

일반화된 이차원 상관 분광학: 원리 및 응용

정영미* · 김승빈
포항공과대학교 화학과
(2003. 8. 22 접수)

Generalized Two-Dimensional (2D) Correlation Spectroscopy: Principle and Its Applications

Young Mee Jung* and Seung Bin Kim

Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology, San 31,
Hyojadong, Pohang 790-784, Korea
(Received August 22, 2003)

요 약. “일반화된 이차원 상관 분광학”은 모든 문자 분광학 즉, 적외선 (infrared, IR), 근적외선 (near-infrared, NIR), 라만 (Raman) 및 형광 (fluorescence) 분광학뿐만 아니라 X-ray 회절, X-ray 흡수 분광학 (XAS), 크로마토그래피 (chromatography) 등에 적용되어 시간뿐만 아니라 온도, 압력, 농도, 조성과 같은 다른 물리적 변화인 외부 섭동 (perturbation) 아래에서 얻은 스펙트럼 분석의 새로운 분광학으로 다양한 분야의 연구가 활발히 진행 중이다. 또한 같은 외부 섭동 아래에서 얻은 완전히 다른 두 스펙트럼의 2D hetero-spectral correlation analysis가 가능하므로 다양한 분야 즉, 생체 물질, 고분자, 나노입자 등의 연구가 활발히 진행 중이다. 이런 다양한 분야의 응용성 때문에 “일반화된 이차원 상관 분광학”은 물리, 분석, 고분자, 나노물질 및 생화학 연구에 새로운 방향을 제시할 수 있을 뿐만 아니라 바이오 나노기술 연구에 상승 효과를 제공할 수 있다. 본 논문은 “일반화된 이차원 상관 분광학”的 원리와 그 다양한 응용성을 본 저자들의 연구를 중심으로 소개하고자 한다.

주제어: 이차원 상관분광학, 단백질, 고분자박막, 나노입자

ABSTRACT. Generalized 2D correlation spectroscopy has been applied extensively to the analysis of spectral data sets obtained during the observation of a system under some external perturbation. It is used in various fields of spectroscopy including IR, Raman, UV, fluorescence, X-ray diffraction, and X-ray absorption spectroscopy (XAS) as well as chromatography. 2D hetero-spectral correlation analysis compares two completely different types of spectra obtained for a system under the same perturbation. Because of the wide range of applications of this technique, it has become one of the standard analytical techniques for the analytical chemistry, physical chemistry, biochemistry, and so on, and for studies of polymers, biomolecules, nanomaterials, etc. In this paper, we will introduce the principle of generalized 2D correlation spectroscopy and its applications that we have studied.

Keywords: Two-Dimensional (2D) Correlation Spectroscopy, Protein, Polymer, Thin Film, Nanoparticle

서 론

“일반화된 이차원 상관 분광학” [generalized two-dimensional(2D) correlation spectroscopy]은 스펙트럼의 세기를 두 개의 독립된 스펙트럼 변수(예를 들면,

wavelength, frequency 또는 wavenumber)의 함수로 나타내는 분광학이다.¹⁻⁵ 즉, 두개의 독립된 스펙트럼 변수로 정의된 이차원 스펙트럼 평면에 스펙트럼의 세기는 3번째 축에 나타난다. 1986년 Isao Noda⁶ 처음으로 제안한 “일반화된 이차원 상관 분광학”的 기본 이론은

이차원 핵자기 공명 분광학 (2D-NMR) 이론에서 시작되었다. 그러나 multiple-pulse excitation 아래에서 얻은 자료의 이중 푸리에 변환은 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 사인파의 함수로 변화하는 동적 스펙트럼에 적용되었다. ‘일반화된 이차원 상관 분광학’은 모든 분자 분광학 즉, 적외선 (infrared, IR), 근적외선 (near-infrared, NIR), 자외선/가시선 (UV/Visible), 라マン (Raman) 및 형광 (fluorescence) 분광학뿐만 아니라 X-ray 회절, X-ray 흡수 분광학 (XAS), 크로마토그래피 (chromatography) 등에 적용되어 시간 뿐만 아니라 온도, 압력, 농도, 조성과 같은 다른 물리적 변화인 외부 섭동 (perturbation) 아래에서 얻은 스펙트럼 분석의 새로운 분광학으로 다양한 분야의 연구가 활발히 진행 중이다.⁷⁻²¹ 예를 들면, 단백질 분자의 이차원 구조, 변성, 전개, 수화 현상의 연구와 같은 생체 분자의 연구와 온도 변화 및 조성 변화에 의한 고분자 물질의 구조 변화, 수소 결합 혹은 자체 결합 등의 고분자 연구에 광범위하게 적용되고 있다. 더욱이, 최근 ‘일반화된 이차원 상관 분광학’을 NMR 분광학에 적용한 generalized correlation NMR spectroscopy 연구가 수행되었다.²² 이런 다양한 분야의 응용성 때문에 ‘일반화된 이차원 상관 분광학’은 물리, 분석, 고분자, 나노물질 및 생화학 연구에 새로운 방향을 제시할 수 있을 뿐만 아니라 바이오 나노 기술 연구에 상승 효과를 제공할 수 있다. 또한 최근에 “일반화된 이차원 상관 분광학”的 새로운 이론 개발이 시도되었고 다양한 분야에 응용되고 있다.²³⁻²⁹

‘일반화된 이차원 상관 분광학’은 외부 섭동 아래에서 변하는 일차원 스펙트럼을 이차원으로 펼쳐 보여주므로 보통 일차원 스펙트럼에서 관찰할 수 없는 유용한 정보를 얻을 수 있다. 복잡하거나 겹쳐져 있는 띠를 구분해 줄 수 있으며, 특정한 띠들의 상관 관계를 분석함으로 분자 간 및 분자 내 상호 작용을 규명할 수 있다. 또한 띠의 해석을 정확하게 할 수 있어서 스펙트럼 해석에 새로운 기회를 제공할 수 있다. Fig. 1은 이차원 상관 스펙트럼을 얻을 수 있는 일반적인 개념도다.

본 논문은 ‘일반화된 이차원 상관 분광학’의 원리와 그 다양한 응용성을 본 저자들의 연구를 중심으로 소개하고자 한다.

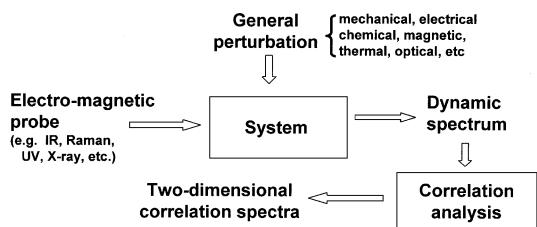


Fig. 1. The general scheme for 2D correlation spectroscopy.

이론적 배경

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

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

여기서 $\bar{y}(v)$ 는 이 시스템의 기준 스펙트럼 (reference spectrum)이다. 적당한 기준 스펙트럼의 선택은 엄격히 고정되어 있지는 않지만, 대부분은 다음과 같은 평균 (average) 스펙트럼으로 정의된다.

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

이와는 달리 어떤 고정된 기준점 ($t = T_{ref}$)을 선택하여 기준 스펙트럼을 결정할 수도 있다. 즉, 기준점은 섭동이 가해지기 전 ($T_{ref} \rightarrow -\infty$), 스펙트럼 측정 시작 점 ($T_{ref} = T_{min}$)이나 끝나는 점 ($T_{ref} = T_{max}$), 외부 섭동에 의해 완전한 이완이 일어난 후 ($T_{ref} \rightarrow +\infty$) 등이 될 수도 있다. 기준점은 단순히 0으로 정해질 수도 있다.

이차원 상관 함수. 다음 단계로서 시간 영역 (domain)으로 측정된 동적 스펙트럼들을 파수 영역으로 푸리에 변환을 시켜야 한다. 어떤 스펙트럼 변수 v_1 에서 관찰된 동적 스펙트럼 세기 변화인 $\tilde{y}(v_1, t)$ 는 다음과 같이 $\tilde{Y}_1(\omega)$ 로 푸리에 변환된다.

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_1(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(v_1, t) e^{-i\omega t} dt \\ &= \tilde{Y}_1^{Re}(\omega) + i\tilde{Y}_1^{Im}(\omega) \end{aligned} \quad (3)$$

푸리에 파수 ω 는 $\tilde{y}(v_1, t)$ 의 시간-의존 (time-dependent) 변수 개개의 파수 성분을 의미한다. 이와 유사하게 $\tilde{Y}_2^*(\omega)$ 는 스펙트럼 변수 v_2 에서 동적 스펙트럼 세기인 $\tilde{y}(v_2, t)$ 의 푸리에 변환의 결례 (conjugate)다.

$$\begin{aligned}\tilde{Y}_2^*(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(v_1, t) e^{+i\omega t} dt \\ &= \tilde{Y}_2^{Re}(\omega) - i \tilde{Y}_2^{Im}(\omega)\end{aligned}\quad (4)$$

여기서, $\tilde{y}(v_1, t)$ 과 $\tilde{y}(v_2, t)$ 사이에 이차원 상관 세기는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\Phi(v_1, v_2) + i\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{\pi T} \int_0^\infty \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega \quad (5)$$

여기서 실수와 허수 성분인 $\Phi(v_1, v_2)$ 와 $\Psi(v_1, v_2)$ 를 각각 synchronous 및 asynchronous 상관 스펙트럼이라 한다.

제한된 수의 스펙트럼 자료에 대해 위의 상관 세기 계산을 수행하기에는 어려움이 있다. 따라서 최근에 Noda는 훨씬 간단하게 이차원 상관 스펙트럼을 계산할 수 있는 새로운 알고리즘을 개발하였다.¹ 이 방법은 푸리에 변환에 의존하는 것이 아니라 Hilbert 변환에 기초를 두고 있다. 따라서 이차원 상관 스펙트럼은 다음 식으로 계산될 수 있다.

$$\begin{aligned}\Phi(v_1, v_2) &= \frac{1}{T} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \tilde{y}(v_1, t) \cdot \tilde{y}(v_2, t) dt \\ &= \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(v_1) \cdot \tilde{y}_j(v_2)\end{aligned}\quad (6)$$

여기서, $\tilde{y}_j(v_i)$ 는 물리적인 변수 t 에서의 스펙트럼 세기다.

$$\tilde{y}_j(v_i) = \tilde{y}(v_i, t_j) \quad i=1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

Asynchronous 이차원 상관 스펙트럼은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}\Psi(v_1, v_2) &= \frac{1}{T} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \tilde{y}(v_1, t) \cdot \tilde{z}(v_2, t) dt \\ &= \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(v_1) \cdot \sum_{k=1}^m N_{jk} \cdot \tilde{y}_k(v_2)\end{aligned}\quad (8)$$

여기서 직교 스펙트럼 $\tilde{z}(v_2, t)$ 는 $\tilde{y}(v_2, t)$ 의 시간-영역 (time-domain) Hilbert 변환이다. 즉, 직교 스펙트럼은 동적 스펙트럼의 각 푸리에 성분이 $\pm\pi/2$ 만큼 이동한 함수다.

$$\tilde{z}(v_2, t) dt = \frac{1}{\pi} p v \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{y}(v_1, t')}{t' - t} dt' \quad (9)$$

N_{jk} 는 Hilbert-Noda 변환 행렬의 j 번째 행과 k 번째 열의 성분에 해당된다.

$$N_{jk} = \begin{cases} 0 & \text{if } j=k \\ 1/\pi(k-j) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (10)$$

헷테로 상관 스펙트럼 (Hetero-spectral Correlation).

같은 외부 섭동 아래에서 얻은 완전히 다른 두 스펙트럼의 상관 분석은 가장 흥미로운 가능성을 보여준다. 하나의 분광학 (예를 들면, 적외선)으로 얻어진 동적 스펙트럼 $\tilde{y}(v_1, t)$ 은 완전히 다른 분광학 (예를 들면, Raman)으로 얻어진 동적 스펙트럼 $\tilde{y}(v_2, t')$ 과 비교된다. 그러므로, 이차원 혼테로 상관 스펙트럼은 다음과 같다.

$$X(v_1, v_2) = \langle \tilde{x}(v_1, t) \cdot \tilde{y}(v_2, t') \rangle \quad (11)$$

따라서, 만약 같은 외부 섭동 아래에서 두개의 다른 분광학에 의해 관찰된 시스템의 반응 사이에 어떤 공통성이 있다면 두개의 다른 스펙트럼 사이의 상관 관계를 알 수 있다.

이차원 상관 스펙트럼의 특성. 이차원 상관 스펙트럼은 synchronous와 asynchronous 상관 스펙트럼으로 구성된다. 전형적인 synchronous 및 asynchronous 스펙트럼의 예는 Fig. 2와 같이 등고선으로 그려진다.

Synchronous 스펙트럼은 두 스펙트럼 축에 대응하는 대각선에 대칭이다. 대각선 위치에 있는 피크(peak)의 세기는 주기 T 동안 관찰된 스펙트럼 세기 변화의 auto-correlation 함수에 대응된다. 이들 피크는 autopeak라고 불린다. 이 피크의 세기는 스펙트럼의 동적 변화 정도를 의미한다. 대각선 이외의 위치에 나타나는 cross peak는 두개의 다른 파수에서 세기의 동시적인 변화를 의미한다. 이러한 동시적 변화는 서로 관련된 균원에 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 v_1, v_2 에서 외부 섭동이 가해지면서 변화하는 스펙트럼 세기의 순서적 변화를 알 수 있다. 즉, 다른 두 파수에서 관찰되는 동적

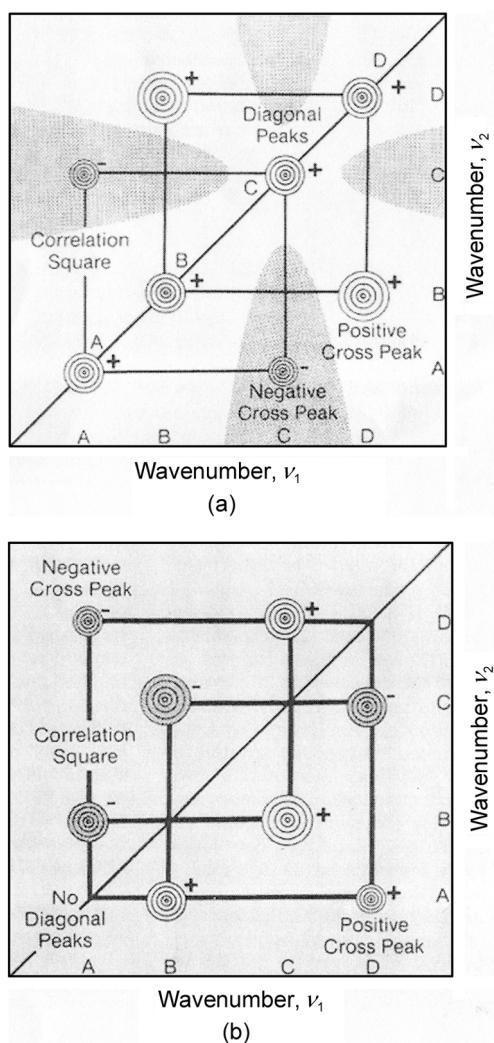


Fig. 2. Schematic contour maps of synchronous (a) and asynchronous (b) 2D correlation spectra.

인 변화의 차이를 asynchronous 스펙트럼으로부터 알 수 있다. 따라서, 하나로 보이는 겹친 띠의 동적인 변화가 있어 cross peak으로 나타난다면 이는 하나로 보이지만 실제는 겹쳐져 있는 띠이며 결국 분해능의 증가를 가져온다. Noda에 의해 제안된 asynchronous 스펙트럼의 cross peaks으로부터 스펙트럼 세기의 순서적 변화를 정하는 규칙은 다음과 같다.¹

(1) Asynchronous cross peaks의 스펙트럼의 왼쪽 상단에 위치하고 ($\nu_1 > \nu_2$) 양의 부호 [$\Psi(\nu_1, \nu_2) > 0$]이면, 높은 파수 ν_1 띠의 이중극자 모멘트가 ν_2 보다 먼저 재배열된다.

(2) 양의 asynchronous cross peaks의 스펙트럼의 오른쪽 하단에 위치하면 ($\nu_1 < \nu_2$), 낮은 파수 ν_1 띠의 이중극자 모멘트가 ν_2 보다 먼저 재배열된다.

(3) 음의 asynchronous cross peaks [$\Psi(\nu_1, \nu_2) < 0$]인 경우, 규칙 1, 2와 반대가 된다.

(4) 같은 위치에 상응하는 synchronous correlation intensity가 음이면 [$\Phi(\nu_1, \nu_2) < 0$], 규칙 1, 2, 3과 반대다.

(5) Asynchronous correlation 세기가 소멸하면 [$\Psi(\nu_1, \nu_2) = 0$], 두 이중극자 모멘트의 재배열은 동시에 일어난다.

(6) Synchronous correlation 세기가 0이면 [$\Phi(\nu_1, \nu_2) = 0$], 두 이중극자 모멘트의 재배열의 순서를 정할 수 없다.

이차원 상관 분광학의 응용

“일반화된 이차원 상관 분광학”의 다양한 응용에 대하여 간단히 소개를 하면, 먼저 주어진 외부 섭동에 의한 반응을 측정하는 분광계의 관점에서 이차원 상관법은 2D IR, 2D NIR, 2D Raman, 2D UV-Vis, 2D fluorescence, 2D mass, 2D XAS 등으로 나눌 수 있다. 또한 외부 섭동의 관점에서 온도-, 압력-, 시간-, 및 농도-의존 이차원 상관 분광학 등이 있으며 이차원 상관 분광학에 이용되는 외부 섭동에는 어떠한 제한도 없다. 본 논문에서는 3가지의 응용 예를 소개하고자 한다.: (1) 단백질 이차원 구조의 2D IR, 2D Raman, 2D hetero-spectral IR-Raman 상관 분광학 연구, (2) 2D IR을 이용한 고분자 박막의 구조 연구, (3) 2D XAS, 2D Raman 및 2D heterospectral XAS-Raman 상관 분광학을 이용한 나노물질의 특성 연구다.^{12,13,18}

(1) β -Lactoglobulin 단백질 이차 구조의 이차원 상관 분광학 연구¹²

단백질 이차 구조 연구는 주로 적외선 스펙트럼을 이용한 아미드 I 영역에 바탕을 두고 있으나 아미드 I 영역인 1650 cm^{-1} 부근 영역에서 물의 띠와 일치하는 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 연구는 물 스펙트럼의 영향이 없고 단백질 이차 구조 연구에 많은 정보를 제공하는 아미드 III 영역인 $1350 - 1200\text{ cm}^{-1}$ 에서 이차원 상관 분광학을 적용하였다. Fig. 3은 β -lactoglobulin (BLG) 수용액 1, 2, 3, 4, 5 w%의 아미드 III 영역의 적외선과 Raman 스펙트럼이다. 적외선 스펙트럼으로부터 $1313, 1285, 1258, 1245\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 4개 띠를 관찰할 수 있으며, Raman 스펙트럼으로부터 $1319, 1292, 1277, 1245, 1211\text{ cm}^{-1}$ 에서 5개 띠를 관찰할 수 있다. 적외선과 Raman 스펙트럼에서 아미드 III 영역은 BLG의 이차 구조를 추정할 수 있다.

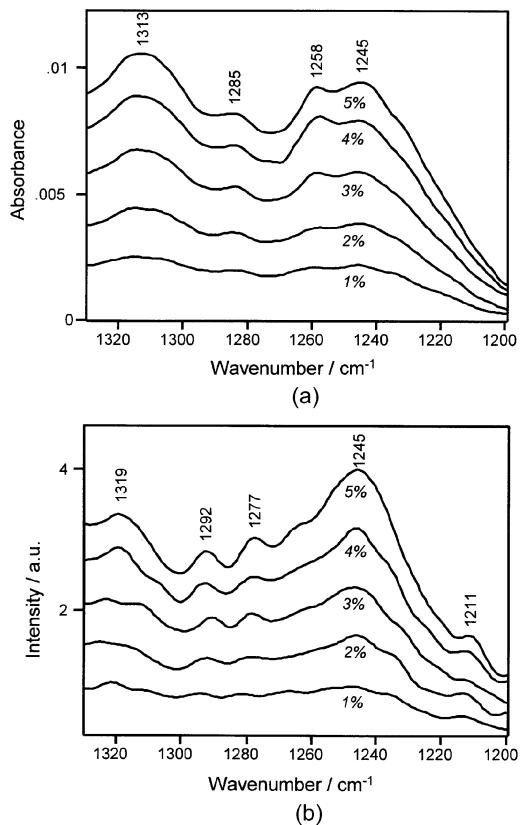


Fig. 3. IR (a) and Raman (b) spectra in the amide III region of β -lactoglobulin in buffer solutions (1, 2, 3, 4, and 5 wt%).

Fig. 4(a)는 BLG 수용액의 농도-의존 synchronous 2D IR 상관 스펙트럼과 대각선에서 추출된 power 스펙트럼을 보여준다. Fig. 4(b)는 대응하는 synchronous 2D Raman 상관 스펙트럼과 power 스펙트럼을 보여준다. Fig. 4(a)의 power 스펙트럼에서, 전체적인 적외선 스펙트럼의 변화를 보여주는 띠들이 1291, 1282, 1277, 1257, 1239, 1227, 1219, 1207 cm⁻¹에서 관찰되었고, Fig. 4(b)의 power 스펙트럼에서는 Raman 스펙트럼의 변화를 보여주는 띠가 1294, 1282, 1276, 1265, 1248, 1243, 1228, 1212 cm⁻¹에서 관찰되었다. 이는 일차원 스펙트럼에 관찰되지 않은 BLG의 이차 구조 해석을 가능케 한다. 특히, 일차원 스펙트럼으로부터 1258 cm⁻¹에서 나타나는 적외선 띠와 1245 cm⁻¹에서 나타나는 Raman 띠가 가장 큰 세기 변화를 보여준다. 이는 농도 변화에 의해 BLG의 unordered 구조가 단백질 응집에 가장 큰 영향을 받음을 알 수 있다.

Fig. 5(a)는 BLG 수용액의 농도-의존 asynchronous 2D IR 상관 스펙트럼이다. Asynchronous 2D IR 상관 스펙트럼은 두 가지 흥미로운 결과를 보여준다. 첫째, unordered 구조에 기인된 1258 cm⁻¹에서 나타나는 띠가 1290 cm⁻¹의 β -turn, 1278 cm⁻¹의 α -helices 및 1243과 1290 cm⁻¹의 β -sheet 구조 띠들과 cross peaks을 가진다. 둘째, 1265 cm⁻¹에서 나타나는 띠가 1238, 1227, 1208 cm⁻¹에서 나타나는 tyrosine (Tyr) 잔기에 기인된 띠들

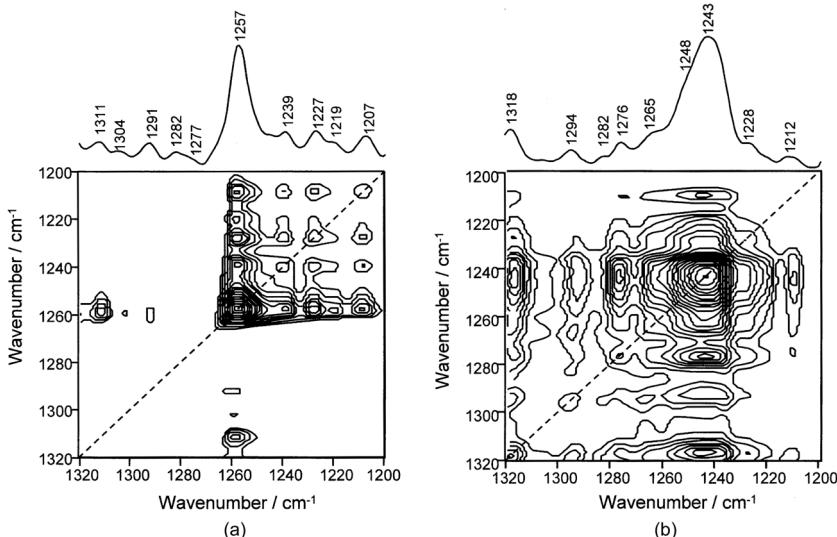


Fig. 4. The synchronous 2D IR (a) and Raman (b) correlation spectra generated from concentration-dependent spectral variations of β -lactoglobulin in buffer solutions. The power spectrum along the diagonal line in the synchronous spectrum (top). Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

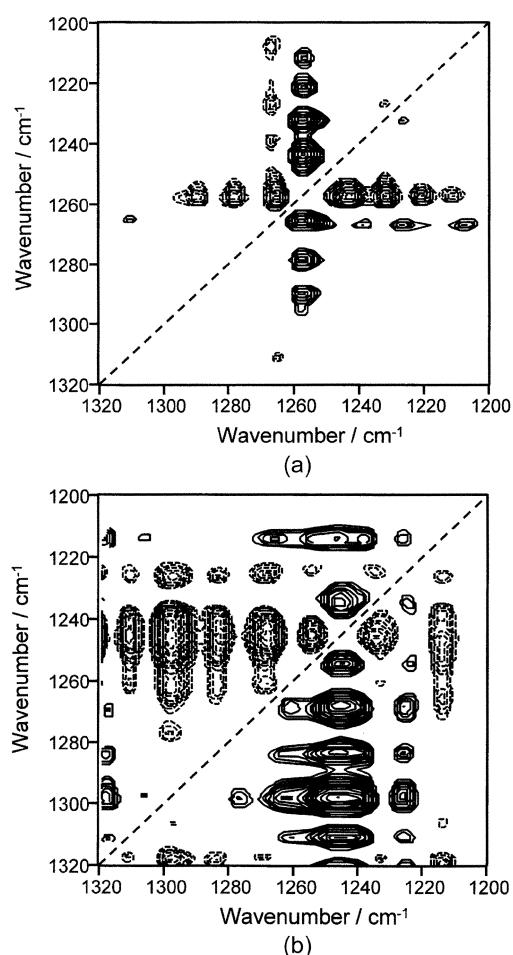


Fig. 5. The asynchronous 2D IR (a) and Raman (b) correlation spectra constructed from the concentration-dependent spectral variations of β -lactoglobulin in buffer solutions. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

과 cross peaks을 가진다. 또한 Noda에 의해 제안된 규칙에 따라 asynchronous 2D IR 상관 스펙트럼의 cross peaks의 부호는 농도에 따른 스펙트럼의 변화 순서를 다음과 같이 제안할 수 있다¹: (1258) → (1238, 1227) → (1290, 1278, 1243, 1232, 1221, 1211) → (1265) cm^{-1} .

위의 순서에서 작은 농도 변화에 대해서는 random coil (1258 cm^{-1}) 구조의 변화를 보여준다. 즉, 농도 변화에 대해 물 분자와 random coil 구조로 이루어진 BLG의 친수성 부분 사이의 상호 작용 변화가 직접 연관되어 있다. 그후 더 큰 농도 변화에 대해 1238와 1227 cm^{-1} 의 “exposed” β -sheet 변화가 일어나고 이어서 1290

와 1278 cm^{-1} 의 β -turn과 1232와 1221 cm^{-1} 의 “buried” β -sheet 띠의 세기 변화가 동시에 변한다. 마지막으로 Tyr 잔기 띠의 세기가 변함을 알 수 있다.

Fig. 5(b)는 BLG 수용액의 농도-의존 asynchronous 2D Raman 상관 스펙트럼이다. Unordered 구조에 기인된 1245 cm^{-1} 의 띠가 수 많은 다른 띠들과 cross peaks을 가진다. Asynchronous 2D Raman 상관 스펙트럼의 cross peak의 부호로부터 농도에 따른 스펙트럼 변화의 순서를 다음과 같이 제안할 수 있다: (1245, 1225) → (1277, 1261) → (1255, 1235) → (1283, 1298, 1268) → (1214) cm^{-1} . 즉, random coil 구조가 가장 먼저 변하고 다른 이차 구조의 띠들이 위에서 언급한 순서와 동일하게 변함을 알 수 있다.

BLG 구조 변화를 명확히 밝히기 위하여, 2D heterospectral IR-Raman 상관 분석을 시도하였다. Fig. 6은 synchronous 2D hetero-spectral IR-Raman 스펙트럼을 보여준다. Synchronous 2D hetero-spectral IR-Raman 스펙트럼에서 양의 부호를 가지는 cross peak은 두 띠가 서로 같은 균원임을 나타내고 음의 부호는 두 띠가 서로 다른 균원임을 나타낸다. 따라서 음의 부호를 가지는 (1245, 1295), (1245, 1283), (1245, 1265), (1235, 1295), (1235, 1283), (1235, 1265) cm^{-1} 의 cross peaks에서 1245, 1235 cm^{-1} 의 띠와 1295, 1283 및 1265 cm^{-1} 의 띠와는 서로 다른 이차 구조에 기인되었음을 알 수 있다. 그러나, 양의 부호를 가지는 (1245, 1256) cm^{-1} 의 cross peak

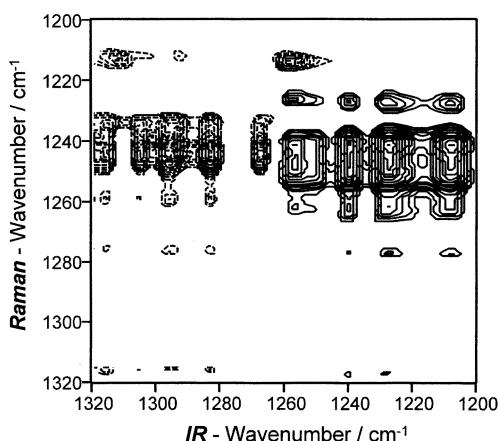


Fig. 6. The synchronous 2D IR-Raman heterospectral correlation spectrum generated from the concentration-dependent spectral variations of β -lactoglobulin in buffer solutions. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

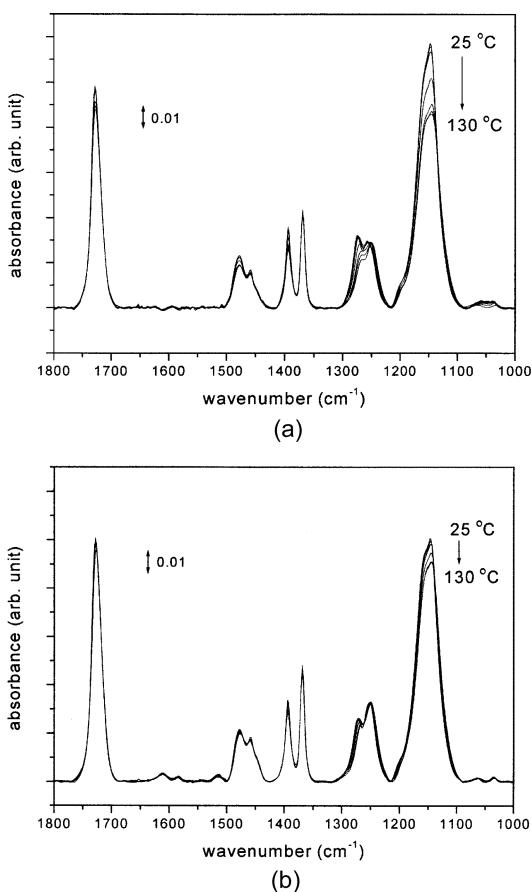


Fig. 7. FTIR spectra of a 30 layers LB film (a) and a spin-coated film of PtBMA (1 wt%; 2000 rpm) (b) of PtBMA at various temperatures (room temp. 25 °C, 130 °C).

에서 1245 cm⁻¹의 Raman 띠와 1256 cm⁻¹의 적외선 띠가 서로 같은 이차 구조인 unordered form에 기인한 것임을 알 수 있다.

이 연구 결과는 단백질 이차 구조 연구에 이차원 상관 분광법의 응용 가능성은 보여 주었으며, 특히 단백질 연구에 처음으로 적용된 2D hetero-spectral IR-Raman 상관 분석은 아미드 III 영역에서 나타나는 적외선과 Raman 띠들의 상관 관계 연구에 새로운 통찰력을 제공한다.

(2) 이차원 상관 분광법을 이용한 고분자 박막의 구조 연구¹³

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)는 각각 poly(tert-butyl methacrylate) (PtBMA) Langmuir-Blodgett (LB) 및 스판 코팅 막의 온도 증가에 대한 외부 반사 적외선 스펙트럼이다. 두 드러진 차이점은 1147 cm⁻¹에서 나타나는 띠의 변화가

두 막에서 서로 다르다는 것이다. 이 영역에서 에스테르 (ester) 기와 관련된 여러 진동 모드들이 겹쳐서 나타나지만 C-O 신축 진동 모드가 가장 큰 기여를 할 것으로 기대하기 때문에, LB 막에서 열적 이완의 대부분은 *tert*-butyl group 옆의 C-O 결합에 기인됨을 알 수 있다. 이에 반해 스판 코팅 막에서 1147 cm⁻¹에서 나타나는 띠의 변화는 미미하다. Fig. 7에서 또 하나의 두드러진 특징은 1255 cm⁻¹에서 나타나는 doublet의 상대적 세기가 다르다는 것이다. 이 영역은 backbone과 *tert*-butyl 기가 연결되는 부분의 C-C-O 신축 모드가 나타나며 고분자 형태 (conformation)에 상당히 민감한 부분이다.³⁰⁻³² 즉, LB 막과 스판 코팅 막에서는 형태가 서로 다른 구조를 형성함을 알 수 있다. 기존의 연구 방법은 고분자 박막의 온도 변화에 따른 열적 이완에서 각 기능기들의 재배열을 관찰할 수 없다. 이 연구에서 LB 막과 스판 코팅 막의 차이뿐만 아니라 온도 변화에 대한 고분자 재배열 과정을 분자적 수준에서 밝히기 위하여 이차원 상관 분석을 시도하였다. 문헌과 본 연구에서 얻은 띠의 해석을 Table 1에 요약하였다.¹³

Fig. 8은 1100-1400 cm⁻¹ 영역에서 PtBMA의 LB(a) 및 스판 코팅 (b) 막의 synchronous FTIR 이차원 스펙트럼이다. LB 막에서 가장 강한 autopeak이 1151 cm⁻¹에서, 스판 코팅 막은 1168 cm⁻¹에서 나타난다. 이들은 모두 C-O 신축 진동에 의한 띠로 해석된다. 가장 강한 autopeak 위치가 다른데 이것은 PtBMA 형태가 두 종류의 막에서 다름을 알 수 있다. 즉, *tert*-butoxy 기의 회전에 의한 두 가지 이성질체의 존재를 의미할 수 있다. 또한 cross peaks의 형태가 두 막에서 서로 다른 데, LB 막에서 1131 cm⁻¹의 띠는 주로 1151 cm⁻¹의 띠와 cross peak을 가져 상관 관계를 나타낸다. 그러나, 스판 코팅 막에서 모든 띠들이 서로 cross peak을 형성하고 있다. 예를 들면, 1133 및 1168 cm⁻¹에서 나타나는 띠들은 1100-1430 cm⁻¹ 영역의 모든 띠들과 cross peak을 가지고 있다. 그리고, 1133 및 1168 cm⁻¹에서 나타나는 띠는 음의 cross peak을 보이는 데, 1133 cm⁻¹에서 나타나는 띠의 세기는 증가하나 1168 cm⁻¹에서 나타나는 띠의 세기는 감소한다. 또 하나의 특징은 LB 막에서 1151 cm⁻¹에서 나타나는 autopeak 세기가 다른 띠들에 비해 월등히 큰 것을 볼 수 있다. 이는 LB 막에서 C-O 기가 주로 국부적인 재배열을 하고 있음을 의미한다. 따라서 *tert*-butoxy 기가 실질적으로 긴장되어 있음을 보여준다. 반대로 스판 코팅 막에서 1168 cm⁻¹에서 나타나는

Table 1. Normalized intensities and assignments for PtBMA at room temperature

| Cast film on ZnSe | Wavenumber (cm^{-1}) | | Assignments |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| | LB film | Spin-coated film | |
| 2976 (0.81) | 2980 (0.74) | 2978 (0.69) | v (CH_3) |
| 1724 (1.72) | 1728 (2.69) | 1728 (2.49) | v (C=O) |
| 1396 | 1395 | 1395 | CH_3 bending of <i>tert</i> -butyl ^a |
| 1393 | 1393 | 1393 | CH_3 bending of α -methyl ^b |
| 1367(1.00) | 1369(1.00) | 1369(1.00) | CH_3 bending of <i>tert</i> -butyl ^a |
| 1272 | 1274 | 1273 | v (C-C-O) |
| 1250 | 1255 (1151) ^c | 1252 (1168) ^c | v (C-C-O) v (C-O) |
| 1140 (2.00) | 1147 (3.43) (1131) ^c | 1146 (2.67) (1133) ^c | v (C-O) ^d bending of $^{13}\text{C-C-O}$ and $^{13}\text{C-C=O}$ ^e |

Normalized intensities are in parentheses.

^aSee Reference 30.

^bThe assignment of CH_3 bending of α -methyl was determined by the substitution of *tert*-butyl group with deuterium, $[\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOC}(\text{CD}_3)_3]_n$ (spectrum not shown).

^cDeconvoluted bands in 2D correlation analysis

^dAccording to the IR frequency calculation, this band is coupled with various bands.

^ethe bending mode of $^{13}\text{C-C-O}$ and $^{13}\text{C-C=O}$ bonds connected to the backbone and coupled with the C-O stretching mode

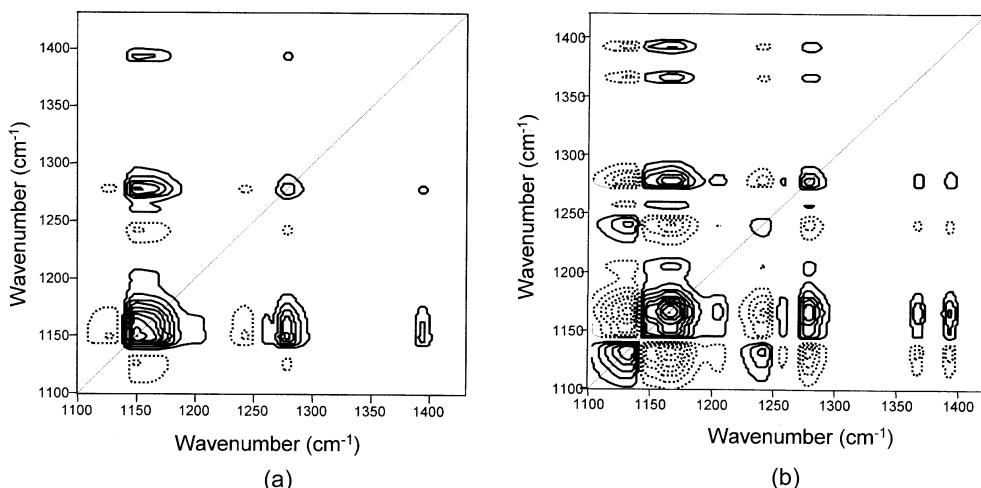


Fig. 8. The synchronous 2D correlation spectra constructed from the temperature-dependent spectral changes of LB (a) and spin-coated (b) films of PtBMA, respectively, in the 1100-1430 cm^{-1} region. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

autopeak 세기가 다른 띠들에 비해 약간 더 크기 때문이, *tert*-butoxy 기가 상대적으로 덜 긴장되어 있다고 볼 수 있다.

위의 결과들을 종합적으로 살펴 보면, 스판 코팅 막의 고분자 사슬은 서로 침투하여 있고 (interpenetration), LB 막은 *tert*-butoxy 기가 크게 긴장 (strain)되어 있고 주 사슬들은 한 층 내에 서로 독립적으로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 9는 1100-1400 cm^{-1} 영역에서 PtBMA의 LB(a)

및 스판 코팅 막 (b)의 asynchronous 이차원 스펙트럼이다. Noda 규칙에 따라,¹ 중요한 몇 가지 띠들의 열적 이완에 따른 순서를 결정할 수 있다.¹ LB 막은, 1131 $\text{cm}^{-1} \rightarrow (1393 \text{ cm}^{-1}, 1151 \text{ cm}^{-1})$ 순서로 움직이고, 스판 코팅 막은 1133 $\text{cm}^{-1} \rightarrow 1393 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1168 \text{ cm}^{-1}$ 순서로 움직인다. 열적 이완에 따른 재배열 움직임의 시작은 1131 cm^{-1} 에서 나타나는 backbone과 연결된 C-C-O 및 C-C=O 굽힘 진동이며, 이 진동 모드는 C-O 신축

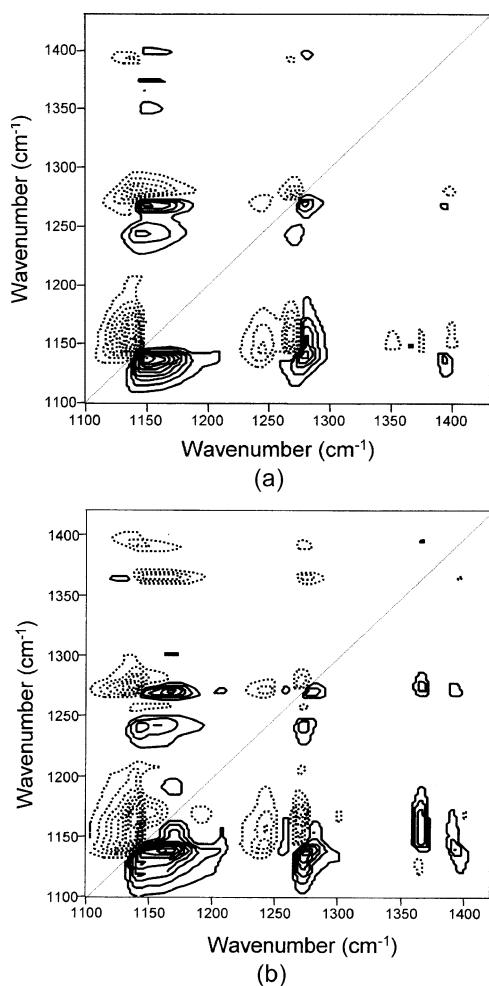


Fig. 9. The asynchronous 2D correlation spectra constructed from the temperature-dependent spectral changes of LB (a) and spin-coated (b) films of PtBMA, respectively, in the 1100–1430 cm⁻¹ region. Solid and dashed lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

진동과 혼합되어 있다. 또한 LB 막에서 1393 및 1151 cm⁻¹에서 나타나는 띠들이 동시에 변한다는 것이다. 즉, 온도가 올라감에 따라 두 기능기들은 동시에 이완한다. 이것은 LB 막에서 *tert*-butoxy 기가 크게 긴장되어 있어 α -methyl 기와 함께 이완함을 다시 확인시켜 준다. 스픈 코팅 막은 C-O 기 (1168 cm⁻¹)에 앞서 α -methyl 기 (1393 cm⁻¹)의 열적 이완이 발생한다. 특히, 1131 혹은 1133 cm⁻¹에서 나타나는 띠들이 첫번째 열적 이완을 보여주기 때문에 β -전이 현상과 관련이 있을 것으로 판단된다. 따라서 이 전이는 주사슬의 비틀림과 alkoxycarbonyl

기의 회전 모두의 영향을 받을 것으로 추측된다. 그러므로 이 연구는 PtBMA LB 막과 스픈 코팅 막의 차이를 분자적 수준에서 적외선 이차원 상관 분석을 통해 처음으로 밝혔다.

(3) 이차원 상관 분광법을 이용한 전기화학 반응 메카니즘 연구¹⁸

본연구는 X선 흡수분광법 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)을 이용한 Li의 CoO에 전기화학적 삽입 반응의 메카니즘 연구에 이차원 상관 분광법을 처음으로 적용시키고 금속 나노입자 연구에 이차원 상관 분석법의 가능성을 제시하였다.

Fig. 10은 Li_yCoO에서 Li의 전기화학적 삽입 반응의 여러 단계에서 얻은 oxygen K-edge XAS 스펙트럼이다. 529와 532 eV 봉우리 (peak)는 각각 O 1s → O 2p와 O 2p → Co 4sp 전자 전이에 기인된다. 첨가되는 Li의 양 (y)이 0.96 몰이 될 때 oxygen K-edge XAS 스펙트럼이 가장 크게 변한다. 더 많은 양의 Li이 첨가될 때, Li_yCoO ($y=1.30, 2.69$) 스펙트럼을 Li_{0.96}CoO 스펙트럼과 비교하면 531 eV 근처에서 나타나는 두 봉우리의 상대적인 세기만이 변한다. Fig. 10에서 Li_yCoO ($y \neq 0$ 조건)의 스펙트럼은 energy shift를 제외하면 모든 스펙트럼이 532 eV 봉우리를 보여주는 Li₂O 스펙트럼과 유사하다. 이는 XAS 스펙트럼이 Li의 전기화학적 삽입 반응에서 생성되는 고체 전해질 계면 (solid electrolyte interface, SEI)의 존재에 영향을 받는다는 것을 설명해 준다. 그러나 일차원 XAS 스펙트럼은 Li₂O가 생성된다는 직접적인 증거를 주지 않는다.

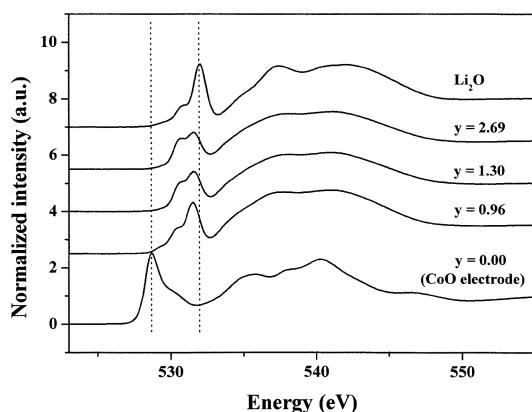


Fig. 10. Normalized oxygen K-edge XAS spectra for the electrochemical reaction of lithium with CoO during the first insertion (discharging) process. The lithium content (y in Li_yCoO) is as indicated.

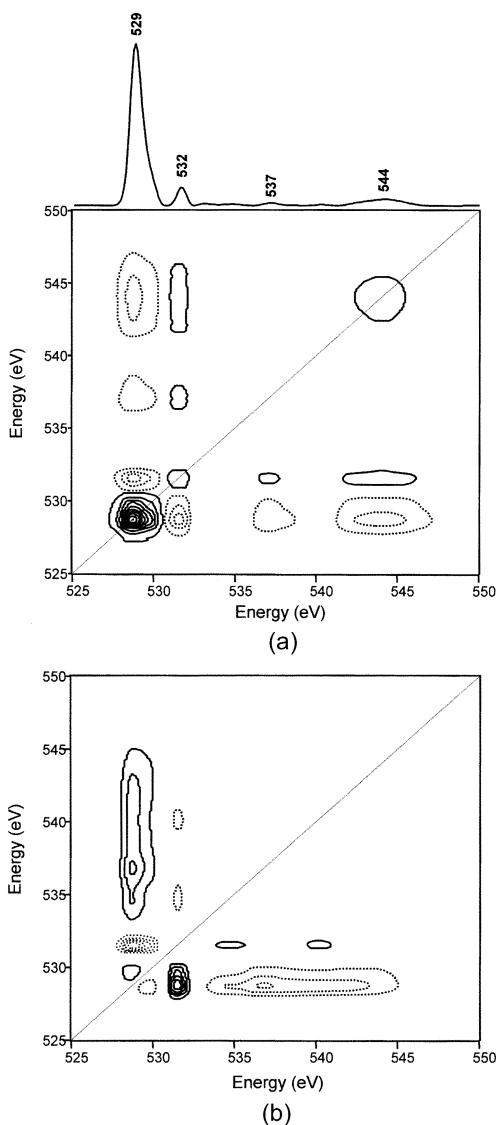


Fig. 11. The synchronous (a) and asynchronous (b) 2D XAS correlation spectra of the Li_yCoO system during the first insertion process. Solid and dotted lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

Li 의 CoO 에로 전기화학적 삽입 반응을 일으키는 때 카니즘을 명확히 밝히기 위하여, Li_yCoO 에서 Li 의 전기화학적 삽입 반응의 농도의존 oxygen K-edge XAS 스펙트럼에 이차원 상관 분광법을 적용하였다. Fig. 11(a)와 Fig. 11(b)는 각각 synchronous와 asynchronous 2D XAS 스펙트럼이다. Synchronous 2D 상관 스펙트럼으로부터, (529, 532), (529, 537)와 (529, 544) eV에서 음

의 부호를 가지는 cross peaks은 529 eV의 봉우리 (oxygen 1s \rightarrow oxygen 2p level in CoO 전자 전이)가 감소하는 반면 532 eV의 봉우리 (Li_2O)는 증가함을 보여준다. 양의 부호를 가지는 (532, 537)와 (532, 544) eV에서 나타나는 cross peaks은 532 eV의 봉우리 세기가 537과 544 eV의 봉우리 (SEI 성분)들과 동시에 증가함을 보여준다. 즉, synchronous 2D 상관 분석은 Li 의 CoO 에로 전기화학적 삽입 반응에서 Li_2O 가 생성됨을 보여준다. 이 결과는 전기화학 반응 메커니즘과 잘 일치한다.³³ 특히, 일차원 스펙트럼 (Fig. 10)에서 관찰되지 않는 537과 544 eV의 봉우리들이 이차원 상관 스펙트럼에서 명확히 관찰되었다. 따라서 이차원 상관 분광법은 스펙트럼 분해능의 향상을 가져온다.

Noda 규칙에 의해,¹ asynchronous 2D 상관 스펙트럼의 cross peaks의 부호는 다음과 같은 스펙트럼 세기 변화의 순서를 결정할 수 있다. Li_yCoO 에 삽입되는 Li 의 양이 증가할 때 529 eV에서 나타나는 봉우리 (CoO)의 세기가 먼저 감소하고 뒤이어 532 eV에서 나타나는 봉우리 (Li_2O)의 세기가 증가한다. 더욱이, 537 및 544 eV에서 나타나는 봉우리 (SEI 성분)의 세기 변화가 가장 먼저 일어난다. 즉, (537, 544) eV \rightarrow 529 eV \rightarrow 532 eV 임을 알 수 있다.

Fig. 12는 Li_yCoO 에 Li 의 전기화학적 삽입-추출 반응의 Raman 스펙트럼을 보여준다. Fig. 12에서, 4개의 Raman 띠가 672(s), 605(w), 510(w), 그리고 468(s) cm^{-1} 에서 관찰되었고, Li_2O 의 기준 스펙트럼은 521 cm^{-1} 에서 F_{2g} mode에 기인된 띠가 강하게 나타났다. Li_yCoO 에서 삽입되는 Li 의 양이 증가할 때 672와 468 cm^{-1} 에

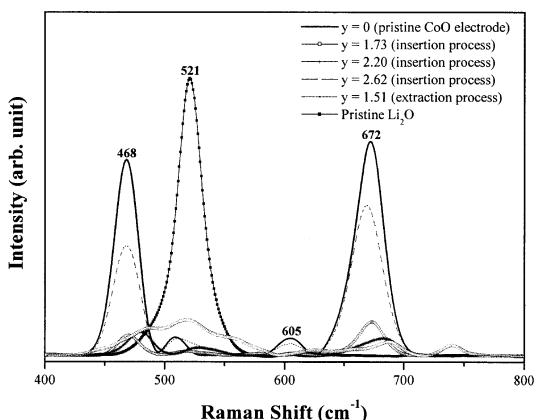


Fig. 12. Raman spectra of the Li_yCoO system during the first insertion-extraction process.

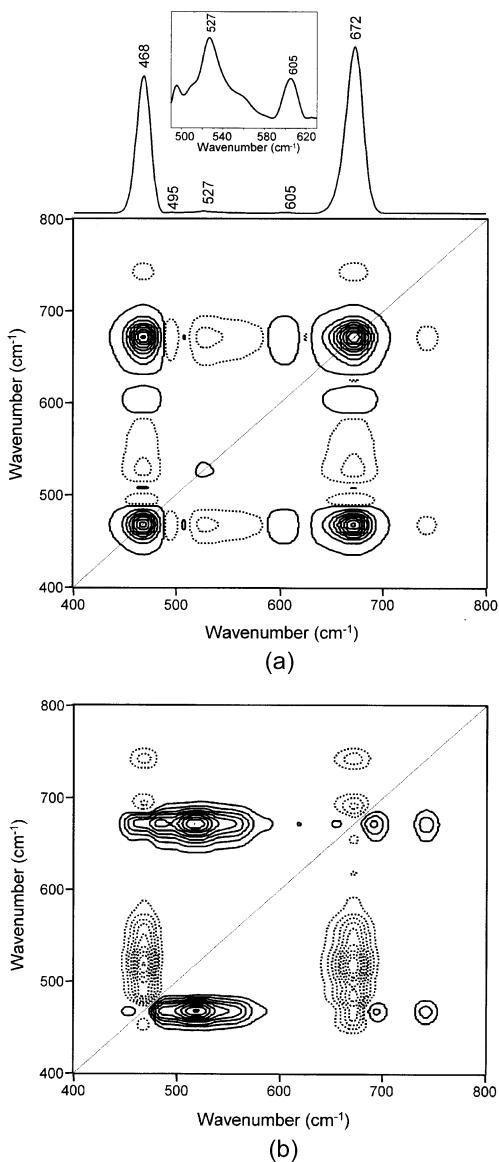


Fig. 13. The synchronous (a) and asynchronous (b) 2D Raman correlation spectra of the Li_yCoO system during the first insertion process. Solid and dotted lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

서 나타나는 CoO 에 속하는 Raman 띠의 세기가 감소하였다. 따라서 다음과 같은 반응 메카니즘을 확인할 수 있다: $\text{Co}_x\text{O}_y + 2\text{yLi}^+ + 2\text{ye}^- \rightleftharpoons x\text{Co}^{\circ} + \text{yLi}_2\text{O}$. 즉, Li_yCoO 에 Li^+ 이 삽입되면 Co 나노입자와 Li_2O 가 생성되고, 반면에 Li^+ 이 추출되는 과정에서는 Co 나노입자가 나노크기의 CoO 로 다시 산화된다. 그러나 Raman 스펙트럼

에서 Li_2O 생성을 직접 확인할 수가 없었다.

CoO 전극에 Li^+ 의 삽입 반응 메카니즘을 규명하기 위하여, Li_yCoO ($y = 0, 1.73, 2.20, 2.62$)의 Raman 스펙트럼에 이차원 상관 분광학을 적용하였다. Fig. 13(a)와 Fig. 13(b)는 각각 synchronous와 asynchronous 2D Raman 스펙트럼이다. Synchronous 2D 스펙트럼에서 음의 부호를 가지는 (468, 527)과 (672, 527) cm^{-1} 에서 나타나는 cross peaks은 468와 672 cm^{-1} 에서 나타나는 CoO 에 의한 Raman 띠의 세기가 감소하는 반면 527 cm^{-1} 에서 나타나는 Li_2O 에 의한 띠의 세기는 증가한다. (468, 672) cm^{-1} 에서 양의 부호를 가지는 cross peak은 468과 672 cm^{-1} 에서 나타나는 두 띠의 세기가 동시에 감소함을 보여준다. 또한 synchronous 2D 상관 스펙트럼은 672와 468 cm^{-1} 에서 나타나는 CoO 에 의한 띠의 세기가 Li^+ 의 삽입 반응 동안 가장 크게 변함을 보여준다. 527 cm^{-1} 에서 나타나는 Li-O 신축 진동 모드의 세기가 증가한다. 이 결과는 CoO 전극에 Li^+ 의 삽입 반응 과정 동안 Li_2O 가 생성됨을 말해준다. 또한 이는 2D XAS 결과와 잘 일치한다. Asynchronous 2D 상관 스펙트럼에서, asynchronous cross peaks의 부호로부터 다음과 같은 스펙트럼 변화의 순서를 결정할 수 있다: $468 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 672 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 527 \text{ cm}^{-1}$. 즉, CoO 띠의 세기가 먼저 감소하고 Li_2O 띠의 세기가 이어서 증가한다.

CoO 전극에 Li^+ 삽입 반응 메카니즘과 XAS와 Raman 스펙트럼 띠 사이의 상관성을 확인하기 위하여, 같은 자료를 이용하여 2D hetero-spectral XAS-Raman 상관 분광학을 적용하였다. Fig. 14(a)는 synchronous 2D hetero-spectral XAS-Raman 상관 스펙트럼을 보여준다. synchronous 2D hetero-spectral XAS-Raman 상관 스펙트럼으로부터 ($532 \text{ eV}, 468 \text{ cm}^{-1}$), ($537 \text{ eV}, 468 \text{ cm}^{-1}$), ($544 \text{ eV}, 468 \text{ cm}^{-1}$), ($532 \text{ eV}, 672 \text{ cm}^{-1}$), ($537 \text{ eV}, 672 \text{ cm}^{-1}$) 및 ($544 \text{ eV}, 672 \text{ cm}^{-1}$)에서 음의 부호를 가지는 cross peaks은 532, 537와 544 eV에서 나타나는 XAS 봉우리와 468과 672 cm^{-1} 에서 나타나는 CoO 에 의한 Raman 띠가 서로 다른 균원임을 나타내는 반면, ($532 \text{ eV}, 527 \text{ cm}^{-1}$), ($537 \text{ eV}, 527 \text{ cm}^{-1}$)와 ($544 \text{ eV}, 527 \text{ cm}^{-1}$)에서 양의 부호를 가지는 cross peaks은 527 cm^{-1} 에서 나타나는 Raman 띠와 532, 537와 544 eV에서 나타나는 Li_2O 와 관련된 SEI 성분에 의한 XAS 봉우리가 서로 같은 균원임을 보여준다.

Fig. 14(b)는 asynchronous 2D XAS-Raman hetero-spectral 상관 스펙트럼을 나타낸다. 468 cm^{-1} 에서 나타

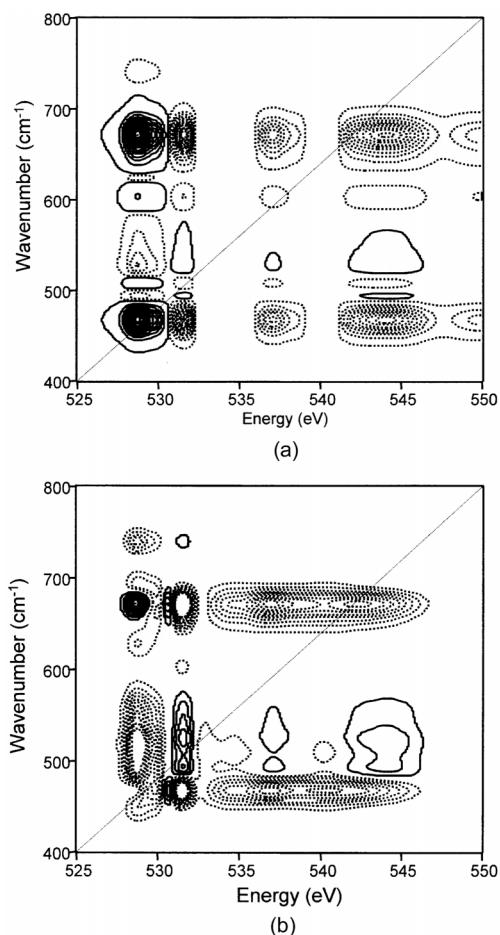


Fig. 14. The synchronous (a) and asynchronous (b) 2D XAS-Raman hetero-spectral correlation spectra of the Li_xCoO system during the first insertion process. Solid and dotted lines represent positive and negative cross peaks, respectively.

나는 Raman 띠의 세기가 가장 먼저 감소하고 이어서 672 cm^{-1} 에서 나타나는 Raman 띠의 세기가 감소한다. 뒤이어 529 eV 에서 나타나는 XAS 봉우리의 세기가 감소하고 527 cm^{-1} 에서 나타나는 Raman 띠의 세기는 증가한다. 마지막으로 532 eV 에서 나타나는 XAS 봉우리의 세기가 증가한다. 즉, 다음과 같은 순서를 결정할 수 있다: $468 \text{ cm}^{-1}(\text{CoO}) \rightarrow 672 \text{ cm}^{-1}(\text{CoO}) \rightarrow 529 \text{ eV}(\text{CoO}) \rightarrow 527 \text{ cm}^{-1}(\text{Li}_2\text{O}) \rightarrow 532 \text{ eV}(\text{Li}_2\text{O})$. 이는 2D XAS와 2D Raman 상관 분석의 결과와 일치한다. CoO에 기인된 XAS 봉우리와 Raman 띠의 세기가 먼저 감소하고, Li_2O 에 기인된 두 XAS 봉우리와 Raman 띠의 세기가 증가한다. 또한 동일한 성분에 대하여 같은 외부 섭동 (예

를 들면, 삽입되는 Li 양)에 의한 서로 다른 분광학에서 XAS보다 Raman이 더 먼저 반응하는 비동시성 (asynchronicity)이 존재한다. 이 연구 결과는 CoO 전극에 Li 삽입 반응 메카니즘 규명뿐만 아니라 XAS 봉우리와 Raman 스펙트럼의 띠 사이의 상관성을 밝혀주었고, 특히 이차원 상관 분광학의 나노입자 분석의 가능성을 검증하였다.

결 롬

“일반화된 이차원 상관 분광학”은 앞에 소개된 연구 뿐만 아니라 다양한 분야의 연구에 응용 가능한 방법으로 수 많은 연구가 수행되고 있다. 따라서 “일반화된 이차원 상관 분광학”은 물리, 분석, 고분자, 나노물질 및 생화학 연구에 새로운 방향을 제시할 수 있을 뿐만 아니라 바이오 나노기술 연구에 상승 효과를 제공할 수 있다. 최근에 개발된 새로운 “일반화된 이차원 상관 분광학”과 그 응용에 대한 연구는²³⁻²⁹ 다음 논문에 소개하고자 한다.

이 논문은 학술진흥재단의 두뇌한국지 (BK21) 지원에 의하여 연구 되었음.

인 용 문 헌

- Noda, I. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1329.
- Noda, I.; Dowrey, A. E.; Marcott, C.; Story, G. M.; Ozaki, Y. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 236A.
- Noda, I. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 994.
- Ozaki, Y.; Šašić, S.; Tanaka, T.; Noda, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1.
- Ozaki, Y.; Noda, I. in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Charlmers, J. M; Griffiths P. R. Eds, (John Wiley and Sons: Chichester, **2002**), p.2123-2172.
- Noda, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *111*, 8116.
- Noda, I.; Liu, Y.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8674.
- Ozaki, Y.; Liu, Y.; Noda, I. *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 526.
- Czarnecki, M. A.; Wu, P.; Siesler, H. W. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 326.
- Schultz, C. P.; Fabian, H.; Mantsch, H. H. *Biospectrosc.* **1998**, *4*, 519.
- Ataka, K.; Osawa, M. *Langmuir*, **1998**, *14*, 951.
- Jung, Y. M.; Czarnik-Matusewicz, B. Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7812.

13. Shin, H. S.; Jung, Y. M.; Lee, J.; Chang, T.; Ozaki, Y.; Kim, S. B. *Langmuir*, **2002**, *18*, 5523.
14. Shin, H. S.; Jung, Y. M.; Chang, T.; Ozaki, Y.; Kim, S. B. *Vib. Spectrosc.* **2002**, *29*, 79.
15. Jung, Y. M.; Shin, H. S.; Czarnik-Matusewicz, B.; Noda, I.; Kim, S. B. *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56*, 1562.
16. Lee, J.; Shin, S. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 8796.
17. Chae, B.; Lee, S. W.; Jung, Y. M.; Ree, M.; Kim, S. B. *Langmuir* **2003**, *19*, 687.
18. Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Noda, I.; Kim, S. B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5806.
19. Chen, L.; Carland, M. *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 331
20. Chae, B.; Jung, Y. M.; Wu, X.; Kim, S. B. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 451.
21. Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. B. *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 850.
22. Eads, C. D.; Noda, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1111.
23. Šašiæ, S.; Muszynski, A.; Ozaki, Y. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 343.
24. Šašiæ, S.; Ozaki, Y. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2294.
25. Morita, S.; Ozaki, Y.; Noda, I *Appl. Spectroscopy* **2001**, *55*, 1618
26. Jung, Y. M.; Shin, H. S.; Noda, I; Kim, S. B. *Appl. Spectroscopy* **2002**, *56*, 1568
27. Jung, Y. M.; Noda, I; Kim, S. B. *Appl. Spectroscopy* **2003**, *57*, 557.
28. Jung, Y. M.; Noda, I; Kim, S. B. *Appl. Spectroscopy* **2003**, *57*, 564.
29. Jung, Y. M.; Noda, I; Kim, S. B. *Appl. Spectroscopy* **2003**, *57*, 850.
30. O'Reilly, J. M.; Teegarden, D. M; Mosher, R. A. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1693.
31. Grohens, Y.; Prudhomme, R. E.; Schultz, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2545.
32. Grohens, Y.; Carriere, P.; Spevacek, J.; Schultz, J. *Polymer* **1999**, *40*, 7033.
33. Choi, H. C.; Lee, S. Y.; Kim, S. B.; Kim, M. G.; Lee, M. K.; Shin, H. J.; Lee, J. S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9252.