

2 차원상관분광법의 발전동향

리현희, 김광호, 박진철

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학분야를 개척하며 최신과학기술의 성과를 인민경제에 널리 받아들이기 위한 연구사업을 전망성있게 하여야 합니다.》(《김일성전집》 제72권 292페이지)

2차원상관분광법은 측정대상으로 되는 물리화학적계에 외부로부터 시간에 따라 변하는 일정한 작용을 주면서 적외선, 근적외선, 라만, 핵자기공명 등과 같은 분광령역에서 측정된 2차원스펙트르를 상관분석법으로 해석하는 방법이다. 2차원상관분광법은 정적과정이 아니라 동적과정에 있는 계의 성분이나 상태변화를 해석하는 방법인것으로 하여 1993년에 일반화된 2차원상관분광법이 개발된 때로부터 2차원스펙트르의 측정기술과 해석방법, 응용적인 면에서 많은 발전이 이룩되였다.

여기서는 2차원상관분광법에서 최근에 새롭게 제기된 상관분석방법들과 그 응용실효들에 대하여 소개한다.

1. 헤테로 2 차원상관분광법

섭동에 따르는 2차원상관스펙트르를 얻기 위한 방법은 그림과 같다.[1]

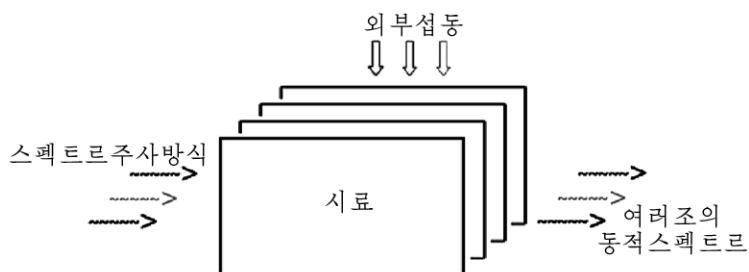


그림. 섭동에 따르는 2차원상관스펙트르를 얻기 위한 방법

2차원상관분광법에서 리용되는 외부적작용(동적섭동)으로서는 빛음향효과나 력학적인 변형, 분자의 흡착이나 침투, 확산과 증발, 결정화와 같은 시간에 따르는 물리적변화과정이나 중합과 가교와 같은 화학반응, 복사량과 같은 여러가지 자극에 대한 로출시간과 많은 생물학적과정들을 포함한다. 또한 단백질의 공간구조변화, 분자회합, 자체회합과 겔화, 수소결합호상작용, 녹음, 결정화와 유리상전이와 같은 여러가지 물리화학적과정들을 동반하는 온도, 시간, pH, 농도와 같은것도 섭동으로 될수 있다.

2차원상관분광법에서 스펙트르주사방식으로는 적외선, 라만, 근적외선, 가시-자외선, X선, 분자형광, 핵자기공명스펙트르와 같은 분광학적인 주사는 물론 크로마토그래프분석에서 리용되는 자외선 및 굴절률검출방식도 리용되였다.

서로 다른 섭동방법으로 측정하여 얻은 스펙트르자료들사이의 상관을 헤테로섭동상관(hetero perturbation correlation) 또는 혼성상관(hybrid correlation)이라고 한다. 같은 외부적섭동에 대하여 적외선과 라만스펙트르와 같이 다른 주사방식으로 측정된 스펙트르들사

이의 상관을 헤테로스펙트럼상관(hetero spectrum correlation)이라고 한다. 이밖에 같은 외부적섭동과 스펙트럼주사방식에서 서로 다른 시료들의 스펙트럼을 측정 한 다음 그것들사이의 상관해석을 진행하는것을 헤테로시료상관(hetero sample correlation)이라고 한다.

헤테로스펙트럼상관분석은 찹쌀가루로부터 추출된 아밀로펙틴의 수화과정[2], 발효과정에서의 에타놀함량결정[3], 에폭시수지경화반응의 감시[4], 온도를 증가시키면서 측정 한 반결정성공중합물의 XPS와 IR스펙트럼사이의 상관해석[5]과 순환볼탐메터연구에서 전하와 질량사이관계해석[6], HPLC에 의한 올리브씨물작용분해물의 자외선 및 굴절률검출기의 크로마토그램들사이의 상관해석[7] 등에 리용되었다.

헤테로섭동상관분석은 온도와 압력에 따라 유도된 폴리N-이소프로필아크릴아미드의 라선-구모양상전이의 2차원상관연구[8], 면역글로불린G의 H/D교환과정에 대한 연구[9], 린산염이 있을 때와 없을 때 얻어진 NMR스펙트럼을 리용한 식물병원균의 성장과정에 대한 연구[10]와 용액혼합물에 대한 농도와 온도영향의 해석[11] 등에 리용되었다.

2. 다중섭동 2차원상관분광법

한가지이상의 섭동이 시료에 동시에 적용될 때 섭동효과들사이의 호상작용으로 하여 비선형적특성이 나타나는데 이것은 2차원상관분광법으로 검출할수 있다. 선행연구[12]에서는 2차원상관법으로 약물에서 활성의 공간적분포에 대한 라만화상자료를 연구하였다. 선행연구[13]에서는 시료를 제분하는데 걸린 시간의 함수로 2차원상관스펙트럼계열을 얻고 그에 대한 해석을 진행하였다. 이 스펙트럼들은 시료의 물함량, 제분시간에 따르는 립자형태와 결정화도의 변화, 증발속도변화와 같은 다중섭동의 영향을 받는것으로 볼수 있다. 이러한 다중섭동조건에 있는 각이한 형태의 동시2차원상관스펙트럼을 계산하기 위한 새로운 방법들이 제기되었다.

압력과 온도를 동시에 변화시키는 2중섭동조건에서 올레인산의 자체회합과정에 대한 연구[14], 온도와 점토성분농도를 변화시키면서 측정 한 점토립자가 포함된 나노물질의 NMR스펙트럼에 대한 연구[15], 물흡수에 의한 조성변화와 압력변화에 따르는 섬유소의 결정화도변화에 대한 연구[16]들도 다중섭동2차원상관분광법의 응용실례들이다.

3. 이동창문 2차원상관분광법

이동창문2차원(moving window two dimensional : MW2D)상관분광법은 어떤 섭동조건에서 얻어진 스펙트럼자료조를 분석하기 위한 계산방법으로서 2000년에 처음으로 제기되었다.[17] 이 방법은 일반화된 2차원상관분광법에 이동창문기술을 적용한것이다.

이 방법의 계산절차는 다음과 같다. 스펙트럼변수(파수 ν 혹은 파장 λ)와 섭동변수 $p(p_{\min} < p < p_{\max})$ 에 따라 측정된 2차원스펙트럼자료 $y(\nu, p)$ 에 대하여 j 번째 스펙트럼주위에 있는 $(2m+1)$ 개의 스펙트럼으로 이루어진 스펙트럼자료조의 부분행렬 $y_j(\nu, p_j)$ 를 생각하자.

$$y_j(\nu, p_j) = \begin{bmatrix} y(\nu, p_{j-m}) \\ y(\nu, p_{j-m+1}) \\ \vdots \\ y(\nu, p_j) \\ \vdots \\ y(\nu, p_{j+m}) \end{bmatrix} \quad (1)$$

여기서 j 와 J 는 각각 창문의 첨수와 창문내에서 스펙트럼의 첨수이다. 창문에서 $(2m+1)$ 개의 스펙트럼로부터 자기상관스펙트럼은 다음의 식으로 계산한다.

$$\Omega_{Aj}(v, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{j=j-m}^{j+m} \tilde{y}_j^2(v, p_j) \quad (2)$$

MW2D상관스펙트럼은 창문안에서 자기상관스펙트럼을 계산하면서 $j=1+m$ 부터 $N-m$ 까지 창문을 증가방향으로 움직여가면서 얻는다.

일부 연구자들[18]은 MW2D상관세기가 스펙트럼의 섭동에 관한 미분의 2제곱에 비례한다고 하였다. 따라서 MW2D상관지도에 표시되는 모든 세기들은 정의 값을 가진다. 이 상관방법은 4'-n-옥틸-4-시아노비페닐(8CB)의 열호변성액정의 온도의존적외선스펙트럼의 해석에 적용되었다. 선행연구[19]에서는 MW2D상관분석에서 창문크기의 영향에 대하여 연구하였다. 모의스펙트럼자료의 상관분석결과 창문크기를 너무 크게 하면 많은 섭동구간을 포함하므로 유효한 정보를 얻을수 없게 한다. 모든 자기상관봉우리의 높이를 창문크기의 함수로 표시하였는데 이것은 연구대상에 대해서 최적창문크기를 결정하는데 편리한 지표로 리용될수 있다는것을 보여준다. 이러한 지표를 리용하는 방법은 폴리메틸 메타크릴라트막의 온도의존적외선스펙트럼의 연구에 적용되었다.

MW2D상관분광법은 그후 점-점, 점-행이동창문분광법으로 더 확장되었다. 이 방법을 디미리스토일포스파티딜에타놀아민(DMPE)의 상전이거동을 밝히기 위한 푸리에변환적외선스펙트럼(FTIR)해석에 적용하여 전이온도가 56°C라는것을 밝혔다. 이것은 미분주사열량계의 결과와 일치하였다. 또한 리진-젓당혼합물의 FTIR스펙트럼을 분석하는데 적용하여 혼합물의 온도가 100°C근방에 이르면 산화반응(Maillard반응)이 시작된다는것을 밝혔다.[20] 선행연구[21]에서는 MW2D상관분석에서 스펙트럼의 흡수띠위치변화가 상관해석결과에 주는 영향에 대해 모의스펙트럼자료를 리용하여 밝혔다. 결과에 의하면 여러가지 형태의 흡수띠위치변화자료로부터 두가지 MW2D상관모양이 얻어졌다. 하나의 상관봉우리위치변화는 큰 스펙트럼세기변화를 가지는 흡수띠위치변화자료로부터 얻어졌으며 다른 한편 작은 세기변화를 가지는 흡수띠위치변화자료로부터 2개의 상관봉우리가 생겨났다. 하나의 흡수띠위치변화와 2개의 매우 심하게 겹쳐진 흡수띠들의 유사한 스펙트럼모양변화도 MW2D상관분석에 의해 명백히 구별되었다. 이밖에도 MW2D상관분광법은 순수한 2-피롤리돈의 온도의존적외선스펙트럼자료로부터 수소결합구조를 해명하는데 적용되었으며[22] 에틸렌글리콜과 물[23], 에타놀과 아세토니트릴의 혼합물에서 수소결합구조해석[24]에도 적용되었다.

4. 섭동상관이동창문 2차원상관분광법

일반화된 2차원상관분광법에서는 외부적작용에 따르는 스펙트럼측정파수나 파장에서 세기변화방향과 순차에 대한 정보를 알수 있으나 상관성이 있는 파수나 파장들에서의 세기변화가 섭동의 어느 구간에서 일어나는가에 대한 구체적인 정보를 얻기가 힘들다. 동적스펙트럼과의 결합에 의해서 해석을 진행해야 하는데 이것은 절차가 복잡하고 결과가 명백히 안겨오지 않는다. 이 문제는 섭동상관이동창문2차원(perturbation correlation moving window two dimensional : PCMW2D)상관분광법에 의해 해결되었다.

PCMW2D상관분석은 다음과 같은 절차에 따라 진행한다. 이동창문에서 평균섭동(\bar{p}_j)과 동적섭동(\tilde{p}_j)은 다음식으로 표시된다.[17]

$$\bar{p}_j = \frac{1}{2m+1} \sum_{J=j-m}^{j+m} p_J \quad (3)$$

$$\tilde{p}_j = p_j - \bar{p}_j \quad (4)$$

동시 및 이시PCMW2D상관스펙트르 $\prod_{\phi_j}(\nu, p_j)$ 와 $\prod_{\psi_j}(\nu, p_j)$ 는 다음과 같이 계산한다.

$$\prod_{\phi_j}(\nu, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(\nu, p_J) \cdot \tilde{p}_J \quad (5)$$










$$\prod_{\psi_j}(\nu, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(\nu, p_J) \cdot \sum_{k=j-m}^{j+m} M_{JK} \cdot \tilde{p}_k \quad (6)$$

위의 식들은 작은 창문에서 섭동방향에 따르는 스펙트르변화와 섭동변화사이의 상관세기계산식들이다.

MW2D상관스펙트르와 마찬가지로 PCMW2D상관스펙트르는 섭동의 증가방향으로 창문을 움직여가면서 얻는다. 식에서 볼수 있는것처럼 동시PCMW2D상관스펙트르세기는 섭동방향에 따르는 스펙트르변화와 섭동변화사이의 상관이며 이시PCMW2D상관스펙트르세기는 스펙트르변화와 섭동변화의 힐베르트변환사이의 상관이다. 온도와 시간과 같은 선형섭동이나 주성분분석에 의해 얻어진 득점과 같은 비선형섭동도 다 PCMW2D상관분석에 적용할수 있다.

선형으로 증가하는 섭동의 경우에 동시 및 이시PCMW2D상관스펙트르세기들은 각각 섭동방향에서의 1계미분과 2계미분의 반대부호에 대략적으로 비례한다는것이 밝혀졌다.(표) 이것은 동시 및 이시PCMW2D상관스펙트르세기들이 각각 섭동방향에 따르는 스펙트르세기변화의 구배와 곡률로 볼수 있다는것을 의미한다. 따라서 정의 동시상관스펙트르세기는 섭동방향에 따르는 스펙트르세기변화의 증가를 표현하며 부의 세기는 섭동방향에 따라 감소한다는것을 말해준다. 한편 정의 이시상관은 대응하는 스펙트르변수와 섭동변수에서 섭동방향에 따라 블록모양의 변화를, 부의 이시상관은 오목변화를 의미한다.

표. 선형으로 증가하는 섭동의 경우 PCMW2D상관해석규칙

동시	이시	스펙트르변화	
+	+	블록증가	
+	0	선형증가	
+	-	오목증가	
0	+	웃부분블록	
0	0	상수	
0	-	밑부분오목	
-	+	블록감소	
-	0	선형감소	
-	-	오목감소	

PCMW2D상관분광법은 일반화된 2차원상관분광법과 결합될 때 더 풍부하고 직관적인 해석결과를 얻을수 있게 하는것으로 하여 최근에 널리 리용되고있다.

이 방법으로 각이한 열처리과정에서 폴리비닐알콜/질산은필름의 구조변화에 따르는 푸리에변환적외선스펙트르자료의 해석[25], 해리된 유기물질과 긴 사슬이온액체사이의 호상작용에 대한 연구[26]가 진 행되였다. 선행연구[27]에서는 라만분광법과

PCMW2D상관분광법을 리용하여 초기 약품개발에서 항체집합체에 대한 감시를 진행하였다. 폴리우레탄중합과정에 온도변화에 따라 직결식으로 측정된 FTIR/ATR스펙트럼자료에 PCMW2D상관분광법을 적용하여 중합과정에서 수소결합의 변화를 고찰하였다.[28] 이밖에도 알긴산나트륨의 수소결합구조의 조사[29]와 N-이소프로필아크릴아미드수화겔의련쇄붕괴 및 재생에 대한 열력학적연구[30], 테라헤르쯔분광법에 의한 폴리에틸렌비닐알콜공중합물에서 결합수의 구조에 대한 동력학적연구[31]가 진행되었다.

참 고 문 헌

- [1] Isao Noda; Chinese Chemical Letters, 26, 167, 2015.
- [2] N. Katayama et al.; J. Mol. Struct., 974, 179, 2010.
- [3] T. Nishi; Anal. Sci., 28, 1165, 2012.
- [4] H. Yamasaki et al.; J. Appl. Polym. Sci., 119, 871, 2011.
- [5] H. C. Choi et al.; J. Phys. Chem., B 114, 10979, 2010.
- [6] L. R. Whitman; J. Electroanal. Chem., 661, 100, 2011.
- [7] J. Andary et al.; Chemom. Intell. Lab. Syst., 113, 58, 2012.
- [8] Y. Wu et al.; Macromolecules, 39, 1182, 2006.
- [9] T. J. Kamerzell et al.; Biochemistry, 46, 9762, 2007.
- [10] G. M. Kirwan et al.; Anal. Biochem., 429, 1, 2012.
- [11] W. Zhang et al.; Biomed. Opt. Expr., 4, 789, 2013.
- [12] H. Shinzawa et al.; Vib. Spectrosc., 51, 125, 2009.
- [13] H. Shinzawa et al.; Appl. Spectrosc., 63, 501, 2009.
- [14] H. Shinzawa et al.; J. Mol. Struct., 1028, 164, 2012.
- [15] H. Shinzawa et al.; Analyst, 137, 1913, 2012.
- [16] H. Shinzawa et al.; Appl. Spectrosc., 67, 163, 2013.
- [17] Shigeaki Morita et al.; Chemom. Intell. Lab. Syst., 168, 114, 2017.
- [18] M. Thomas et al.; Vib. Spectrosc., 24, 137, 2000.
- [19] Hideyuki Shinzawa et al.; J. Mol. Struct., 799, 28, 2006.
- [20] Qun Zhou et al.; J. Mol. Struct., 883-884, 109, 2008.
- [21] Shigeaki Morita et al.; J. Mol. Struct., 799, 16, 2006.
- [22] H. Tang et al.; Appl. Spectrosc., 63, 1174, 2009.
- [23] Y. Chen et al.; Phys. Chem., 15, 18694, 2013.
- [24] Y. Zhou et al.; J. Mol. Struct., 1069, 251, 2014.
- [25] Bai Xue et al.; J. Polym. Res., 23, 252, 2016.
- [26] Xiao-Yang Liu et al.; Environ. Sci. Tech., 51, 4812, 2017.
- [27] Ramón Gómez de la Cuesta et al.; Anal. Chem., 86, 11133, 2014.
- [28] Patrick Schuchardt et al.; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 188, 478, 2018.
- [29] Lei Hou et al.; Carbohydrate Polymers, 205, 420, 2019.
- [30] Shengtong Sun et al.; J. Phys. Chem., B 114, 9761, 2010.
- [31] Hiromichi Hoshina et al.; Polymer, 148, 49, 2018.

Development Tendency of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy

Ri Hyon Hui, Kim Kwang Ho and Kwak Jin Chol

We introduced the new principles and application examples of two-dimensional correlation spectroscopy such as hetero two-dimensional correlation spectroscopy, multiple perturbation two-dimensional correlation spectroscopy, moving window and perturbation correlation moving window two-dimensional correlation spectroscopy.

Keywords: hetero two-dimensional correlation spectroscopy, perturbation correlation moving window two-dimensional correlation spectroscopy