

## 이차원 상관 분광학

정영미

## 1. 서론

이차원 상관 분광학(two-dimensional(2D) correlation spectroscopy)은 고분자의 구조 및 특성 분석 연구에 매우 중요하며 다양한 응용성을 제공하므로 전세계적으로 많은 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1-4</sup> 이차원 상관 분광학은 다양한 분광학 즉, IR, Raman, UV-vis 및 형광 분광학뿐만 아니라 X-선 분광학, NMR 등에 적용되어 시간, 온도, 압력, 농도, pH, 조성과 같은 다른 물리적 변화인 외부 섭동 아래에서 얻은 스펙트럼 분석의 새로운 분광학으로 다양한 분야의 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>5-16</sup> 이차원 상관 분광학은 전통적인 분광학 분야가 아닌 크로마토그래피(chromatography)에도 적용되고 있다.<sup>17,18</sup>

이차원 상관 분광학은 다음과 같은 장점을 가진다. 일차원 스펙트럼에서 관찰할 수 없는 중요한 밴드들의 분해능을 향상시킬 수 있으며, 특정한 밴드들의 상관관계를 분석함으로써 분자 사이 및 분자 내 상호 작용을 규명할 수 있고, 정확한 밴드 해석을 할 수 있으며, 스펙트럼 변화를 가져오는 특정 밴드 변화의 순서를 결정할 수 있어서, 스펙트럼 해석에 새로운 기회를 제공한다.

이차원 상관 분광학의 가장 흥미로운 가능성은 같은 외부 섭동 아래에서 완전히 서로 다른 분광학적 방법으로 얻은 두 스펙트럼 사이의 상관관계를 규명할 수 있는 hetero-spectral correlation analysis이다.<sup>5,9,14,19,20</sup> 또한, 이차원 상관 분광학을 NMR 분광학에 적용한 연구가 진행되고 있다.<sup>21</sup> 더욱이, 최근에 이차원 상관 분광학의 새로운 이론 개발이 시도되었고 다양한 분야에 응용되고 있다. 이런 다양한 분야의 응용성 때문에 이차원 상관 분광학은 세계적으로 다양한 분야의 연구가 활발히 진행 중이나 국내에서는 아직 생소한 분야이다. 본 강좌에서는 이차원 상관 분광학의 원리와 고분자 분석에의 응용을 소개하고자 한다.

## 2. 이차원 상관 분광학의 이론

1986년 Isao Noda가 처음으로 제안한 이차원 상관 분광학의 기본 이론은 이차원 핵자기 공명 분광학(2D-NMR) 이론에서 시작되었다. 그러나 multiple-pulse excitation 아래에서 얻은 자료의 이중 푸리에 변환이 이차원 스펙트럼을 생성하는 2D-NMR 이론을 분자 이완 속도

(picosecond range)가 NMR의 스핀 이완 속도(microsecond range)보다 훨씬 빠른 분자 분광학에 적용할 수 없다. 분자 분광학의 이차원 상관 스펙트럼을 얻기 위하여 교차 상관 분석(cross-correlation analysis)이 외부 섭동에 의해 사인 파의 함수로 변화하는 동적인 스펙트럼에 적용되었다. **그림 1**은 이차원 상관 스펙트럼을 얻을 수 있는 일반적인 개념을 보여준다.

어떤 외부 섭동이 시스템에 가해질 때, 외부 변수  $t$ 의 일정 시간 간격 동안( $T_{min} - T_{max}$ ) 관찰되는 스펙트럼 세기  $y(\nu, t)$ 의 변화를 고려하자. 외부 변수  $t$ 는 시간, 온도, 압력, 농도, 전압 등 주어진 실험 시스템에서 측정 가능한 물리적 양이 될 수도 있다. 여기서,  $\nu$ 는 파수, Raman shift, 파장 등과 같은 분광학적 변수다. 외부 섭동의 영향을 받은 시스템의 동적 스펙트럼은 다음과 같이 정의된다.

$$\tilde{y}(\nu, t) = \begin{cases} y(\nu, t) - \bar{y}(\nu) & \text{for } T_{min} \leq t \leq T_{max} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

여기서,  $\bar{y}(\nu)$ 는 이 시스템의 기준 스펙트럼(reference spectrum)이다. 기준 스펙트럼은 일반적으로 평균(average) 스펙트럼으로 정의된다.

$$\bar{y}(\nu) = \frac{1}{T_{max} - T_{min}} \int_{T_{min}}^{T_{max}} y(\nu, t) dt \quad (2)$$

이차원 상관 스펙트럼의 세기  $X(\nu_1, \nu_2)$ 는 두 개의 다른 스펙트럼 변수  $\nu_1$  과  $\nu_2$  에서 측정된 스펙트럼의 세기변화  $\tilde{y}(\nu, t)$ 로 표현할 수 있다.



정영미

1988 경북대학교 화학교육과(이학사)  
1990 경북대학교 화학과(이학석사)  
1996 경북대학교 화학과(이학박사)  
1998~2000 Kwansai Gakuin University, Japan (PostDoc.)  
2000~2001 한양대학교 화학과(계약교수)  
2001~2005 포항공과대학교 화학과(연구교수)  
2005~ 현재 강원대학교 화학과(부교수)

## Two-Dimensional Correlation Spectroscopy

강원대학교 화학과 (Young Mee Jung, Department of Chemistry, Kangwon National University, 192-1 Hyoja-Dong, Chuncheon-si, Gangwon-do 200-701, Korea) e-mail: ymjung@kangwon.ac.kr

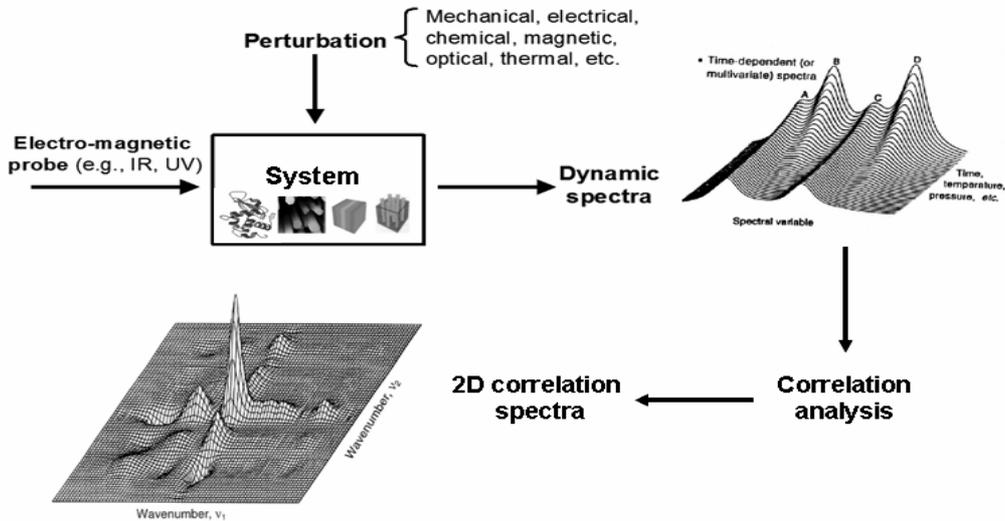


그림 1. General scheme for 2D correlation spectroscopy.

$$X(\nu_1, \nu_2) = \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2) \quad (3)$$

여기서, 실수와 허수 성분은 각각 synchronous 및 asynchronous 상관 세기이다.

이차원 상관 함수는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{\pi(T_{max} - T_{min})} \int_0^\infty \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega \quad (4)$$

어떤 스펙트럼 변수  $\nu_1$  에서 관찰된 동적 스펙트럼 세기 변화인  $\tilde{y}(\nu_1, t)$  는 다음과 같이  $\tilde{Y}_1(\omega)$  로 푸리에 변환된다.

$$\tilde{Y}_1(\omega) = \int_{-\infty}^\infty \tilde{y}(\nu_1, t) e^{-i\omega t} dt = \tilde{Y}_1^{Re}(\omega) + i\tilde{Y}_1^{Im}(\omega) \quad (5)$$

푸리에 파수  $\omega$  는  $\tilde{y}(\nu_1, t)$  의 외부섭동-의존(perturbation-dependent) 변수 개개의 파수 성분을 의미한다. 이와 유사하게  $\tilde{Y}_2^*(\omega)$  는 스펙트럼 변수  $\nu_2$  에서 동적 스펙트럼 세기인  $\tilde{y}(\nu_2, t)$  의 푸리에 변환의 켈레(conjugate)다.

$$\tilde{Y}_2^*(\omega) = \int_{-\infty}^\infty \tilde{y}(\nu_2, t) e^{+i\omega t} dt = \tilde{Y}_2^{Re}(\omega) - i\tilde{Y}_2^{Im}(\omega) \quad (6)$$

따라서,  $\Phi(\nu_1, \nu_2)$  와  $\Psi(\nu_1, \nu_2)$  를 각각 synchronous 및 asynchronous 상관 스펙트럼이라 한다.

이차원 상관 분광학의 결과는 synchronous 및 asynchronous 상관 스펙트럼으로 나타난다. Synchronous 스펙트럼은 외부 섭동 하에서 관찰된 스펙트럼의 동시적인 변화를 나타낸다. 대각선 위치에 있는 피크(peak)의 세기는 주기 T 동안 관찰된 스펙트럼 세기 변화의 auto-correlation 함수에 대응된다. 이들 피크는 autopeak라고 불린다. 대각선 이외의 위치에 나타나는 cross peak은 두 개의 다른 파수에서 세기의 동시적인 변화를 의미한다. 이러한 동시적 변화는 서로 관련된 근원에 의한 세기 변화의 가능성을 의미한다. 또한, cross peak의 부호가 양이라면, 대응하는 두 스펙트럼 변수에서 세기가 함께 증가하거나 함께 감소함을 나타내고, 부호가 음이라면 한 스펙트럼 변수에서 세기는

증가하는 반면에 다른 스펙트럼 변수에서 세기는 감소함을 의미한다.

Asynchronous 스펙트럼은 비대각선에서 cross peak을 가지면서 synchronous 스펙트럼과는 상보적인 정보를 제공한다. Cross peak은 두 파수  $\nu_1$  과  $\nu_2$  에서 외부 섭동이 가해지면서 변화하는 스펙트럼 세기의 순서적 변화를 알 수 있다. 즉, 다른 두 파수에서 관찰되는 동적인 변화의 차이를 asynchronous 스펙트럼으로부터 알 수 있다. 따라서, 하나로 보이는 겹친 띠의 동적인 변화가 있어 cross peak으로 나타난다면 이는 하나로 보이지만 실제로 겹쳐져 있는 띠이며 결국 분해능의 증가를 가져온다. Cross peak의 부호로부터 스펙트럼 변화의 순서를 결정할 수 있다. 즉, asynchronous cross peaks과 synchronous correlation peaks의 부호가 같으면  $\nu_1$  에서의 세기 변화가  $\nu_2$  에서 보다 먼저 일어난다. 반면에, asynchronous cross peaks과 synchronous correlation peaks의 부호가 다르면  $\nu_2$  에서의 세기 변화가  $\nu_1$  에서 보다 먼저 일어난다.

### 3. 새로운 이차원 상관 분광학의 발전

최근 새로운 이차원 상관 분광학이 많이 소개되었다. 예를 들면 이차원 sample-sample 상관 분광학,<sup>22,23</sup> hybrid 이차원 상관 분광학,<sup>24,25</sup> chemometrics와 결합된 이차원 상관 분광학,<sup>26-31</sup> 고분자 전이온도 결정을 위한 gradient mapping method<sup>11,32</sup> 등이 있다.

이차원 sample-sample 상관 분광학은 외부 섭동 하에서 관찰된 스펙트럼의 변화를 전통적인 스펙트럼 변수가 아니라 두 개의 독립적인 sample축으로 나타내므로 sample들 사이의 상관관계를 밝힐 수 있다. Hybrid 이차원 상관 분광학은 두 개의 서로 다른 외부 섭동 하에서 관찰된 두 개의 독립적인 spectral data sets 사이의 상관 관계를 규명할 수 있다.

Chemometrics와 결합된 이차원 상관 분광학은 두 개의 독립적인 분광학적 분석 방법인 chemometrics와 이차원 상관 분광학을 직접적으로 결합하여 미세한 스펙트럼 변화를 분석함으로써 전통적인 분광학적 분석 방법으로 관찰할 수 없는 새로운 정보를 얻을 수 있다. 실험으로 얻은 스펙트럼(A)은 chemometrics 분석법 중의 하나인 주성분 분석

(principal component analysis, PCA)에 의해 정보를 포함하고 있는 중요한 부분( $A^*$ )과 noise와 같은 나머지 부분( $E$ )으로 나누어지며, 이 중요한 부분은 PCA score matrix( $W$ )와 loading matrix( $V$ )의 곱으로 나타낸다.

$$A = A^* + E = W V^T + E \quad (7)$$

여기서,  $V^T$ 는  $V$ 의 역행렬이다.

이  $A^*$ 는  $A$  대신 이차원 상관 분광학에 이용되어 임의의 수학적 처리가 아니라 잘 알려진 chemometrics 분석법에 의해 noise를 제거할 수 있다. 또한, 적절한 주성분 수를 조절함으로써 부가적인 정보를 얻을 수 있다. 이를 PCA-based 2D correlation spectroscopy (PCA2D)라 한다.

또한,  $A^*$ 는 chemometrics 분석법 중 하나인 SVD(singular value decomposition)법에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A^* = U S V^T \quad (8)$$

여기서, eigenvalue인  $S$  값을 증가 혹은 감소시켜줌으로 전통적인 이차 상관 분광학으로 얻을 수 없는 미세한 변화를 관찰할 수 있다. 이를 eigenvalue manipulation transformation (EMT) 방법이라 한다.

최근 고분자 전이온도 결정을 위한 gradient mapping method는 아직까지 이해가 부족한 고분자의 유리전이온도를 결정하기 위하여 시도되었다. 일반적인 분광학적 실험으로 스펙트럼  $A(\nu, T)$ 를 얻는다. 여기서,  $\nu$ 는 파수이고  $T$ 는 온도이다. 온도에 따른 스펙트럼 흡수 세기의 미세한 변화를 조사하기 위해, 각  $\nu$ 에서  $T$ 에 대한  $A$ 의 일차 미분을 고려한다. 온도와 파수의 독립적인 두 축에 대한 이차원 지도의 표현을 위해 온도와 파수의 함수로 일차 미분 값  $dA(\nu, T)/dT$ 를 그린다. 그러면, 전체 스펙트럼 범위에서 모든 띠들의 흡수 세기 변화, 즉, 전체 온도 범위에서 고분자의 전반적 움직임을 한 눈에 쉽게 관찰할 수 있다. 유리전이온도에서 고분자의 재배열이 크게 일어나므로 온도에 대한 흡수 세기의 큰 변화를 일으킬 것이고, gradient mapping method에서 극대 혹은 극소 값의 위치는 전이온도의 정보를 포함할 것이다. 이 유리전이온도를 분자수준에서 결정할 수 있는 이 방법은 고분자의 상전이 온도 규명 연구에 새로운 방향을 제시하였다.

#### 4. 이차원 상관 분광학의 고분자 분석 연구에의 응용

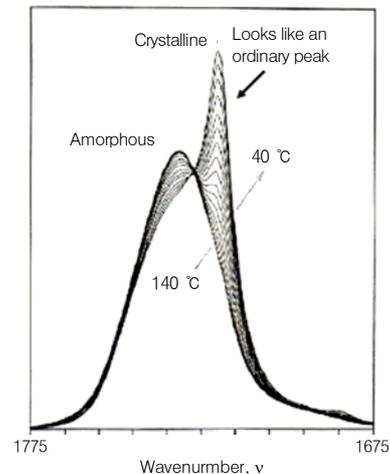
이차원 상관 분광학의 다양한 고분자 분석 연구에의 응용에 대하여 간단히 소개를 하면, 먼저 주어진 외부 섭동에 의한 반응을 측정하는 분광계의 관점에서 이차원 상관 분광학은 2D IR, 2D NIR, 2D Raman, 2D UV-Vis, 2D fluorescence, 2D XAS, 2D GPC 등으로 나눌 수 있다. 또한, 외부 섭동의 관점에서 온도-, 압력-, pH-, 농도- 의존 이차원 상관 분광학 등이 있으며 이차원 상관 분광학에 이용되는 외부 섭동에는 어떠한 제한도 없다.

이차원 상관 분광학은 고분자와 같이 기존의 분광학적 방법으로 해석이 어려운 복잡한 스펙트럼에 적용되어 전세계적으로 다양한 분야의 연구가 진행되고 있다. 또한, 단백질, 나노물질, multi-component system, biomedical system 등에도 적용되고 있으며 전통적인 분

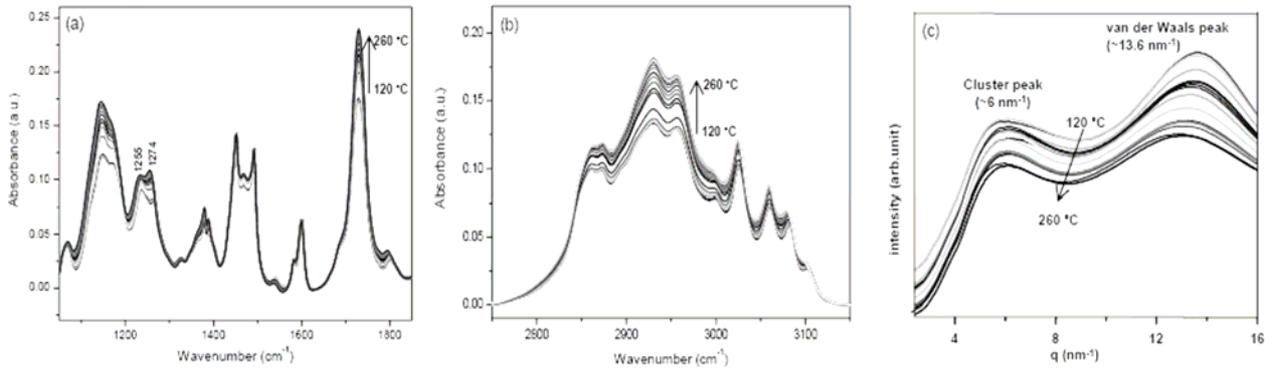
광학적 방법으로 규명할 수 없는 복잡한 반응 메커니즘을 규명할 수 있다.

**그림 2**에서 보여주는 것처럼 일차원 IR 스펙트럼에서는 한 개로 보이는 밴드가 이차원 상관 스펙트럼에서 명확하게 두 개의 cross peaks로 관찰되므로 실제로는 두 개의 밴드임을 알 수 있다. 즉, 한 개로 보이는 고분자의 crystalline 밴드가 실제로는 두 개의 밴드(높은 파수에서 관찰되는 less ordered secondary crystalline 밴드와 낮은 파수에서 관찰되는 well-ordered secondary crystalline 밴드)로 구성되어 있음을 보여준다. 따라서, 이차원 상관 분광학은 복잡한 스펙트럼 변화를 보여주는 고분자 연구(예, 고분자 blend, 액정 고분자, 고분자 중합체 등)에 많이 이용되고 있으며, 전통적인 분광학을 이용한 연구뿐만 아니라 GPC(gel permeation chromatography)에도 응용되고 있다.

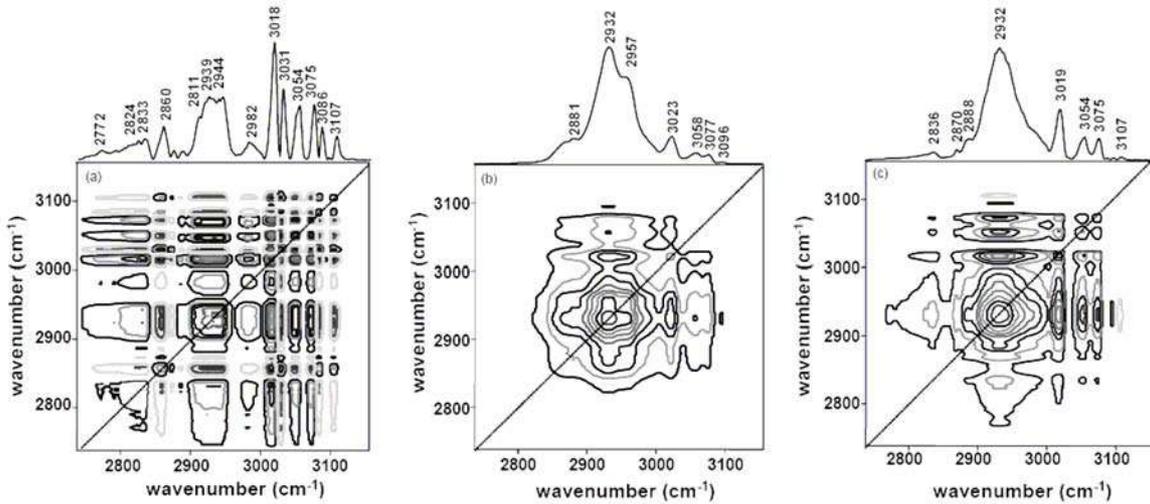
다음은 이차원 상관 분광학을 이용한 polystyrene-*block*-poly(*n*-pentyl methacrylate) [PS-*b*-PnPMA]의 블록 공중합체의 단원 루프형 상 거동의 메커니즘 규명 연구의 예이다.<sup>56</sup> 단원 루프형 상 거동이란 낮은 온도에서 나노상이 형성되는 전이인 LDOT(lower disordered-to-ordered transition)와, 높은 온도에서 나노상이 없어지는 형상인 UODT(upper ordered-to-disordered transition)를 동시에 가지는 것이다. 즉, 특정한 온도에서만 나노 구조를 가진다. 단원 루프형 상 거동의 메커니즘과 높은 온도 무질서 상태와 낮은 온도 무질서 상태가 다르다는 것을 일반적으로 고분자 분석에 사용되는 방법인 TEM, rheology 등으로는 설명할 수가 없었다. **그림 3(a)**와 **(b)**는



**그림 2.** IR and 2D correlation spectra of crystallization of polymer.



**그림 3.** Temperature-dependent IR spectra of PS-*b*-PnPMA (a) 1000~2000 cm<sup>-1</sup> and (b) 2700~3200 cm<sup>-1</sup> regions, and (c) temperature-dependent WAXS spectra of PS-*b*-PnPMA.



**그림 4.** 2D correlation spectra obtained from the temperature-dependent IR spectra of PS-*b*-PnPMA for (a) lower temperature disordered state, (b) ordered state, and (c) higher temperature disordered state. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

PS-*b*-PnPMA의 side 사슬 영역(1000~2000 cm<sup>-1</sup>)과 주사슬 영역(2700~3200 cm<sup>-1</sup>)의 온도 변화에 의한 IR 스펙트럼이다. **그림 3(c)**는 온도 변화에 의한 광각 X선 산란(wide-angle X-ray scattering, WAXS) 스펙트럼이다.

**그림 4**는 주사슬에 있는 C-H stretching 영역(2700~3200 cm<sup>-1</sup>)의 이차원 상관분석 스펙트럼이다. 이차원 상관 스펙트럼으로부터 두 무질서 상태와 질서 상태가 확연히 다른 것을 관찰할 수 있으며, 낮은 온도와 높은 온도의 두 무질서 상태도 확연히 구분됨을 알 수 있다. 즉, 낮은 온도의 무질서 상태와 높은 온도의 무질서 상태의 분자적 환경이 다르다는 것을 알 수 있다. 특히, 높은 온도의 무질서 상태의 스펙트럼은 질서 상태의 스펙트럼과 비슷하므로 높은 온도의 무질서 상태는 낮은 온도의 무질서 상태처럼 각각의 블록의 사슬들이 균등하게 분포되어 있지 않다는 것을 보여준다. 즉, PS-*b*-PnPMA의 사슬들이 서로 이웃한 PS-*b*-PnPMA의 사슬들 근처에 위치할 확률이 높을 때 낮은 온도의 무질서 상태보다 높은 온도의 무질서 상태에서 크다는 것을 의미하며, 두 무질서 상태에서의 주위의 환경이 다르다는 것을 보여준다.

Hetero-spectral 이차원 상관 분광학을 적용하여 두 가지 무질서 상태에 대한 차이점과 높은 온도의 무질서 상태와 질서 상태와의 차이점을 규명하였다. Hetero-spectral 이차원 상관 분광학은 두 종류로 구분되어진다. 첫번째는 유사한 분광학 사이의 연구(예, IR과 Raman,

IR과 NIR 등)로 유사한 분광학으로 관찰된 스펙트럼의 더 자세한 해석이 가능하고 상호 보완적인 정보를 얻을 수 있다.<sup>14,20</sup> 두번째는 완전히 다른 분광학적 혹은 분석기기 사이의 연구(예, XAS와 Raman, SAXS와 IR, 등)로 최근 가장 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>5,9,19</sup> **그림 5**와 **그림 6**은 hetero-spectral 이차원 상관 분광학의 예로, PS-*b*-PnPMA 고분자의 hetero-spectral 2D IR-WAXS 스펙트럼이다. 스펙트럼에서 양의 부호를 가지는 피크들은 WAXS에서 보이는 cluster 피크와 특정한 IR 밴드들이 서로 직접적으로 상관관계를 가진다. 반면에, 음의 부호를 가지는 피크들은 서로 연관성이 없다.

**그림 5**는 side 사슬 영역의 IR 스펙트럼과 WAXS 스펙트럼의 hetero-spectral 2D IR-WAXS 스펙트럼이다. 질서 상태에서는 6 nm<sup>-1</sup>의 cluster 피크와 모든 IR bands들이 강한 상관성을 가진다는 것을 알 수 있다. 이것은 수십 나노미터 크기의 나노 도메인이 형성되어 있는 질서 상태의 특징과 잘 일치하는 결과이다. 또한, 낮은 온도의 무질서 상태와 달리 높은 온도의 무질서 상태에서는 C-C-O stretching과 벤젠 고리는 cluster 피크와 상관성을 가진다. 이것은 사슬의 side 그룹들이 낮은 온도의 무질서 상태에 비해 높은 온도의 무질서 상태에서 상당히 가까이 있음을 보여준다. PS와 PnPMA의 side 사슬이 높은 온도의 무질서 상태에서보다 낮은 온도의 무질서 상태에서 상당히 균등하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 사슬들 사이에 존재하는 인

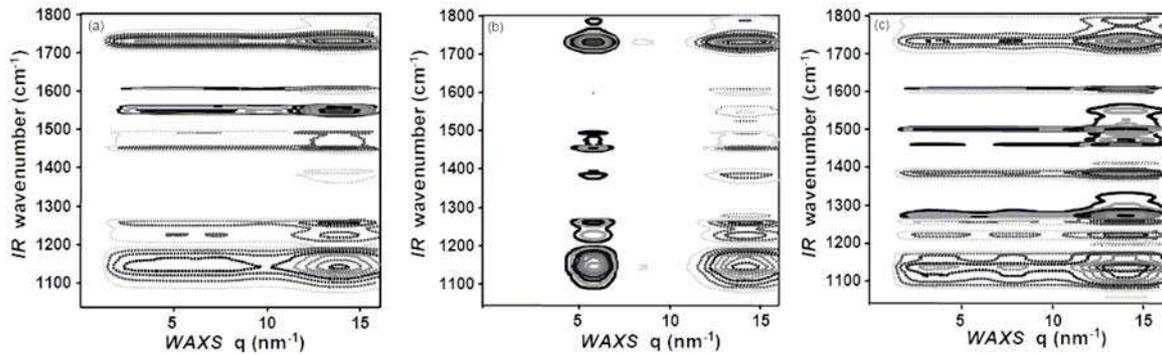


그림 5. Hetero-spectral IR/WAXS 2D correlation spectra of PS-*b*-PnMA for (a) lower temperature disordered state, (b) ordered state, and (c) higher temperature disordered state. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

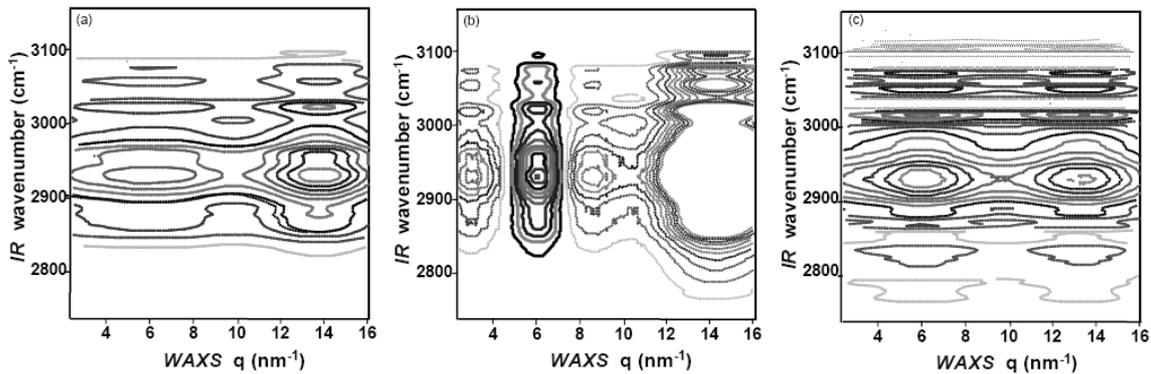


그림 6. Hetero-spectral IR/WAXS 2D correlation spectra of PS-*b*-PnMA for (a) lower temperature disordered state, (b) ordered state, and (c) higher temperature disordered state. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

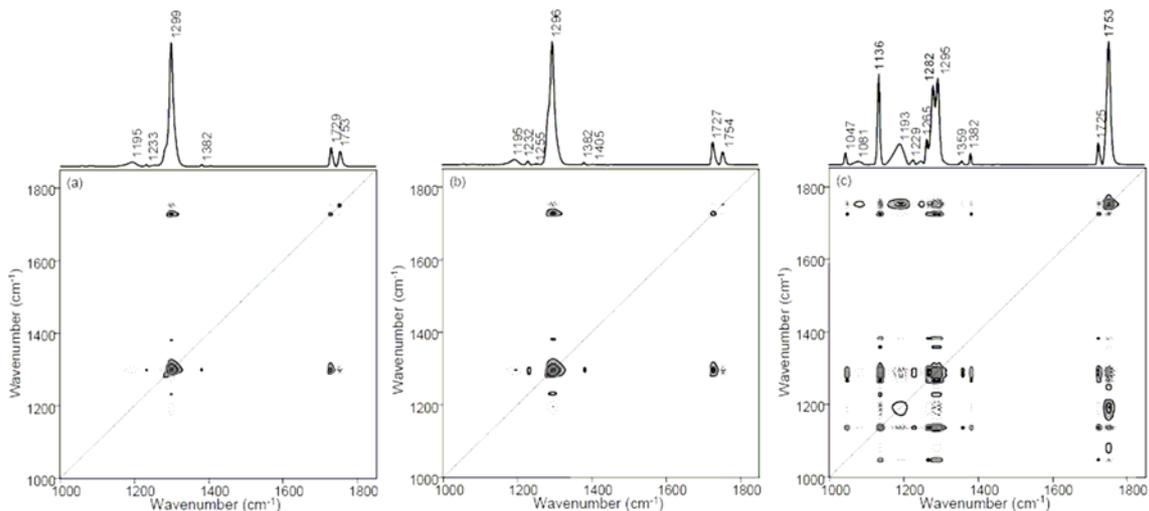


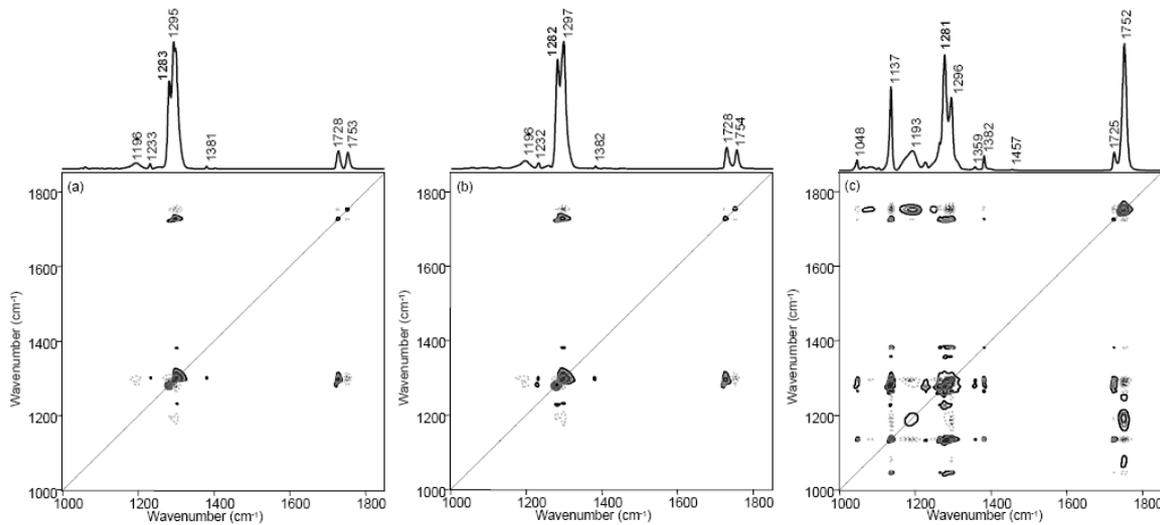
그림 7. 2D correlation spectra of a spin-coated films of P(HB-*co*-HHx) (HHx=3.8 (a), 7.2 (b) and 10.0 (c) mol%) copolymers. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

력이 C-C-O와 벤젠 고리 사이에서 일어나기 때문에 낮은 온도에서의 이러한 인력은 더욱 크다.

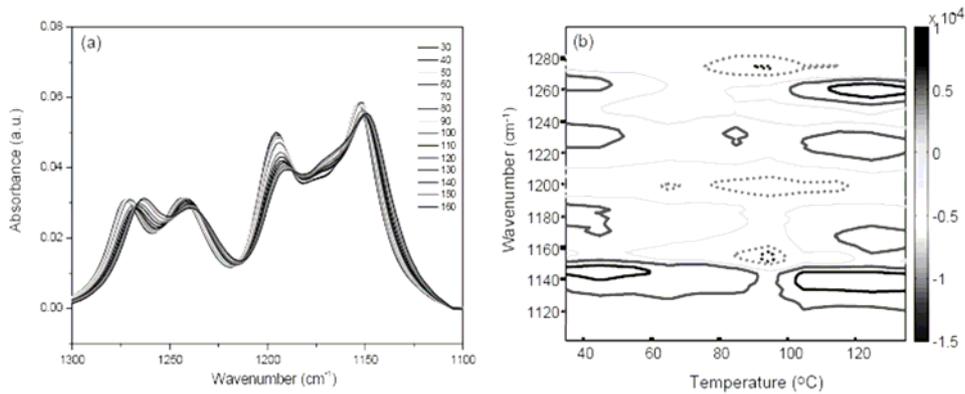
그림 6은 주사슬 영역의 IR 스펙트럼과 WAXS 스펙트럼의 hetero-spectral 2D IR-WAXS 스펙트럼이다.

나노 도메인이 있는 질서 상태에서는 모든 IR 밴드들과 강한 상관성이 나타나 무질서 상태에서는 cluster를 형성하는 그룹들이 없음을 알 수 있다. 이것은 주사슬은 서로 떨어져있어서 격자적 관점에서는

무질서 상태가 되었음을 의미한다. 낮은 온도에서의 무질서 상태와 높은 온도에서의 무질서 상태는 서로 다르다. 즉, 주사슬은 두 개의 무질서 상태에서 균등하게 분포되어 있다. 그러나, 각각의 사슬의 side 그룹은 낮은 온도의 무질서 상태와 비교했을 때 높은 온도에서 이웃한 side 사슬과 더 가까운 거리에 있다고 볼 수 있다. 이것은 낮은 온도에서 인력이 높은 온도에서 보다 더 강하다는 것을 의미한다. 따라서, 이 차원 상관 분광학을 이용하여 PS-*b*-PnMA 블록 공중합체의 단원



**그림 8.** PCA2D correlation spectra of a spin-coated films of P(HB-co-HHx) (HHx=3.8 (a), 7.2 (b) and 10.0 (c) mol%) copolymers obtained using the PCA-reconstructed data from loading vectors and scores of PC1, PC2 and PC3. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.



**그림 9.** (a) Temperature-dependent IRRAS spectra of atactic PMMA thin film and (b) gradient 2D map that plots the values of the first derivatives of the absorbance of IRRAS spectra with respect to temperature over the space of temperature vs. wavenumber on a single map.

루프형상 거동의 메커니즘을 분자수준에서 규명하였다.

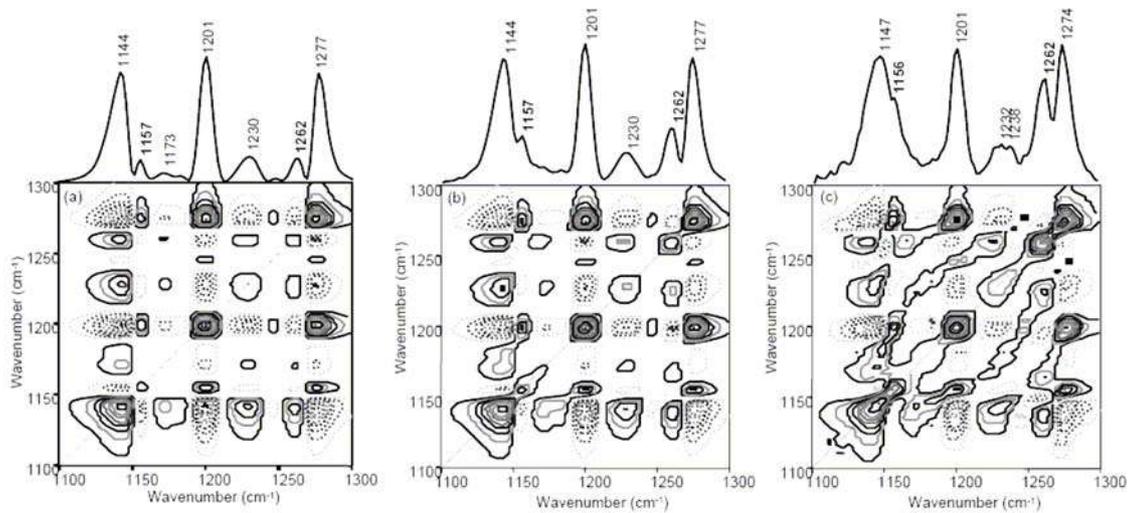
**그림 7**과 **그림 8**은 chemometrics 분석법과 결합한 새로운 이차원 상관 분광학을 이용한 생분해성 고분자 poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P(HB-co-HHx)) 박막 연구의 예이다.<sup>33</sup>

**그림 7**은 온도 증가에 의한 생분해성 고분자 박막의 열적 거동을 보여주는 전통적인 이차원 상관 스펙트럼이다. **그림 7**에서 HHx 몰비가 증가할수록 1136과 1282  $\text{cm}^{-1}$  밴드들의 세기가 크게 변하는 것을 알 수 있다. **그림 8**은 스펙트럼의 eigenvalue 값을 감소시켜서 미세하지만 중요한 성분이 강조된 chemometrics 분석법과 결합한 새로운 이차원 상관 스펙트럼이다. **그림 8**에서 스펙트럼의 eigenvalue 값을 감소시켜 작지만 중요한 기여를 하는 미세한 성분들을 강조하면 1282  $\text{cm}^{-1}$  밴드의 세기가 훨씬 크게 증가하는 것을 보여준다. 따라서, 1282  $\text{cm}^{-1}$  밴드는 amorphous 성분의 밴드임을 알 수 있다. 즉, 생분해성 고분자 박막의 미세한 열적 거동을 명확하게 규명할 수 있다. 그러므로 chemometrics와 결합한 새로운 이차원 상관 분광학은 전통적인 이차원 상관 분광학으로 얻을 수 없는 미세한 스펙트럼의 변화를 관찰할 수 있다.

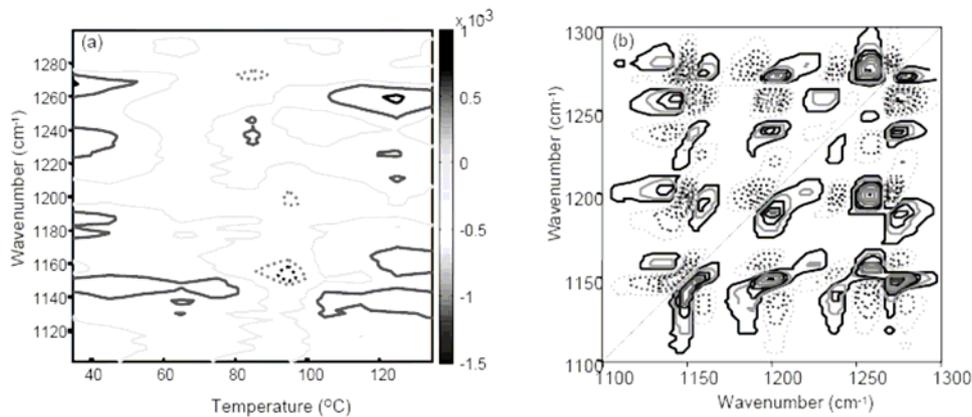
**그림 9**는 고분자 박막의 전이온도를 결정하는 gradient mapping method의 응용 예이다.<sup>32</sup> 온도 증가에 의한 atactic poly(methyl methacrylate) (PMMA) 박막의 IRRAS spectra (**그림 9(a)**)의 1차 미분 스펙트럼을 온도의 함수로 표시한 gradient 2D map(**그림 9(b)**)에서 급격한 세기 변화가 80 °C와 100 °C 사이에서 일어남을 보여준다. 따라서, PMMA 고분자의 유리전이온도를 결정할 수 있다.

스펙트럼의 eigenvalue 값을 감소시킨 EMT 방법에 의해 얻어진 PCA2D 스펙트럼(**그림 10**)은 1157와 1262  $\text{cm}^{-1}$  밴드의 변화가 현저함을 보여준다. 이 두 밴드는 PMMA의 trans와 gauche conformers에 해당한다. 즉, PMMA 구조 변화에 영향을 주는 미세하지만 중요한 밴드를 밝힐 수 있다.

**그림 11**에서 65 °C와 95 °C 두 개의 전이온도를 볼 수 있다. 더 큰 변화를 보여주는 전이온도 95 °C는 PMMA의 유리전이 온도이며, 작은 변화를 보여주는 전이온도 65 °C는 유리전이 온도 이전에서 일어나는 PMMA side chain의 conformation 변화를 보여주는 온도임을 알 수 있다. 따라서, EMT 방법을 적용한 gradient 2D mapping method은 고분자 전이온도와 복잡한 고분자 상전이 현상을 명확하고 자세하게 규명할 수 있는 방법이다.



**그림 10.** Synchronous PCA2D correlation spectra obtained from the EMT-reconstructed data by varying the value of the power parameter  $m$ , as  $m=1$  (a),  $1/2$  (b), and  $1/4$  (c). Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.



**그림 11.** (a) Gradient 2D map that plots the values of the first derivatives of the absorbance of EMT-reconstructed spectral data ( $m=1/2$ ) with respect to temperature over the space of temperature vs. wavenumber on a single map and (b) asynchronous PCA2D correlation spectrum obtained from the EMT-reconstructed spectral data ( $m=1/2$ ). Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

## 5. 결론

본 강좌에서는 이차원 상관 분광학의 기본 원리와 고분자 연구에 응용한 예를 간단히 소개하였다. 이차원 상관 분광학은 이제 스펙트럼 해석의 기본적인 방법으로써 고분자 연구뿐만 아니라 다양한 분야 연구에 적용되어 세계적으로 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 과학 기술의 발전은 새로운 분광 기기나 분석 장비의 엄청난 발전을 이루었으며 현재 국내 연구에 사용되고 있는 분광 기기나 분석 장비는 세계적으로 같은 수준에 있다. 최첨단의 분석이 가능한 새로운 고가 기기를 이용한 연구의 발전과 더불어, 얻어진 데이터로부터 얼마나 중요하고 새로운 해석을 하느냐가 매우 중요하다. 그러므로 무한한 가능성을 가진 이차원 상관 분광학이 고분자 분석 연구 및 다양한 분야의 국내 연구에 많은 도움이 되기를 바란다.

## 참고문헌

1. I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1329 (1993).

2. I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, G. M. Story, and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, **54**, 236A (2000).  
 3. I. Noda and Y. Ozaki, *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: Applications in Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2004.  
 4. Y. M. Jung and I. Noda, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **41**, 515 (2006).  
 5. H. Kim, S. B. Kim, J. K. Kim, and Y. M. Jung, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23123 (2006).  
 6. H. Kim, S. B. Kim, J. K. Kim, Y. M. Jung, D. Y. Ryu, K. A. Lavery, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **39**, 408 (2006).  
 7. G. Wang and L. Geng, *Anal. Chem.*, **77**, 20 (2005).  
 8. Y. M. Jung, B. Czarnik-Matuszewicz, and S. B. Kim, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13008 (2004).  
 9. H. C. Choi, Y. M. Jung, I. Noda, and S. B. Kim, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5806 (2003).  
 10. B. Chae, S. W. Lee, M. Ree, Y. M. Jung, and S. B. Kim, *Langmuir*, **19**, 687 (2003).  
 11. Y. M. Jung, H. S. Shin, B. Czarnik-Matuszewicz, I. Noda, and S. B. Kim, *Appl. Spectrosc.*, **56**, 1568 (2002).  
 12. H. S. Shin, Y. M. Jung, J. Lee, T. Chang, Y. Ozaki, and S. B.

- Kim, *Langmuir*, **18**, 5523 (2002).
13. T. Amari and Y. Ozaki, *Anal. Chem.*, **73**, 5184 (2001).
  14. Y. M. Jung, B. Czarnik–Matuszewicz, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7812 (2000).
  15. I. Noda, G. M. Story, and C. Marcott, *Vib. Spectrosc.*, **19**, 461 (1999).
  16. I. Noda, Y. Liu, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8665 (1996).
  17. K. Izawa, T. Ogasawa, H. Masuda, H. Okayabashi, and I. Noda, *Macromolecules*, **35**, 92 (2002).
  18. K. Izawa, T. Ogasawa, H. Masuda, H. Okayabashi, C. J. O'Connor, and I. Noda, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2867 (2002).
  19. I. Noda, *Chemtract-Macromol. Chem.*, **1**, 89 (1990).
  20. M. A. Czarnecki, P. Wu, and H. W. Siesler, *Chem. Phys. Lett.*, **283**, 326 (1998).
  21. C. D. Eads and I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1111 (2002).
  22. S. Šašić, A. Muszynski, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6388 (2000).
  23. S. Šašić and Y. Ozaki, *Anal. Chem.*, **73**, 2294 (2001).
  24. Y. Wu, B. Yuan, J. G. Zhao, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7706 (2003).
  25. Y. Wu, F. Meersman, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **39**, 1182 (2006).
  26. Y. M. Jung, H. S. Shin, S. B. Kim, and I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **56**, 1562 (2002).
  27. Y. M. Jung, S. B. Kim, and I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **57**, 564 (2003).
  28. Y. M. Jung, S. B. Kim, and I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **57**, 557 (2003).
  29. Y. M. Jung, S. B. Kim, and I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **57**, 850 (2003).
  30. Y. M. Jung, S. B. Kim, and I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1376 (2003).
  31. Y.-O. Kim, Y. M. Jung, S. B. Kim, and S.-M. Park, *Anal. Chem.*, **76**, 5236 (2004).
  32. Y. M. Jung, H. Shin, S. B. Kim, and I. Noda, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3611 (2008).
  33. H. Ji, S. B. Kim, I. Noda, and Y. M. Jung, *J. Mol. Struct.*, **883**, 167 (2008).