



용액속 화학결합 순간을 포착하는 펨토초 X-선 산란법

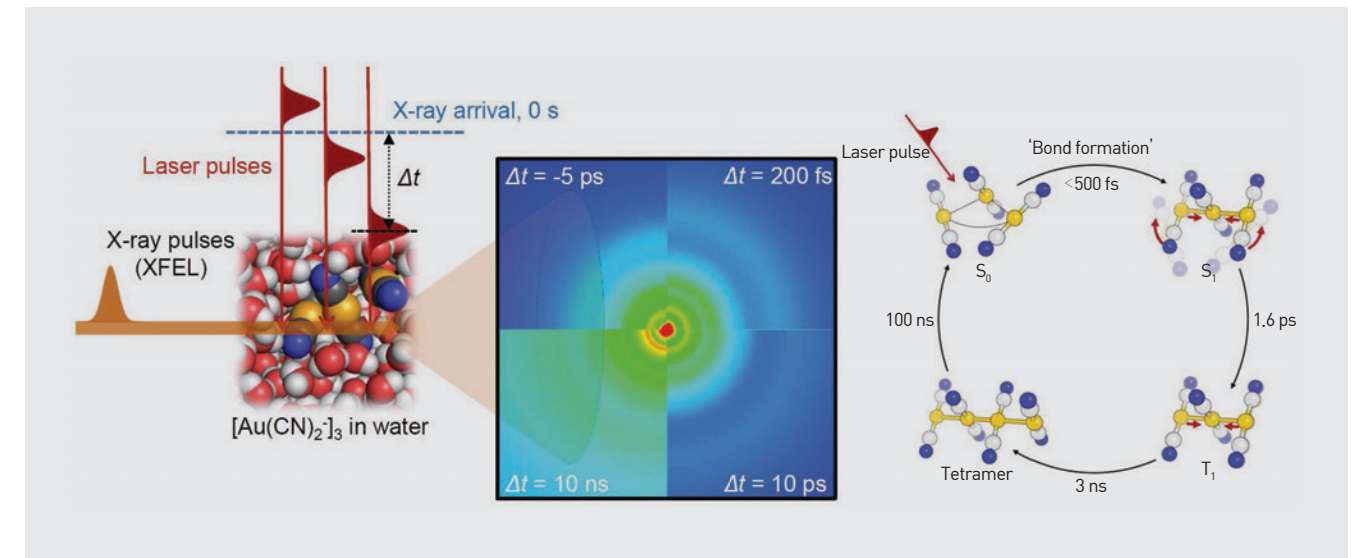
원자간 결합의 형성은 화학 반응의 필수 과정이지만, 용액상 화학 결합 형성의 동역학 연구는 원자들의 느린 확산 과정을 필요로 하는 이차 반응의 특성 때문에 그동안 많이 연구되지 못했다. 이런 어려움을 극복하기 위해 결합 형성이 확산에 영향 없이 레이저펄스에 의해 개시될 수 있는 금 삼합체 화합물을 실험 대상으로 선정하였다. 펨토초 X-선 산란법을 적용하여 용액상의 화학 결합 형성의 순간을 포착하는데 성공하였고, 이후에 나타나는 반응 중간체들의 3차원 구조 또한 밝혀낼 수 있었다. 펨토초 X-선 산란법은 광반응의 전체 과정을 실시간으로 시각화할 수 있는 실험적 기법으로, 화학, 생물학적 반응의 동역학 연구를 위해 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

화학과 이효철

- 모든 화학 반응은 원자간 결합의 생성과 분해를 통해 진행되기 때문에 화학 반응의 이해를 위해서는 결합의 생성과 분해의 동역학 연구가 필수적이다. 화학 결합 분해의 극초단 동역학은 시간 분해 실험 기법들을 통해 많이 연구되어 왔지만, 화학 결합의 형성 과정은 이차 반응의 특성상 연구되기 힘들었다. 결합의 형성은 두 원자가 확산을 통해 만나야 하고, 이 과정을 용액상 여러 분자들에 대해 동시에 개시시키고 높은 시간분해능으로 동역학을 연구하는 것이 매우 힘들기 때문이다. 이번 연구에서는 이런 한계를 극복하기 위하여 레이저 펄스에 의해 분자가 여기되면 확산 과정 없이 화학 결합이 형성될 수 있는 금 삼합체 화합물([Au(CN)₂]₃)을 실험 대상으로 선정하였다. 적당한 실험 대상을 선정 하는 일 외에도 화학 결합의 순간을 관측하기 위해서는 펨토초(10⁻¹⁵초), 수옹스트롬(ångström, 1Å = 10⁻¹⁰meters) 수준의 높은 시공간분해능을 가진 실험 기법이 요구된다. 이를 위해 펨토초 X-선 산란법을 적용하였다. 펨토초 X-선 산란법은 기존의 3세대 싱크로트론을 이용한 X-선 산란법이 피코초(10⁻¹²초) 수준의 시간분해능을 가졌던 것에 비해 엑스선 자유전자 레이저의 개발과 함께 펨토초 수준으로 시간분해능이 향상되었고, X-선 산란 현상을 이용하여 옹스트롬 이하 수준의 공간분해능을 갖기 때문에 펨토초 X-선 산란법을 통해 화학 결합의 순간을 포착하고자 하였다.

- 펨토초 X-선 산란법 실험에서는 펨토초 레이저 펄스를 이용하여 광반응을 개시시킨 뒤, 펨토초 엑스선 펄스의 도착 시간을 달리하며 시간에 따른 X-선 산란 이미지를 얻게 된다. X-선 산란 이미지는 분자의 삼차원 구조와 푸리에 변환 관계를 갖기 때문에 산란 이미지로부터 분자의 삼차원 구조를 결정할 수 있다. 즉, 반응이 진행됨에 따른 분자의 구조 변화를 실시간으로 관측할 수 있게 된다.

이번 연구에서 화학 결합의 극초단 동역학 연구를 위해 선정한 금 삼합체 화합물 수용액에 레이저 펄스를 조사한 뒤, 시간에 따른 X-선 산란 이미지를 얻어 금 삼합체 내부의 구조 변화를 시간에 따라 관측할 수 있었다. 그 결과, 500펨토초 이내에 일어나는 화학 결합의



순간을 포착하였고, 이후에 나타나는 반응 중간체의 구체적인 3차원 구조를 Å 이내의 공간분해능 수준으로 밝혀낼 수 있었다.

금 삼합체 화합물의 금 원자들은 바닥상태에서 상대적 효과에 의해 인접하여 위치하고 있는데, 레이저 펄스가 조사되면 화학 결합이 형성되어 시작되어 첫 번째 반응 중간체인 S1구조가 된다. 바닥상태의 인접한 두 금 원자 사이의 거리는 각각 3.3, 3.9 Å로 결정된 것에 비해 S1구조의 인접한 두 금 원자 사이의 거리는 모두 2.8 Å로 나타나 화학 결합이 형성됨에 따라 원자 사이의 거리가 줄어드는 것이 관측되었다. 덧붙여, 세 개의 금 원자는 선형 구조를 갖는 것으로 밝혀졌으며, 이 과정은 500펨토초 이내에 진행되는 것으로 확인되었다. S1구조는 1.6피코초의 시간상수로 두 번째 반응 중간체인 T1구조로 전이되는 것이 관측되었고, T1구조는 선형 구조는 유지한 상태에서 더욱 짧은 결합 길이를 갖는 것으로 밝혀졌다. 나노초의 시간대에서는 외부의 금 단량체 하나가 더 결합을 형성하여 사합체 분자가 형성되는 것이 관측되었고, 이 사합체 분자는 수백나노초의 시간이 지나면 바닥상태로 돌아오는 것으로 밝혀졌다.

펨토초 X-선 산란법을 이용하면 기존의 X-선 산란법으로 관측하지 못했던 펨토초 시간대에 일어나는 구조동역학 연구가 가능해질 것이다. 예를 들어, 분자의 여기 이후에 생성되는 양자역학적 파동 다발의 움직임이나 분자의 진동, 회전운동을 관측할 수 있을 것이다. 더 나아가 실험 대상을 단백질에까지 확장하면, 단백질 구조 변화의 태동 단계를 밝혀낼 수 있을 것으로 예상된다. 단백질이 관여하는 반응의 초기 변화에 대한 정확한 이해를 바탕으로, 반응의 제어는 물론이고, 질병 치료, 신약 개발에 필요한 기초 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

- 본 연구에서 개발된 펨토초 X-선 산란법 실험과 데이터 분석 기법을 이용하면 펨토초 시간대에 일어나는 분자의 진동, 회전운동과 같은 극초단 구조동역학 연구가 가능케 될 것이다. 향후 펨토초 엑스선 회절법을 단백질의 단계별 구조 변화를 밝히는 데 적용할 계획으로, 단백질 반응의 제어, 질병 치료, 신약 개발 등의 연구에 응용될 것으로 기대된다.

그림 1.

펨토초 X-선 산란법 실험과 회절 데이터 분석: 레이저 펄스와 엑스선 펄스의 시간 간격을 조절하여 반응의 개시 이후의 시간별 회절 이미지를 얻고, 이를 분석하여 분자의 삼차원 구조를 결정한다.

연구비 지원

기초과학연구원(IBS-R004-G2)

연구 실적

Direct observation of bond formation in solution with femtosecond X-ray scattering Nature, 518, 385-389(2015)