 전자들의 운동까지도 관측할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 이러한 빠른 전자의 운동을 관측하기 위해서는 전자의 운동에너지와 함께 각

운동량 분포를 동시에 측정할 수 있는 프로브 방법이 필요한데, 펄프초 광전자 분광법 또는 펄프초 광전자 이미징법은 이러한 연구에 있어 앞으로 핵심적인 역할을 담당할 것으로 기대된다.

참고문헌

- (1) Zewail, A. H. "Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture)", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2586.
- (2) Kang, H.; Lee, K. T.; Jung, B.; Ko, Y. J.; Kim, S. K. "Intrinsic Lifetimes of the Excited State of DNA and RNA Bases", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12958.
- (3) Blanchet, V.; Zgierski, M. Z.; Seideman, T.; Stolow, A. "Discerning vibronic molecular dynamics using time-resolved photoelectron spectroscopy", *Nature*, **1999**, *401*, 52.
- (4) Greenblatt, B. J.; Zanni, M. T.; Neumark, D. M. "Photodissociation of $I_2^-(A, n$

광전자 분광학을 이용한 펄초 화학

- Clusters Studied with Anion Femtosecond Photoelectron Spectroscopy", *Science*, **1997**, *276*, 1675.
- (5) Pontius, N.; Luttgens, G.; Bechthold, P. S.; Neeb, M.; Eberhardt, W. "Size-dependent hot-electron dynamics in small Pd_n⁻ clusters", *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10479.
- (6) Kim, N. J.; Paik, D. H.; Zewail, A. H. "Femtosecond dynamics of solvated oxygen anions. II. Nature of dissociation and caging in finite-sized clusters", *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6930.
- (7) Leisner, T.; Vajda, S.; Wolf, S.; Wöste, L.; Berry, R. S. "The relaxation from linear to triangular Ag₃ probed by femtosecond resonant two-photon ionization", *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1017.
- (8) Chandler, D. W.; Houston, P. L. "Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization", *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1445.
- (9) Wang, L.; Kohguchi, H.; Suzuki, T. "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging", *Faraday Discuss.* **1999**, *113*, 37.
- (10) Tsubouchi, M.; Whitaker, B. J.; Wang, L.; Kohguchi, H.; Suzuki, T. "Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse", *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4500.

약 력



김남준

2003년 3월 - 현재: 충북대학교 자연과학대학 화학과 전임강사
재직 중
2000년 10월 - 2003년 2월: 캘리포니아 공과대학 화학과
박사후연구원
1994년 3월 - 2000년 2월: 서울대학교 자연과학대학원 화학과
박사
1992년 3월 - 1994년 2월: 서울대학교 자연과학대학원 화학과
석사
1988년 3월 - 1992년 2월: 서울대학교 자연과학대학 화학과
학사
