분광학의 최첨단: 상관회전정렬분광의 원리와 응용

DOI: 10.3938/PhiT.24.045

Thomas Schultz · Christian Schröter · 이종찬

Crazy for CRASY: Combining High-resolution and Ultrafast Measurements

Thomas SCHULTZ, Christian SCHRÖTER and Jong Chan LEE

The Schultz laboratory at UNIST is working on a novel type of correlated laser spectroscopy with the name “Correlated Rotational Alignment Spectroscopy” (CRASY). Molecules in a vacuum spectrometer interact with multiple femtosecond laser pulses in the infrared and the UV-vis regions. The resulting data allow the simultaneous spectroscopic characterization of multiple molecular properties, such as the molecular composition, rotational structure, and electronic structure. All properties can be assigned for multiple species in inhomogeneous samples, *e.g.*, samples containing isotopic impurities, isomers, or different chemical species. The method offers exciting new spectroscopic capabilities and will hopefully expand the analytical toolbox for all molecular sciences in the near future.

서론

If I had a hammer,

저자약력

Thomas Schultz 교수는 1999년 ETH Zurich에서 박사 학위를 취득하였다. 2013년 울산과학기술원 화학과에 부임 후 현재 부교수로 재직 중이며, 상관 회전 정렬 분광연구를 주제로 그룹리더로서 도약연구과제를 수행하고 있다. (schultz@unist.ac.kr)

Christian Schröter 박사후 연구원은 2008년 the Free University Berlin에서 물리학 diploma를 받고, 2012년 Free University Berlin과 the Max-Born-Institut Berlin에서 물리학 박사학위를 받았다. 2013년 울산과학기술원 화학과 박사후 연구원으로 있으며, 상관 회전 정렬 분광연구를 수행하고 있다.

이종찬 학생은 2015년 울산과학기술원 화학과를 졸업했고, 현재 동대학원에서 새로운 분광학 장비 개발에 관해 연구하고 있다

Fig. 1. Spectroscopic regime of correlated rotational alignment spectroscopy (CRASY) compared to existing regimes of one- and two-dimensional spectroscopy. NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; 2D THz: two-dimensional terahertz spectroscopy; 2D IR: two-dimensional infrared spectroscopy; 2D UV-vis: two-dimensional ultraviolet-visible spectroscopy.

I'd hammer in the morning,

I'd hammer in the evening,

All over this land.

...

If I had a bell,

I'd ring it in the morning,

I'd ring it in the evening,

All over this land.

(Song by Lee Hays and Pete Seeger, 1949)

만약 망치로 종을 친다면, 종 고유의 음색이 울릴 것이다. 발산하는 음색, 혹은 음파는 종 고유의 진동수들로 이루어져 있다. 따라서 망치로 인해 발생한 진동은 종 고유의 음색과는 관계없이 어떠한 종에서 생겨난 발산을 분석하기에 적합하다고 볼 수 있다. 이와 유사한 실험적 접근은 시간 영역 분광학에서 사용된다. 짧은 전자기파로 인한 충동적인 들뜸은 분자나 원자

Fig. 2. Group photo: CRASY Lab found in <http://crasy.org/WP/group>.

가 들뜨게 하고 이것들은 특정 고유진동수만을 발산한다. 발산된 파장의 푸리에 분석은 완전한 스펙트럼을 얻는데 사용된다.

만약 종을 두 번 치면 무슨 일이 일어날까? 두 번째 충돌로 인해 어떤 진동수들은 증폭되고 어떤 진동수들은 상쇄될 것이다. 두 충돌의 상대적인 시간차는 증폭되는 진동수를 선택하고 종의 진동수 반응에 따른 “correlated”라는 추가적인 척도를 제공한다. 이에 상응하는 분광학 실험들은 상관분광 혹은 2차원 분광기라고 불린다. 시간 영역과 상관된 분광실험의 가치는 이미 핵자기 공명 분광학(NMR) 분야에서 놀랍도록 이용되고 있다. NMR에서 하나 혹은 복수의 전자기파가 핵 스핀을 전이시키고 발산된 전자기파는 푸리에로 분석된다. 시간 영역과 상관인 NMR(COSY)의 개발은 1991년 Richard Ernst^[1]와 2003년 Kurt Wuthrich^[2]를 노벨상으로 이끌었다.

최근 들어 상관 분광 실험들은 광학 체계에서 진동^[3,4]과 전자 진동^[5-7]의 상관 효과를 분석하기 위해 개발되어 왔다. 몇몇 실험들의 결합이나, 핵스핀, 진동, 전자 진동 상태의 space coupling을 통해 밝혀냈다. 다음 자료는 현재까지 조사된 분광학의 진동수 범위를 이용하여 x와 y축을 정하여 분광학의 능력을 2차원 형태로 표현한 것이다. 그림 1은 현존하는 상관 실험들이 증명한 진동수 영역을 보여준다. 위와 같이 논의된 모든 2차원적 방법은 밝혀낼 수 있는 진동수 범위가 2차원 진동수 축 사선에 근접되어 있다.

상관 회전 정렬 분광학(CRASY: Correlated Rotational Alignment Spectroscopy)와 함께, 우리는 초고속 펌프 프로브 분광학에서 관측 가능한 모든 것과 회전 스펙트럼의 상관관계를 보여주는 새로운 방법을 개발했다.^[8] CRASY를 통한 최근 실험적 성과는 짧은 자외선 레이저 펄스를 사용한 이광자 이온화 과정을 통해 회전 상태의 중첩이 있다는 것을 증명했다. 진동수 도표(그림 1)에서, 자외선 진동수(PHz)와 회전 진동수(GHz ~ THz)의 상관관계가 일치한다. 그러므로 CRASY를 통한 분광

학적 관측은 그림의 사선에서 멀리 떨어져 있고, 우리의 상관 분광학이 위에 논의된 2차원 방법들과는 다르다는 것을 보여준다. CRASY의 개념은 자외선 광학 체제에 제한되지 않지만, 짧은(피코 초 영역 혹은 이하) 편광 펄스를 이용한 광학 증명 과정을 이용해야만 한다.

CRASY 기술은 rotational coherence spectroscopy(RCS)의 개념을 바탕으로 한다.^[9,10] 가장 보편적인 RCS의 성과 중에서, 일시적인 회전 파속의 발생은 일시적인 복굴절 관측을 통해 검출된다는 것이지만, 다른 성과들은 이온화를 통한 들뜬 상태에서 rotational coherence를 조사한 것이다.^[11-13] 기존의 성과로서 분자의 전자 바닥 상태에서 회전 구조를 밝혀냈는데, 충돌 유도 decoherence에 의해 본질적으로는 제한된 상황에서 아주 높은 분해능을 이용해 실험했다. 후에는 들뜬 상태의 회전 구조를 밝혀내는데, 이때의 분해능은 들뜬 상태의 lifetime에 의해 제한된다. CRASY는 고 분해능 바닥 상태 회전구조와 초고속 분광학에서 추가적으로 관측한 특성들과의 상관관계를 보여준다는 점이 기존의 개념과 차이를 보인다.

주요 연구 분야

우리 실험은 비행시간형 질량과 전자분석계를 함께 이용한다.^[14] 그림 3은 분석 과정과 측정된 결과를 보여준다. 냉각된

REFERENCES

- [1] R. R. Ernst, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **31**, 805 (1992).
- [2] K. Wüthrich, *Journal of Biomolecular Nmr* **27**, 13 (2003).
- [3] M. C. Asplund, M. T. Zanni and R. M. Hochstrasser, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **97**, 8219 (2000).
- [4] S.-H. Shim, D. B. Strasfeld, Y. L. Ling and M. T. Zanni, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104**, 14197 (2007).
- [5] D. M. Jonas, *Science* **300**, 1515 (2003).
- [6] T. Brixner, T. Manal, I. V. Stiopkin and G. R. Fleming, *The Journal of Chemical Physics* **121**, 4221 (2004).
- [7] M. Cho, *Chemical Reviews Chem. Rev.* **108**, 1331 (2008).
- [8] C. Schröter, K. Kosma and T. Schultz, *Science* (2011).
- [9] J. P. Heritage, J. P. McTague, Gustafso.Tk and C. H. Line, *Ieee Journal of Quantum Electronics QE* **8**, 544 (1972).
- [10] J. P. Heritage, T. K. Gustafson and C. H. Lin, *Physical Review Letters* **34**, 1299 (1975).
- [11] P. M. Felker, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 7844 (1992).
- [12] C. Riehn, *Chemical Physics* **283**, 297 (2002).
- [13] H.-M. Frey, D. Kumml, S. Lobsiger and S. Leutwyler, in *Handbook of High-resolution Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd, 2011).
- [14] V. Stert, W. Radloff, C. P. Schulz and I. V. Hertel, *European Physical Journal D* **5**, 97 (1999).

Fig. 3. Experimental set-up (left) and types of measured data (right): (Left) Molecules are evaporated from a pulsed valve source and form a supersonic cold molecular beam. Pump and probe laser pulses with an adjustable time delay Δt interact with the molecules in the spectrometer. Electrons and ions are detected in time-of-flight spectrometers with 30-40% quantum yield. (Right, top) Analysis of butadiene electron arrival times allows to assign molecular ionization potentials and to distinguish ionization channels α , β , and γ . (Right, bottom) Analysis of ion arrival times allow to analyze molecular masses (e.g., butadiene at 54 u and CS_2 at 76 u) and fragment masses (e.g., cyclopropenyl at 39 u).

Fig. 4. Butadiene cation signal modulation (mass 54 u) as function of the delay between a rotational Raman excitation pulse (800 nm, 1 ps pulse duration) and a 2-photon UV ionization pulse (200 nm, sub-100 fs pulse duration). Ionization occurs via the ${}^1\text{B}_u$ electronic state. The observed signal modulation (black line) is compared to a simulated modulation pattern (red line) based on the rigid rotor Hamiltonian,^[17] literature values for the rotational constants of butadiene,^[18] the polarizability tensor,^[19] and an estimated rotational temperature of 8 K in the molecular beam. A large signal at delay 0 is due to enhanced multiphoton ionization at the laser pulse overlap.

빔의 분자들은 하나 혹은 여러 개의 자외선 펄스 초 레이저 펄스로 인해 이온화된다. 이온 질량 분석은 분자의 구성과 분자의 조각을 밝혀낸다. 전자 스펙트럼은 분자의 전자 구조에 대한 정보를 포함한다. 펌프 프로브 이온화 과정에서 시간 종속 신호의 관측은 들뜬 분자 상태의 동역학적 과정을 밝혀낸다. 펨토 초 펌프 프로브 분광학은 일반적으로 광이온화의 지연을 통해 전자적으로 들뜬 상태의 동역학을 관측한다.

CRASY 기술도 전자 들뜸이나 이온화되기 전의 분자 회전의

Fig. 5. Fourier transform of the butadiene cation signal shown in figure 4. Butadiene is a near-symmetric top and shows a dominant progression (red marks) due to rotation perpendicular to the elongated molecular axis.

coherence excitation이 필요하다. 적외선 펌프 펄스는 non-resonant Raman excitation을 통하여 총동적으로 회전 상태를 들뜨게 하는데 사용된다. 시간 지연을 조절한 후에, 회전 운동은 위와 같이 광이온화를 통해 관측된다. 회전 파동의 간섭 중첩은 준 고전적 파속으로 표현되었고, 주로 분자들이 순간적으로 정렬하게끔 만든다. 이 과정을 ‘nonadiabatic alignment’이라고 한다.^[15,16] 분자의 정렬은 분자 전이 쌍극자 모멘트들을 맞추고, 짧고 편광된 빛 펄스에 의한 어떤 광학 전이를 통해 입증된다. 신호의 세기는 일시적인 정렬이 전이쌍극자가 프로브 펄스 편광축과 일치하도록(엇나가도록) 돌아감에 따라 증가한다(감소한다). 여기서 우리는 CRASY 실험이 정밀한 분자의 정렬을 필요로 하지 않는다는 것이고 어떠한 회전 상태의 간섭성 들뜸도 충분하다.^[20]

그림 4는 회전 들뜸 후에 1,3-butadiene 이온 신호를 시간 종속 신호 변조로 보여준다. 이 신호 세기 변조는 모든 들뜬 회전 전이 진동수들에 대한 정보를 담고 있다. 그러므로 이 실험은 회전 구조와 이온 질량 정보의 상관관계를 보여준다. 이 변조 신호는 또한 회전상태의 위상에 관한 정보도 포함하고 있다. 이 위상은 분자 골격에서 회전과 전자 전이 쌍극자의 상대적인 방향으로 묶여진다.

그림 4의 변조된 질량 자취의 푸리에 변환은 그림 5에서처럼

REFERENCES

- [15] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Reviews of Modern Physics* **75**, 543 (2003).
- [16] Y. Ohshima and H. Hasegawa, *International Reviews in Physical Chemistry* **29**, 619 (2010).
- [17] A. Rouzee, S. Guerin, V. Boudon, B. Lavorel and O. Faucher, *Phys. Rev. A* **73**, 033418 (2006).
- [18] N. C. Craig and R. L. Sams, *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 12637 (2008).
- [19] G. Maroulis, C. Makris, U. Hohm and U. Wachsmuth, *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 4359 (1999).
- [20] Fourier analysis retrieves the amplitudes and phases of all frequency contributions in a time-domain trace. Only particular phase relations lead to alignment.

Fig. 6. CRASY data for butadiene and carbon disulfide. The correlation map (2D-plane at bottom) contains correlated information about mass and rotational spectra of all detected molecules. Due to the high resolution along mass and rotational frequency axis, only small spots can be seen in the 2D representation. The integrated mass spectrum (back plane; integration over all rotational frequencies) shows the mass of all molecular ions and fragment ions formed in the spectrometer. Mass selective rotational traces are plotted for CS_2 (m/z 76 u), butadiene (m/z 54 u) and a butadiene fragment (m/z 39 u) above the 2D map.

럼 butadiene의 회전 라만 스펙트럼을 얻게 된다. butadiene은 asymmetric top이라서 본질적으로 복잡한 스펙트럼이 나오게 된다. 하지만 비대칭 계수 $\kappa = -0.977$ ^[21]은 prolate top($\kappa = -1$)에 근접하고 스펙트럼은 대부분 비슷한 간격의 선들로 이루어져 있다.

다양한 질량 신호들은 일반적인 질량 스펙트럼에서 관측된다. 각 분자의 회전 스펙트럼은 한번의 mass-CRASY 실험으로 분류된다. 그림 6은 butadiene과 CS_2 를 포함한 시료의 2차원 mass-CRASY 자료를 보여준다. 질량이 54 u인 곳과 76 u인 곳만 보자면, 두 분자의 회전 라만 스펙트럼을 보여준다. 추가적으로 분자 isotopologue와 시료의 불순물에 대한 질량 신호도 관측된다. 이 자료는 각 분자들의 상관된 회전 진동수와 질량 정보를 담고 있다. 조각들은 그들의 어미 분자의 회전 스펙트럼을 가지고 있고, 쉽게 구분된다. 예를 들어, 질량 39 u의 스펙트럼은 질량 54 u의 회전 스펙트럼과 일치한다. 따라서 39 u 양이온은 butadiene으로부터 생성된 조각이온이라고 볼 수 있다.

자연스럽게 생성된 동위원소들은 이온 질량과 회전 스펙트럼에 영향을 미친다. 이 이온 질량은 양이온들 중에서 희귀한 동위 원소(중수소나 ^{13}C 와 같은)의 존재를 규명하기 충분하지만, 동위 원소의 위치에 대한 정보는 포함하지 않는다. 이 회전 스펙트럼은 광이온화 전에 중성 분자 내의 동위 원소가 어디에

Fig. 7. Resolution of CS_2 rotational-Raman spectra in CRASY datasets. First published CRASY data (left, [8]) was measured with $t=2$ ns delay range and showed a Fourier-transform limited 500 MHz resolution. Current measurements with a ≤ 16 ns delay range have a resolution in the 100 MHz range (right), slightly below the Fourier limit of 62.5 MHz.

있는지 또한 알아낼 수 있다. 통합된 정보는 isotopologue 특정 조각내기 채널을 구분 짓고 특정 조각내기 메커니즘을 규명하는데 쓰인다.^[22]

CRASY 실험의 회전 분해능과 진동수 범위는 t 의 범위와 rotational coherence를 특징짓는데 사용된 시간 지연의 step-size Δt 로부터 결정된다. 이 분해능은 궁극적으로 하이젠베르크의 불확정성 원리의 시간 에너지 공식, $\Delta E \cdot \Delta t \leq \hbar/2$ 에 의해 제한된다. 최상의 경우에, 우리는 $1/\Delta t$ 의 진동수 범위를 넘어서 $1/t$ 의 분해능을 얻을 수 있다. 그림 7을 보자면, 스펙트럼의 실험적 분해능은 한계치에 근접했다.

이 진동수 범위는 회전하고 있는 차가운 분자들의 회전 스펙트럼을 완벽히 아우른다. 이 분해능은 작은 분자의 구조를 규명하기 충분하지만, 고 분해능 실험에 비하면 턱없이 부족했다: 현대의 회전 분광학 실험들은 푸리에 변환 마이크로파 기술을 기본으로 하고 분광학적 분해능이 100 kHz 범위에 도달하지만,^[23] 인용된 문헌에 따르면 진동수 범위가 예를 들어, 7–20 GHz 같이 제한되어 있다.

회전 분해능을 개선하기 위해서는, 우리는 그림 8에 보이는 것과 같이(Physik Instrumente MD-531, 지연 가능 범위: 300 mm) 광기계적 지연 스테이지를 이용해 광학적 지연 경로를 8배한 4.8 m 가량 지연 스테이지를 연장시켰다. 공기 중의 굴절률 변화는 분해능을 저하시킨다. 이를 피하려고, 이 지연

REFERENCES

- [21] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Vol. II of Molecular Spectra and Molecular Structure* (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1960).
- [22] C. Schröter, K. Kosma and T. Schultz, EPJ Web of Conferences **41** (2013).
- [23] J. L. Neill, K. O. Douglass, B. H. Pate and D. W. Pratt, Physical Chemistry Chemical Physics Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 7253 (2011).

Fig. 8. A specially designed opto-mechanical stage is used to obtain a 16 ns delay range by multiple folding of the laser beam. (a) Construction drawing of the “fish tank”, containing the 30 cm delay stage, a high precision optical encoder for accurate position determination, and the optical folding elements. (b) Photo of the operating setup. (c) Pattern of scattered 800 nm light from the mirror surfaces.

스테이지는 질소 purging이 가능한 상자 안에 있다.

수 미터 영역을 넘나드는 광-기계식 지연 정밀 스캔은 도전적이기도 하고 기계적 스캔을 통한 분해능 증가 역시 현실적이지 못하다. 대신 우리는 UNIST에 이중 증폭기 레이저 시스템을 건설했다. 이는 시간 지연을 밀리 초 지연 범위까지 연장하는 것을 가능하게 만들었다. 그림 9는 전자적과 광기계적 지연 조절을 통합시킨 개념을 설명한다. 레이저 발진기는 회전 전이의 정확한 진동수 측정을 가능하게 하는 외부 시계로 위상이 고정된다. 이 시스템이라면, CRASY 실험의 분해능과 감도는 오직 합리적인 실험 기간 내의 실험적 자료 수집 및 저장 능력에 의해서만 제한될 것이다.

향후 전망

본 연구팀의 CRASY 실험은 단 한 번의 실험을 통하여, 펄프 프로브 분광학, 전자 분광학, 질량 분석계, 회전 분광학으로부터 얻은 정보를 모을 수 있다. 모든 정보는 고분해능 회전 분광기와 상관되어 있기 때문에, 단 한 번의 측정으로 불순물이 섞인 시료를 쓸지라도 다양한 특성들을 규명할 수 있다(반면에 상관관계를 보여주지 않는 측정들은 모든 시료들의 평균값만을 준다).

CRASY를 이용한다면, 기존의 분광학 실험을 통해 얻을 수 있는 정보도 얻을 수 있다. 기존의 방식대로면, 어떤 화합물을 분석하기 위해서는 하나의 화합물로 정제한 후에 다양한 분석 방법으로 분석을 해야만 했다. 정제 단계는 보통 아주 비싸고 많은 시간을 허비하는 작업이다. CRASY는 이러한 과정 없이 쉽게 분리되지 않은 화합물을 분석할 수 있다는 점을 높이 평가

Fig. 9. Laser system for pump-probe measurements with a femto-second-to-millisecond delay time range. A Ti:Sa laser oscillator emits pulses at 80 MHz repetition rate (12.5 ns pulse-to-pulse delay). Amplification of electronically selected pulses in amplifier 1 and 2 allows to control the pump-probe delay in discrete 12.5 ns steps. An additional optomechanical delay stage with a range of 16 ns allows to scan sub-12.5 ns delays with femtosecond precision.

Type of Spectroscopy	Information content	Advantage	Disadvantage
Mass Spectrometry	molecular composition	sensitive, easy to interpret	little structure information
Rotational Spectroscopy	molecular structure	high resolution	low sensitivity
Electron spectroscopy	electronic structure	sensitive, easy to interpret	low resolution
Pump-Probe Spectroscopy	reaction mechanisms	direct observation	low resolution
X-ray Diffraction	molecular structure	high resolution	crystalline samples only

Observe in a single CRASY experiment

Diffraction-CRASY at XFELs in the future (?)

Fig. 10. Correlated spectroscopic information in CRASY experiments. The advantages from different types of spectroscopy can be combined in CRASY experiments, *i.e.*, the high resolution of rotational spectroscopy is available with the sensitivity of mass spectrometry and can be combined with the real time observation of reactions by pump-probe experiments.

할 수 있다.^[24] 지금 여기에, 우리는 CRASY가 해결할 수 있는 과학계의 오래된 물음에 관한 세 가지 특별한 주제를 언급하려고 한다.

1. 천체물리학 물질의 규명

전파 망원경으로 측정된 회전 스펙트럼은 다양한 분자 선들을 보여준다.^[25] 하지만, 지금까지 관측한 자료의 극히 일부인

REFERENCES

- [24] CRASY can also resolve non-structural heterogeneities, *e.g.*, perform quantum state resolved experiments.
- [25] Currently active projects generating astrophysical rotational spectra include the Herschel Space Observatory (www.herschel.caltech.edu/), the Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy (www.sofia.usra.edu/), and the National Radio Astronomy Observatory Expanded Very Large Array (www.aoc.nrao.edu/evla/)

180여 개의 분자들만 분간할 수 있다.^[26-28] 천체물리학적 환경에서 물리적 조건이 지구에서와 상당히 다르고 우주에 존재하는 많은 분자들이 밀도가 높고 따뜻한 지구의 기온에서는 높은 반응성을 지니고 있다. 이것은 잠재적인 천체물리학적 분자들의 합성과 규명을 방해한다. 우리는 열분해를 활용한 cold molecular beam source와 반응성 큰 분자들의 혼합물을 생성할 plasma source를 결합하여 사용할 계획이다. Mass-CRASY를 이용한 표본들의 시스템적 특성들은 천체물리학적 관측과 비교하여 참고자료로 활용될 것이다.

2. Biomolecular building blocks의 광화학

생체 분자의 광화학적 특성들은 광흡수 발색단 고유의 특성 때문이거나, 주변 환경에 따른 분자간의 인력에 의해서이다. 시간 분해 전자 분광학은 작은 생체 분자들과 클러스터에서 일어나는 광화학적 과정들을 특징지을 수 있고^[29-31] 광화학적 반응 메커니즘을 규명하기 적합하다. 하지만 생체분자들은 보통 구조적으로 복잡할 뿐만 아니라 다양한 이성체의 구조 (tautomers, rotamers, foldamers) 또한 가지고 있어 구조를 분별하는 과정이 까다롭다.^[32] Electron-CRASY 실험은 광화학적 특성과 구조적 특성간의 상관관계를 관측하는데 도움을 줄 것이고 생체 시스템에서의 구조의 역할에 대한 우리의 이해를 넓혀주는데 기여할 것이다. 분자 클러스터로 동시에 행해진 실험에서 noncovalent local interaction의 역할을 밝혀낼 것이다.

3. 동위 원소 효과의 분광학적 분석.

동위원소 치환은 화학적 특성에 가하는 영향은 최소화하면서 분자내의 특정 원자를 표시할 수 있게 한다. 동위원소로 치환된 분자들은 반응 메커니즘의 분석에 아주 큰 역할을 한다. 동위원소 치환은 추출물부터 생물물까지 선택된 원자의 위치를 추적하는 것을 가능하게 하고, 속도론적 동위 원소 효과의 분석으로부터 속도 제한 반응 장벽을 알 수 있게 된다. 안타깝게도, isotopologues의 합성법은 범위가 매우 제한된 동위원소 연구를 고려할 때, 비싸고 많은 시간이 허비된다. 굉장히 민감한 CRASY 실험은 isotopologues를 따로 합성할 필요없이 자연적으로 발생된 isotopologues(예시: 1.11% 존재하는 ^{13}C)도

조사할 수 있다.^[8] 즉, 동위원소의 위치와 광화학적 반응 내의 동위 원소 효과를 일반 시료를 통해서도 연구할 수 있다.^[22,33] 더 나아가, 여러 가지 isotopologues의 회전스펙트럼 분석은 보기 드문 영역의 분자 구조의 새로운 분석을 가능하게 만들 것이다.^[34]

CRASY의 개발은 NMR 분광학 분야에서 40년 전에 일어난 발견을 반영하지만 이를 분자 회전 운동의 제한을 받지 않는 기체 상태의 시료의 경우에만 적용할 수 있다. 이러한 제한에도 불구하고, 우리는 CRASY가 한국, 그리고 국제 학계에서 유용한 분광학 및 분석 장비로서 가치를 갖게 되길 바란다. 질량 분석계는 분자 과학 전 영역에 널리 쓰이고 있는 분석 장비이고 이 질량 분석계를 이용해 분자의 구조에 대한 정보를 얻는 우리의 새로운 기능은 이 장비가 더욱 널리 쓰이게 할 것이다. 그리고 CRASY는 고분해능 자외선 분광학의 요소와 합쳐져서 과거 수십 년간 다른 길을 걸어온 두 상호보완적인 분광학 영역을 통합할 것이다.

REFERENCES

- [26] H. Müller, F. Schlöder, J. Stutzki and G. Winnewisser, *Journal of Molecular Structure MOLECULAR SPECTROSCOPY AND STRUCTURE* Collection of Invited Papers in Honor of Dr. Walter J. Lafferty **742**, 215 (2005).
- [27] The cologne database for molecular spectroscopy, www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules (retrieved 7/29/2015).
- [28] A. Belloche, R. T. Garrod, H. S. P. Müller and K. M. Menten, *Science* **345**, 1584 (2014).
- [29] D. M. Neumark, *Annual Review of Physical Chemistry* **52**, 255 (2001).
- [30] N. Gador, E. Samoylova, V. R. Smith, A. Stolow, D. M. Rayner, W. G. Radloff, I. V. Hertel and T. Schultz, *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 11743 (2007).
- [31] E. Samoylova, W. Radloff, H. H. Ritze and T. Schultz, *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 8195 (2009).
- [32] K. Kosma, C. Schröter, E. Samoylova, I. V. Hertel and T. Schultz, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 16939 (2009).
- [33] C. Schröter, C. M. Choi and T. Schultz, *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 1309 (2015).
- [34] A typical rotational spectrum can be used to determine two molecular moments of inertia, insufficient for the calculation of 3N-6 bond length and angles in a nonlinear molecule. Each isotopologue spectrum contributes additional information, *i.e.*, the position of the isotopically substituted atom can be calculated within the molecular frame.