



XFEL 분과

X-선 산란 액체 산란 기법을 이용한 분자내 전하 분포 및 결합 분해 방향 규명

화학 반응이 어떻게 일어나는지 이해하기 위해서는 반응 중에 변화하는 에너지 준위 뿐만 아니라 구조 변화를 관찰하는 것이 중요하다. 지금까지의 많은 연구들을 통해 다양한 화학 반응들의 메커니즘이 규명 되어 왔으나, 이러한 화학반응의 메커니즘 규명은 극초단 시간에서의 분광 특성을 이용한 에너지 준위 해석이나 반응 전후 물질 분석을 통한 연구에 한정되어 왔다. 이러한 시간 분해 분광 기술은 에너지 상태에 대한 민감도를 기반으로 반응중에 나타나는 에너지 흐름에 대한 직접적인 정보를 제공하기 때문에 실시간으로 일어나는 화학 반응을 관찰하기 적합하다고 할 수 있으나, 구조적인 정보가 매우 한정적이기 때문에 화학 반응 중에 나타나는 구조 동역학의 관찰이 힘들다는 한계점이 있다. 반면에 시간 분해 산란 기법은 물질의 구조에 대한 높은 민감도를 가지기 때문에 분자나 시스템이 보이는 시간에 따른 구조 변화를 직접 추적할 수 있다.

이러한 에너지나 구조 뿐만 아니라 화학 반응의 특성과 방향성에 영향을 주는 요소가 있는데, 이는 분자의 전하 분포와 전하 분포의 변화이다. 분자 내의 전하 분포는 분자간의 상호 작용을, 나아가 광화학적 특성을 결정한다. 때문에 전반적인 화학반응 외에도 광전소재 및 전기화학 장치와 같은 전하 이동 과정을 수반하는 반응등에서 이러한 전하의 변화를 파악하는 것은 매우 중요하다. 이러한 중요성에도 불구하고, 분자내 전하 관측은 실험 방법의 한계로 인해 고체 또는 고체 표면의 단분자 등에만 매우 제한적으로 활용 될 수 밖에 없었다. 따라서 이러한 방법을 이용해서는 대부분의 화학반응이 일어나는 액체상의 분

자가 갖는 전하 분포를 측정 할 수 없었다. 예를 들어, I_3^- 와 같은 단순한 분자의 경우에도 용액내에서 I_3^- 가 어떠한 전하 분포를 가지는지에 대해서 밝혀진 바 없다[그림 1(a)]. 또한, 이러한 I_3^- 의 전하 분포가 기저 상태와 여기 상태의 결합 분해 과정에 영향을 줄 것이라 여겨지고 있으나, 이러한 상관관계 또한 실험적으로 관찰되어 온 바가 없다 [그림 1(b)]. 예를 들어 광여기에 의해 I_3^- 가 I_2^- 와 I^- 로 분해되는 것은 알려져 있으나, 비대칭 구조를 가진 I_3^- 의 두 I-I 결합 사이에서 어떤 결합이 해리되는 것인지에 대해서는 여전히 밝혀지지 않았다. 뿐만 아니라, 바닥 상태에서 I_3^- 와 $I^- + I_2$ 사이의 평형을 유지하기 위해서 어떠한 결합이 끊어질 것인지에 대한 의문도 해결되지 않은 상태이다. 본 연구에서는 실험을 통해 용액상의 분자가 가지는 전하 분포를 결정하고 여기서 나타나는 결합 분해 방향을 규명함으로써 물질이 용액상에서 보이는 전하 특성과 이에 따른 반응 경향성을 확인하였다.

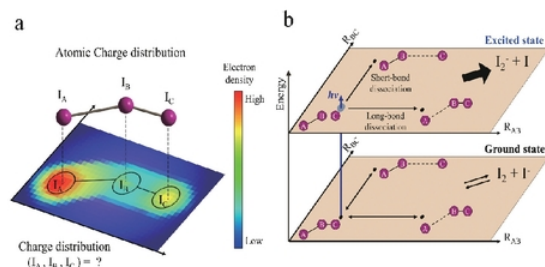


그림 1. I_3^- 의 역학 및 구조에 대한 기본적인 질문들. (a) I_3^- 내의 전하 분포는 실험적으로 결정된 바 없으며, (b) I_3^- 가 여기시와 기저 상태에서 보이는 분해 경향에 대한 실험 근거가 보고된 바 없다.



본 연구에서는 이러한 질문을 해결하기 위해 포항가속기연구소 (PAL)의 4세대 방사광 광원 (XFEL)을 이용하여 시간 분해 X선 용액 산란 (TRXL) 실험을 진행하였고, 시간분해 X선 산란 신호를 분석했다. 이러한 XFEL에서 측정된 TRXL 데이터는 싱크로트론에서 측정된 이전의 실험결과보다 훨씬 더 나은 신호 대 잡음비 (SNR)를 가지고 있기 때문에, 개선된 SNR을 통해 기저 상태 I_3^- 의 분자 구조를 보다 정확히 결정하는 것이 가능했고, 나아가 이전 연구에서 결정할 수 없었던 분자내 전하 분포를 결정할 수 있었다. 높은 SNR 이외에도 XFEL에서의 실험 결과는 선형으로 편광된 여기광원에 의해 발생하는 분자의 정렬이 관찰 될 수 있기 때문에 이방성 신호의 분석을 통해 물질의 확산에 관한 정보를 추가적인 정보를 얻어낼 수 있었다. 따라서, 4세대 TRXL 데이터 분석에서 이방성 신호를 분리해낼 필요가 있었고, 이를 위해 등방성 신호 (ΔS_{iso})와 이방성 신호 (ΔS_{aniso})를 2D 산란 패턴으로부터 분리해냈다.

이러한 신호들을 이용해 I_3^- 가 보이는 광분해 구조 동역학을 규명하기 앞서, 바닥 상태에서 메탄올 용액내의 I_3^- 가 보이는 구조 및 전하 분포를 결정하기 위해 100 ps에서 산란 신호를 사용한 구조적 분석을 수행하였다. 100

ps에서는 I_2^- 와 I만이 존재하기 때문에 I_3^- , I_2^- 및 I의 Debye 산란 곡선을 이용하여 산란 데이터 피팅을 진행하였다. 우선 MD 시뮬레이션을 이용해 이러한 피팅에는 용매-용질 간의 구조 변화가 주된 요소로서 작용하였다는 것을 확인하였다. 이러한 분자내 전하 분포가 용질 주변의 용매 배열에 큰 영향을 미친다는 것을 확인 하였으므로, TRXL 신호의 케이지 항 (용매-용질간 분포 변화로 인해 발생하는 신호)의 변화를 추적한다면 TRXL 데이터로부터 전하 분포를 결정할 수 있을거라 판단할 수 있었다. 따라서 이러한 결과를 기반으로 분자의 개별 원자의 전하 분포 분석을 진행하였다.

전하 분포 분석을 위하여 I_3^- 를 구성하는 각각 원자 I_A , I_B 및 I_C 가 가질 수 있는 모든 전하 분포를 가정하였으며, 이를 기반으로 MD 시뮬레이션을 진행 한 뒤 산란 신호 분석을 진행하였다. 분석을 위해 0 ~ 1 e- 범위의 전하를 가지는 3개의 원자에 대하여 가능한 조합을 총 66개의 그리드 포인트로 나타내었으며, 이때 실험 결과와 가장 잘 맞는 산란 신호를 보인 모델은 (I_A, I_B, I_C) = (-0.9 e, 0.0 e, -0.1 e)를 가지며 비대칭 구부러진 구조 ($R_{AB} = 3.09 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $R_{BC} = 2.96 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 및 $\theta = 152 \pm 0.4^\circ$)를 가지는 I_3^- 였다 [그림 2(a)]. 최적화된 원자 전하 분포는 음

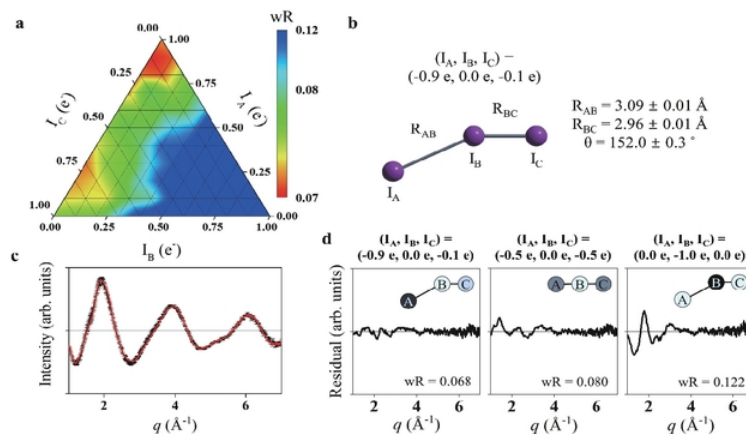


그림 2. 메탄올에서의 I_3^- 의 전하 분포. (a) 가능한 모든 전하 분포에 대한 피팅 결과 (b) 데이터 분석을 통해 결정된 메탄올 내의 I_3^- 구조 및 전하 분포 (c) 데이터 피팅 결과 (d) 전하 모델들 간의 피팅 결과 차이