4세대 X-선 자유전자레이저를 이용한 원자 수준의 초고속 동역학 연구

DOI: 10.3938/PhiT.26.024

정명우·김현정

Ultrafast Atomic Scale Dynamics Using X-ray Free Electron Laser

Myungwoo CHUNG and Hyunjung KIM

The recent advent of hard x-ray free electron lasers (XFELs) opens new areas of science due to their exceptional brightness, spatial coherence, and ultrashort pulse widths. In principle, such sources enable studies of dynamics of condensed matter systems over times ranging from femtoseconds to seconds. In this article, we review the studies of ultrafast atomic scale dynamics in various condensed matter systems mainly based on the pump-probe methods and the use of their coherent properties.

들어가는 글

4세대 X-선 자유전자레이저(X-ray Free Electron Laser, XFEL)인 포항가속기연구소의 PAL-XFEL^[1]이 2016년 9월에 준공되어 현재 이용자에게 빔을 제공하고 있다. PAL-XFEL은 세계에서 세 번째로 가동된 경 X-선 영역(파장이 1나노미터 이하)의 XFEL이며, 2009년 미국의 Linac Coherent Light Source(LCLS)^[2]에서 성공적으로 발진된 이후, 2011년 일본의 SPring-8 Angstrom Compact free electron LAsER(SACLA)^[3]에 이은 쾌거이다. 4세대 X-선 자유전자레이저는 3세대 방사

광가속기보다 100억 배 밝고, 공간적으로 정렬된 빛이 발생되어 결맞음성이 거의 100%이며 펨토초의 펄스폭을 가지므로 이전에는 관찰하지 못했던 원자의 빠른 움직임의 포착이 가능하다. 더 작고 더 빠른 동역학 현상의 관찰과 이미징이 가능하며 X-선 영역에서도 물질의 비선형성의 관찰이 가능하다. 따라서 그동안 시도해 보지 못했던 새로운 분야의 연구와 실험 기법을 도전해 볼 수 있다. 본 글에서는 PAL-XFEL의 본격적인 가동에 즈음하여 이제까지 XFEL을 이용하여 연구된 다양한 물질 시스템 내에서의 원자의 빠른 움직임에 의한 초고속 동역학에 관한 연구를 주로 소개하고자 한다. 또한 이 글에서는 지면 관계상 경 X-선 영역의 실험을 중심으로 X-선 회절을 이용한 방법에 국한하여 기술하고자 한다.

펌프-프로브 기반의 원자의 움직임 측정

물질을 이루고 있는 분자나 원자의 움직임은 광범위한 시간간의 영역에서 발생한다. 이러한 과정을 연구하고 이해하기 위하여 원자가 움직이는 것을 측정하기 위한 다양한 방법이 적용되고 있다. 그러나 원자의 빠른 움직임을 시간에 따라 직접 측정하는 방식에는 한계가 있다. 따라서 한 예로 주파수 또는 에너지를 달리하며 측정하는 적외선 또는 라만 분광법과 같은 광학 기술을 적용하면 분자나 원자의 진동수를 측정하여 중요한 구조적 정보를 간접적으로 얻을 수 있다. 이때 X-선의 짧은 파장을 이용하여 결정학 또는 회절 방법을 이용하면 직접적으로 원자 스케일의 구조를 측정하는 것이 가능하다. 따라서 펨토초의 X-선을 이용하면 원자의 움직임을 원자 수준의 공간 해상도로 실시간으로 직접 측정하는 것이 가능해진다.

그런데 X-선 영역의 대부분의 검출기는 수 피코초 이하의 신호를 구분하여 검출하는 데에 한계가 있다. 그러므로 이러한

저자약력

정명우는 서강대학교 김현정 교수 연구실 소속 박사과정생으로 2017년 나노 결정에 대한 insitu 결맞은 엑스선 회절 이미징으로 석사 학위 취득 후 결맞은 엑스선 회절 이미징과 초고속 X-선 회절을 이용한 연구를 수행하고 있다.

김현정 교수는 1998년 미국 Purdue University에서 박사학위를 취득하였으며, 미국 아르곤 국립연구소와 캘리포니아대학 샌디에고에서 박사후 연구원을 거친 후 2002년부터 서강대학교 물리학과 교수로 재직하고 있다. (hkim@sogang.ac.kr)

REFERENCES

- [1] I. S. Ko, *et al.*, Appl. Sci. **7**, 479 (2017).
- [2] C. Bostedt, *et al.*, Rev. of Mod. Phys. **88**, 015007 (2016).
- [3] D. Pile, Nat. Photon. **8**, 456 (2011).

Fig. 1. Bismuth (111) x-ray diffraction efficiency as a function of time delay between the optical excitation pulse and x-ray probe for excitation fluences of 0.7 (green), 1.2 (red), 1.7 (blue), and 2.3 mJ/cm² (gray). The zero-delay point was set at the half maximum of the initial transient drop.^[5]

Fig. 2. (a) Measured and (b) calculated thermal diffuse scattering from (001) Ge (unexcited) using 10-keV X-rays. (c) Change in the X-ray diffuse scattering as a function of time delay following photo-excitation with a 1.55-eV pump for the two points labeled u and v in panel a.^[6]

펨토초 영역의 신호를 검출하기 위해서는 펄프-프로브의 기법을 쓰게 된다. 가장 많이 쓰여 온 방법은 레이저를 펄프로 하고 X-선을 프로브로 쓰는 경우이다. 100 펨토초 또는 그 이하의 X-선 펄스를 이용하면 보통 물질의 구조의 변화보다 짧은 시간 간격으로 측정이 가능하게 된다. 이때, 펄프와 프로브는 시간 간격의 조정이 가능하도록 동기화하는 것이 중요하다. 물론 시간 간격에 대한 정확도는 각각의 펄스에 대한 불확실도를 고려하여 개별적인 오차 보정이 필요하고 오차 보정 후에는 좀 더 향상된 고분해능을 얻을 수 있다.^[4]

이러한 레이저 펄프-X-선 프로브의 실험기법은 XFEL이 본격적으로 작동하기 이전부터 개발되었다. 그림 1에서 보여주고 있는 것과 같이 레이저로 광여기된 비스무스 결정에서 들뜬 캐리어로 인한 결합의 연화 작용과 anharmonicity에 의한 광학적 포논이 측정되었고^[5] 이제는 거의 모든 XFEL을 이용한 pump-probe 실험의 표준 시료로 사용되고 있다. 어떻게 결정 내의 원자가 움직이는지에 대한 직접적인 정보와 unit cell이

Fig. 3. Reconstruction of the phonon dispersion relation along the path in reciprocal space indicated in the right inset. Locations of this path close to high-symmetry points in the BZ are labeled with their respective wave vectors in reciprocal lattice units (r.l.u.). The left inset shows the BZ with the high-symmetry points. The right inset shows the multishot averaged diffuse scattering pattern and superimposed path (as indicated by the dashed line) taken to obtain the main plot.^[7]

변형되거나 재편성되는 과정은 수십 펨토초에 걸쳐 일어날 수 있으며, 이러한 현상은 물질 내에서의 전자와 격자 사이의 상호작용과 전도대에 얼마나 많은 전자가 있는지의 분포가 매우 중요하다. 이때 펄프초의 레이저의 광여기에 의해 전하운반자들이 Brillouin zone 중앙에 있는 격자진동을 발생시킨다. 이러한 격자 변위에 의한 원자의 진동은 valence band의 전자들의 재분포로 격자의 퍼텐셜에너지 표면을 변하게 하고 coherent한 격자의 원자운동을 하게 만든다. 이러한 포논 모드의 동역학 현상은 퍼텐셜에너지의 곡률과 최소점 등에 따라 달라지며 자연에서 발생하는 비평형 상태의 중요한 과정을 예측하는데 매우 필수적이다.

이와 같은 연구는 XFEL이 가능한 이후 좀 더 확장되어 여러 물질 시스템에서 관측되고 있다. 특히, 포논 발생에 중요한 인자인 격자의 밀도에 대한 변화는 특정 온도에서 Debye-Waller factor만큼 Bragg peak의 세기가 줄고 이것은 Bragg peak 사이의 확산 산란으로 나타나게 된다. 이러한 확산 산란을 시간 간격에 따라 측정하고 결과를 Fourier 변환하면 해당되는 Brillouin zone에 대한 포논 분산을 얻게 된다. 그림 2는 Germanium에 대한 연구 결과를 보여주며,^[6] 최근 시간동기화에 대한 최적화 후의 결과를 그림 3^[7]에서 보여주고 있다. 또한 PbTe에 적용한 결과는 optical phonon과 acoustic phonon의 합과 차가 보이는 overtone도 관찰이 가능함을 보여주

REFERENCES

- [4] M. Harmond, *et al.*, Nat. Photon. **7**, 215 (2013).
- [5] D. Fritz, *et al.*, Science **315**, 633 (2007).
- [6] M. Trigo *et al.*, Nat. Phys. **9**, 790 (2013).
- [7] D. Zhu, *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 054303 (2015).

Fig. 4. (a) Simulation and (b) experimental FT-IXS spectra for PbTe photoexcited with 2- μ m radiation. The data show overtone and combination modes at 2TA and TO $\pm$ TA frequencies that are consistent with photoexcitation weakening the ferroelectric instability and further stabilizing the paraelectric state. TA denotes transverse acoustic, and TO denotes transverse optical. (c) Comparison of time-dependent scattering for both simulation and experiment at select wave vectors. The simulation does not include the picosecond-timescale heating of the lattice.^[8]

고 있다. (그림 4)^[8]

이러한 초고속 X-선 회절은 물질 시스템에 따라 다른 에너지의 펄스를 이용할 수 있는데 예를 들어 초전도체인 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ ^[9]에 대해 테라헤르츠 펄스를 펌프로 이용하여 비선형적인 격자의 동역학을 관찰하였다. 또한 레이저의 파워를 높여 shock-compression을 일으켜 격자에서 일어나는 동역학을 XFEL 회절로 측정하는 연구^[10](그림 5), 나노 결정에서의 고체-고체 간 상전이,^[11] 강유전체 물질인 $PbTiO_3$ 에서의 고유의 광전지 반응에 따른 격자의 진동^[12]에 대한 연구도 수행되어졌다.

결맞음성을 이용한 동역학 연구

전통적으로 X-선 회절 기법을 이용한 많은 연구는 앙상블 평균을 이용하여 전체적인 구조를 결정하는 데 크게 이바지하였다. 그러나 물질의 특성을 결정할 때에는 이질성이 중요한 역할을 하고 따라서 3세대 방사광 이후 가능한 결맞은 X-선을 이용한 산란 기법으로 지엽적인 구조의 변화를 측정하는 것이 필수적이다.

XFEL은 Self Amplified Spontaneous Emission(SASE)을 이용한 발생원리로 3세대 방사광에 비해 거의 완전한 횡방향의 결맞음성을 가지고 있다.^[13-15] 따라서 3세대 방사광을 이용하여 개발된 결맞은 X선 산란 기술은 모두 XFEL에서 적용될 수 있다. 또한 XFEL에서는 단일 펄스의 휘도가 높아 각 펄스의 펄스초 펄스 지속 시간 동안 원자 수준의 공간스케일에서 물질의 변화를 관찰하고 연구할 수 있다.

연성 물질에 대한 평형 동역학으로부터 얻는 정보는 많은

Fig. 5. Experimental setup and raw data showing shock compression of Cu. (a) Experimental setup showing a single-shot pump-probe scheme. An optical pulse launches a high-pressure shock into a bulk solid with the lattice response probed by femtosecond X-ray pulses. (b) Raw data showing a shift of the Debye-Scherrer diffraction rings to higher-momentum transfer (Q) on picosecond time-scales and a transition from elastic strain to plastic strain.^[10]

종류의 분자 간 배열을 포함하여 다양한 원자 및 분자 간 내부 구조와 이들의 결합으로 이루어진 여러 조합의 시간에 따른 변화를 제공한다. 고체에서와는 달리 중간 정도의 정렬도는 측정하기가 까다로우나 물질의 특성을 결정하는 데에 매우 중요하다. 결맞은 X-선은 시료에서 산란되는 경로의 차이에 따라 회절 조건을 만족하고 이러한 결과에 따른 회절 반점 또는 스펙클을 형성한다. 따라서 이러한 스펙클은 시료 구조에 대한 전체 평균값이 아닌 지엽적인 구조의 작은 변화에도 매우 민감하며 이러한 스펙클의 움직임을 측정함으로써 시료에 대한

REFERENCES

- [8] M. P. Jiang *et al.*, Nat. Commun. **7**, 12291 (2016).
- [9] R. Mankowsky, *et al.*, Nature **516**, 71 (2014).
- [10] D. Milathianaki, *et al.*, Science **342**, 220 (2013).
- [11] J. S. Wittenberg, *et al.*, Nano Lett. **14**, 1995 (2014).
- [12] D. Daranciang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 087601 (2012).
- [13] I. A. Vartanyants *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 144801 (2011).
- [14] C. Gutt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 024801 (2012).
- [15] F. Lehmkuhler *et al.*, Sci. Rep. **4**, 5234 (2014).

Fig. 6. (a) LCLS-XCS instrument experimental setup. Series of successive speckle patterns are recorded with a delay Δt between each frame. (b) TEM image of gold nanoparticles grafted polystyrene sample. (c) Speckle pattern produced by the fully transverse coherent X-ray beam incident on the sample in (b) in transmission geometry. (d) g_2 functions at different wavevector transfer measured from the sample. A total of 150 frames with 100 pulses per frame were recorded at each sample position.^[16]

다양한 동역학 연구가 가능하다. 이러한 각 XFEL pulse에 따른 스펙클의 움직임을 상관함수를 이용하여 얻어내는 X-선 광상관분광법(X-ray Photon Correlation Spectroscopy, XPCS)이 있다. (그림 6)^[16]

현재 가능한 XFEL은 펄스 간의 시간차가 커서 한계가 있으나 연성 물질 중 중요한 무질서 시스템인 고분자에 대한 연구가 예로 수행되었다.^[16] 고분자는 다른 종류의 고분자 사슬 또는 화학 화합물과 상호작용하는지에 따라 다양한 형태로 구성되고 다른 동역학적 현상을 보인다. Carnis *et al.*^[16]는 대표적인 고분자인 폴리스티렌에 대해서 XFEL을 이용한 XPCS 방법을 적용한 연구를 수행하였다. 원래 목표는 얇은 폴리스티렌 고분자용융물의 이완 동역학의 온도 의존성을 측정하는 것이었으나 잠재적으로 손상을 입히는 XFEL 빔에서 얻은 결과에 대한 정확성을 평가하였다. 이때의 시료는 금 나노입자가 폴리스티렌 단일 중합체 매트릭스에 분산되어 있는 것으로, 나노 입자는 다이내믹 트레이서(dynamic tracer)로 사용되었다. 매트릭스의 역학을 교란시키지 않으면서 시료로부터의 신호를 강화시키도록 작은 나노입자를 사용함으로써 향후 시간 간격이 적당한 시스템에 대한 연구가 가능함을 보여주었다. 이러한 연구는 아직도 완전히 해결되지 않은 연구주제 중 하나인 비정형 물질의 유리 상전이(그림 7)에 관한 동역학 연구로 발전될 수 있으며 바이오 시스템에 대한 적용도 가능하다. LCLS에서 시도된 또 다른 실험 결과는, 단일펄스만으로 무질서한 시스템에서 산란된 매우 약한 산란 패턴을 가지고 의미있는 동역학적 정보를 얻을 수 있다는 것을 보여주고 있다.^[17] 가장 중요한 것은 단일 펄스에서 시스템에 주어진 에너지가 시스템을 혼란스럽게 하지 않는다는 것이 실험적 확인이다. 또 다른 시도는

Fig. 7. Artistic visualisation of X-ray scattering in glass.^[18]

XFEL의 펄스폭을 조절하면서 그 시간 내에 일어나는 동역학을 측정하거나, 두 펄스의 간격을 조절하여 산란 후 두 패턴의 상관계수를 구하는 것으로 동역학 현상을 측정하는 방법이다. 특히 두 번째 방법은 애초의 한 펄스를 “split and delay”로 불리는 광학 구성을 이용하여 두 펄스로 나누고, 두 펄스 간 시간 간격을 조정하는 기술이 도입되어 LCLS, SACLA 및

REFERENCES

- [16] J. Carnis *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 6017 (2014).
- [17] S. O. Hruszkewycz, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 185502 (2012).
- [18] M. Ross, *Atomic Diffusion in Glasses Studied with Coherent X-rays* (Springer, Switzerland, 2016).

Fig. 8. (a) Raw coherent diffraction snapshots from single gold nanocrystals at two different time delays following photoexcitation. (b) Reconstructed real-space image of the evolution of coherent acoustic phonons within a nanocrystal.

EURO-XFEL에서 개발되고 있어서 우리도 PAL-XFEL이 본격적으로 가동되면 도입 또는 자체 개발하는 것이 필수적이라고 할 수 있다. 이러한 산란 패턴 측정 및 분석 기술의 개발로 인해 무질서한 시스템에서 원자 수준으로의 초고속 역학 측정이 향후 가능해질 것으로 예상된다.

새로운 범위의 복합 기술과 향후 전망

앞에서 언급한 레이저 펌프-XFEL 프로브 방법 기반의 초고속 X-선 회절과 결맞은 X-선 회절 기법을 복합적으로 적용하거나 X-선 펌프/X-선 프로브를 이용한 측정 기법 등이 새로운 연구 영역에서 시도되고 있다.

펌프-프로브 기법을 기반으로 한 펨토초의 XFEL 산란을 결맞은 X선 회절 이미징 기법에 적용하면 변화하고 있는 원자 수준의 과정을 시각화할 수 있다는 장점이 있다. 특히 나노 입자에서는 벌크와 다른 물질 특성을 나타내는 경우가 많고 궁극적으로 입자의 형태, 변형, 결합 농도 또는 표면 처리에 따라 기능이 어떻게 변하는지 특성도 알 수 있다. 최근의 XFEL 실험에서는 백금 나노 입자에 대해 펌프-프로브 기법과 함께 결맞은 X-선 이미징 기술(Bragg Coherent Diffraction Imaging, BCDI)을 적용^[19]하였다. Bragg coherent 회절 이미징 방법은 단일 입자 내부의 작은 결함에 따른 스트레인의 측정이 가능하다.

그림 8(a)에서는 이 실험에서 사용된 금 나노 입자에 펨토초 레이저를 입사해 주기 전과 후 간섭성 회절 패턴을 보여 준다. Bragg peak의 각 위치는 피코 초의 시간 간격을 두고 진동을 보였으며, 이것은 나노 결정의 두 가지 포논 진동 모드에 해당

된다. BCDI 방법을 이용하면 Bragg peak의 세기와 진폭을 얻게 되므로 위상복원 알고리즘의 적용을 통해 그림 8(b)에서 보여 주고 있는 바와 같이 나노미터 공간 분해능을 가진 3차원 동적 변형의 맵 형태로 코히런트한 음향 포논의 전파 과정을 측정하였다. 추후 실험^[20]을 통해 일시적이지만 완전히 가역적인 금 나노 입자에서의 용융 및 음향 모드 연화 현상을 발견하였다.

두 개의 X-선 펄스를 사용하는 X-선 펌프 X-선 프로브 기술(언들레이터 내의 두 개의 독립적인 전자 붕괴로부터의 약간 다른 에너지의 X-선을 발생시킴)을 예로 들 수 있는데, Ferguson *et al.*^[21]은 약 8.3 keV에서 두 개의 10-fs X-선 펄스를 조사하여 단일 70 나노미터의 Xe 클러스터에서 X선 유도 격자 변화를 측정하였다. 100-nm의 크기로 집광된 첫 번째 강렬한 X선 펄스가 클러스터를 이온화하고, 두 번째 펄스는 변화를 통해 단일 입자의 유도된 구조적 변화를 측정하였다. 이러한 X-선 유도 고체-플라즈마 상전이 현상을 최근에 다이아몬드^[22]에서도 측정하였다. 이러한 다중 펄스 XPCS 기술은 단순한 평형 동역학뿐만 아니라 1차적인 상전이 현상에서와 같이 구조적인 비평형 상태에서의 동역학 현상을 연구하는데 적용될 수 있다.

맺는 말

앞으로 XFEL을 활용한 연구는 단백질 구조 분석에 따른 바이오 기술 및 신약개발과 같은 생명공학 관련 연구, 광합성 현상과 촉매 반응 과정 등의 실시간 분석을 통한 에너지 및 환경 관련 연구, 차세대 반도체 소자 개발 및 신소재 개발 등으로 더욱 확대되어 새로운 연구 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대한다. 또한 본 글에서 살펴본 바와 같이 이전에는 가능하지 않았던 측정 기술의 방식과 영역이 가능해짐에 따라 새로운 물리 현상에 대한 발견과 이해에 거는 기대도 크다.

REFERENCES

- [19] J. N. Clark, *et al.*, Science **341**, 56 (2013).
- [20] J. N. Clark, *et al.*, PNAS **112**, 7444 (2015).
- [21] K. R. Ferguson, *et al.*, Sci. Adv. **2**, 1500837 (2016).
- [22] I. Inoue, *et al.*, PNAS **113**, 1492 (2016).