

## 1. 서론

왜 펨토초 적외선 분광법인가?

분광학이란 빛과 물질의 상호작용을 이용하여 물질에 대한 정보를 얻어내는 학문이다. 평형상태에 있는 물질을 구성하는 분자의 성질을 얻어내기 위해서는 보통의 분광학이 이용되지만 변화하거나 움직이고 있는 분자의 특성을 밝혀내기 위해서는 시분해 분광법이 주로 사용된다. 분자의 변화를 수반하는 화학적 변화는 거시세계에서는 상상을 초월할 정도로 매우 빨리 일어난다. 그림 1에서 보인 것처럼 단순한 분자의 움직임, 주위와 진동 에너지의 교환, 전하이동, 들뜸, 해리, 짝 재결합(geminate recombination) 등은 피코초( $10^{12}$ 초) 또는 이보다 더 짧은 시간 내에 일어난다. 화학자들의 중요한 목표 중 하나

는 화학반응에서 일어나고 있는 분자 내 원자들의 움직임을 상세하게 묘사하는 것이다. 이를 위해 화학반응 중 생겨났다 없어지는 짧은 시간동안 존재하는 불안정한 중간체들을 “직접” 관찰하는 것이 중요하고 이러한 중간체 관찰에 펨토초( $10^{15}$ 초) 분광법이 유용하다.

가시광선 빛으로 분자의 전자 전이를 유발하여 얻는 전자 스펙트럼은 넓은 흡수선 때문에 분자구조에 대한 구체적인 정보를 얻는데 제한이 있는 경우가 많다. 이와는 달리 적외선 빛으로 분자의 진동 전이를 유발하여 얻는 진동 스펙트럼은 폭이 좁으며 잘 분해된 전이를 보여준다. 또한 특정 진동 전이가 분자의 특정 기능기와 연관관계를 갖고 있어 분자의 구조에 대한 직접적인 정보를 제공한다. 따라서 펨토초 적외선 스펙트럼에 나타나는 각각의 진동 전이는 화학반응의 주된 역할을 하는 반응물과 생성

# 특집 | Femtochemistry I

## 펨토초 적외선 분광법

김성훈\*, 임만호\*

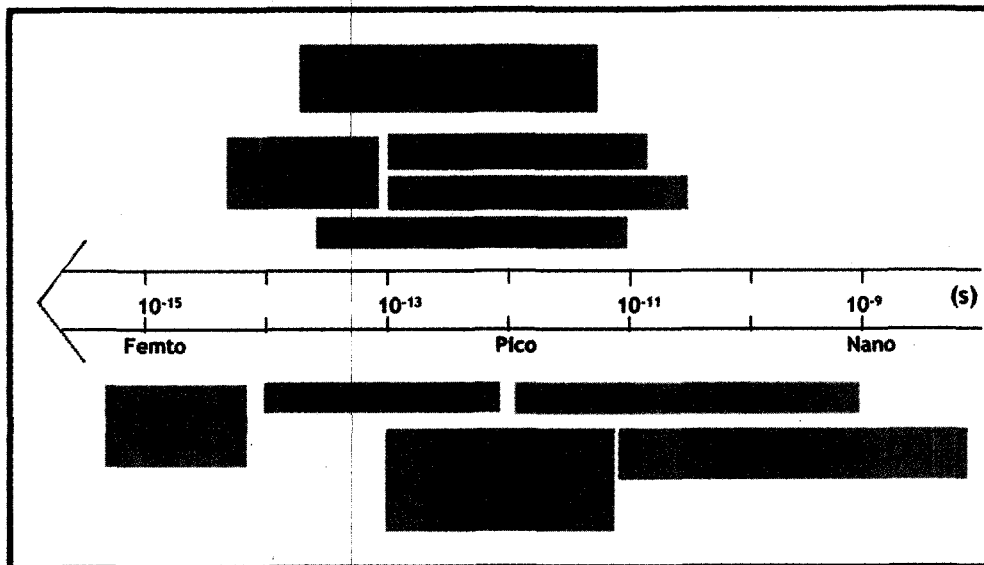


그림 1. 물리적, 화학적, 생물학적 분자계에서 일어나는 기본 입자의 대략적인 운동시간 범위.

\* 부산대학교 화학과

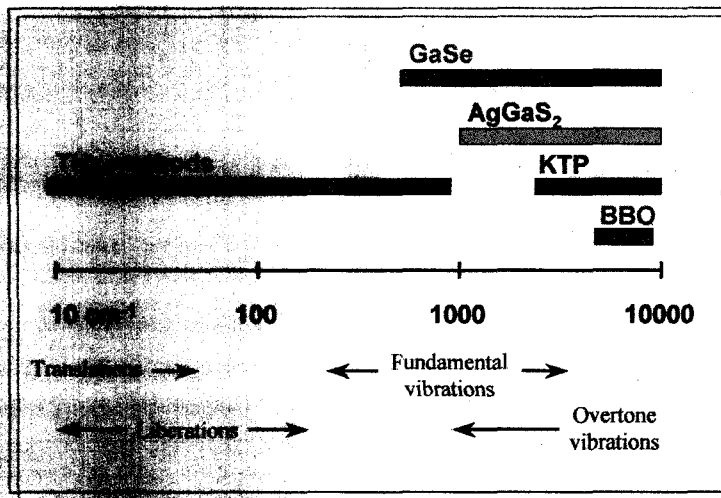
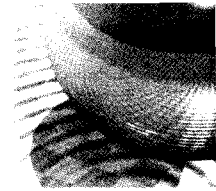


그림 2. 적외선 영역의 펄스를 얻는데 사용되는 물질과 다양한 펨토초 적외선 변조영역을 보여주는 도식.

물 분자의 특별한 기능기와 명확히 연결시킬 수 있으며 이것의 변화로부터 화학반응의 미시세계에 대한 구체적인 이해를 얻는 것이 용이하다.

진동 스펙트럼이 갖는 구조결정의 장점에도 불구하고 아직까지 이 방법이 전자 스펙트럼만큼 널리 활용되지 못하고 있다. 펨토초 진동 스펙트럼을 얻는데 필요한 레이저시스템 장비와 그것들이 갖는 특징을 이해하면 이를 다양한 분야에 널리 활용하는데 도움이 될 것이다. 펨토초 진동 스펙트럼을 얻기 위해서는 기본적으로 적외선 영역의 파장을 내는 펨토초 레이저, 이를 감지하는 검출기, 적외선을 흡수하지 않는 광학요소(예, 거울, 창...) 등이 필요하다 -여기서는 중적외선(3~20 $\mu$ m)을 사용하는 진동 흡수 스펙트럼으로 논의를 제한한다(가시광선을 사용해서 진동 스펙트럼을 얻는 라만 스펙트럼은 이 특징의 다른 논문 참조). 가시광선 영역에 비하여 적외선 영역의 스펙트럼 측정은, (1) 다단계 비선형과정을 통한 펨토초 적외선 펄스제작에 따른 출력안정도의 저하, (2) 눈에 보이지 않는 적외선 펄스 조작, (3) 전자 전이에 비해 약한 진동 전이 흡수선 세기, (4) 적외선 검출기의 낮은 감도 및 주변 환경의 높은 적외선 잡음 등의 어려움을 극복해야 한다. 이 논문에서는 다단계 비선형과정을 거친 후에도 출력안정도가 높은 펨토초 적외선 펄스를 내는 레이저의 제작과정과 여기에 액체질소로 냉각시킨 다중 채널 적외선 검출기를 더하여 가시광선 영역에서 이를 측정할 수 있는 정도의 높은 감도를 갖는 펨토초 적외선 분광기를 구현한 것에 대해 구체적으로 소개한다. 또한 이 분광

기를 이용하여 실행한 또는 실행할 수 있는 실험에 대해서 몇 가지 설명하고자 한다.

## 2. 펨토초 적외선 분광기

적외선 스펙트럼이 갖는 분자구조결정에 대한 장점에 주목하여 지난 몇 십 년간 근적외선과 중적외선 영역의 변조 가능한 펨토초 펄스를 제작하는데 많은 노력이 있어왔다. 충분한 출력으로 펨토초 펄스를 내는 레이저는 주로 가시광선이나 근적외선 파장의 빛을 발생하므로 적외선 영역대 주파수 발생은 몇 단계의 비선형 주파수 전환 과정을 거치게 된다. 비선형 결정에서 광 매개 상호작용(optical parametric interaction)을 일으키는 방법이 가시광선에서 중적외선까지 변조 가능한 극초단 펄스를 만드는데 효과적이다. 적외선 발생에 주로 사용된 기술은 매개 차-주파수 방법(difference-frequency process)이며<sup>(1)</sup> 그림 2는 적외선 영역의 매개 상호작용에 이용되는 대표적인 비선형 결정을 보여준다. 중적외선 빛을 흡수하는 BBO( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 결정은 근적외선 영역대로 변조영역이 제한되지만 작은 군속 비김(group-velocity walk-off)과 높은 손상문턱(damage threshold) 때문에 매우 효과적이다. KTP(potassium titanyl phosphate), RTA(rubidium titanyl phosphate), CTA(cesium titanyl phosphate)는 3-4 $\mu$ m 파장대의 펨토초 펄스를 만들지만 BBO결정보다는 효율이 떨어진다. AgGaS<sub>2</sub>와

## 펄스초 적외선 분광법

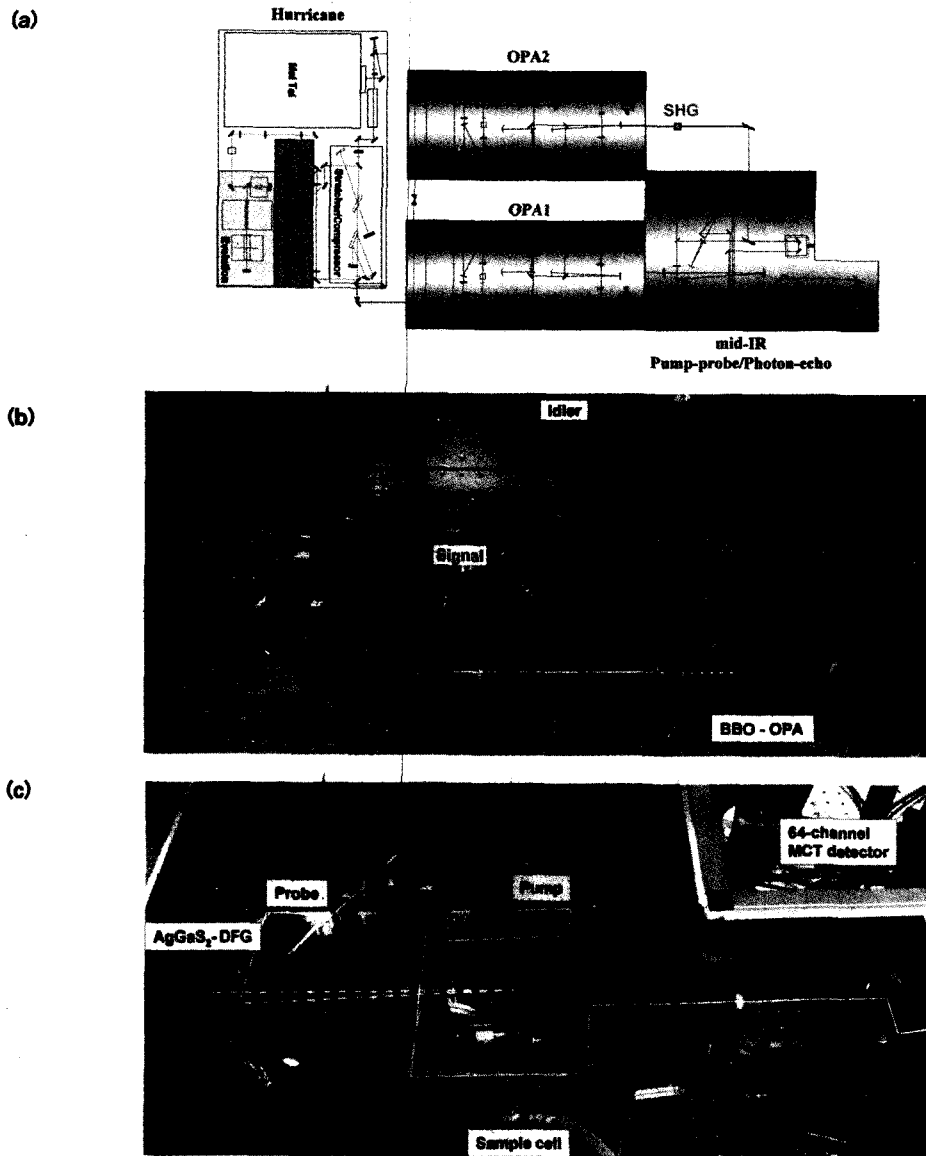
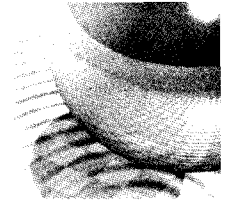


그림 3. (A) 극초단 중적외선 분광기의 개략도.  
 (B) 이중경로 OPA의 사진. 실선은 레이저 빔의 경로를 나타냄.  
 (C) DFM의 사진. 선들은 레이저 빔의 경로를 나타냄.

GaSe결정은 중적외선을 투과하나 이를 이용하여 가시광선에서 직접 중적외선 영역대의 광 펄스를 얻기는 어렵다. 이는 이 결정에 가시광선과 중적외선 사이의 큰 군속 비김, 펌프의 이광자(two-photon) 흡수, 적은 효율 등의 문제점이 있기 때문이다. 그러므로 중적외선 펄스를 만드는 것은 전형적으로 2단계 과정으로 수행된다: 첫째, 광매개증폭(OPA)으로 2개의 근적외선 주파수 발생. 둘째, 두 근적외선의 차주파수혼합(DFM)에 의해서 중적외선

영역대의 펄스 발생이다. 대부분 DFM에 이용되는 결정은 원적외선에서 매우 강하게 흡수를 하며 GaSe와 AgGaSe는 대략 18 $\mu$ m까지의 파장을 만들 수가 있다. 비선형 결정을 이용하여 이 보다 장파장의 적외선을 발생하는 것은 용이하지 않다. 가속기를 활용한 자유전자 레이저나 강한 펄스초 펄스를 이용한 THz 발생 등의 방법이 있으나 이에 대한 설명은 이 논문의 범위를 벗어난다.

그림 3A는 상업적으로 시판되는 타이타늄 사파이어 발



진-증폭기에(Hurricane, Septra-Physics) 자체 제작한 2개의 OPA를 더하여 만든 펄초 중적외선 분광기의 개략도이다<sup>[2]</sup>. 여기서 중적외선 영역의 변조 가능한 광 펄스는 BBO-OPA, AgGaS<sub>2</sub>-DFM(또는 GaSe-DFM) 두 단계 과정으로 발생시켰다. 동일한 2개의 OPA(그림 3B) 중 하나는 변조가능한 가시광선, 자외선, 적외선 등의 여기펄스를 만드는데 사용되며 나머지 OPA는 변조가능한 중적외선 탐색펄스를 만드는데 사용된다<sup>[2,3]</sup>. 이중경로 OPA설계에서 두께 1mm의 사파이어 창에서 만들어진 단일 필라멘트 백색광을 type-II BBO 결정에 보낸다. 이때 BBO 결정은 첫 번째 경로에서 3 $\mu$ J의 에너지, 두 번째 경로에서 200 $\mu$ J의 에너지를 가진 800nm 광 펄스에 의해서 펌프 된다. 각 OPA는 시그널과 아이들러(idler)의 총 에너지가 50 $\mu$ J이며 1.1~2.5 $\mu$ m의 변조범위를 갖는 근적외선 펄스를 만든다. 이때 시그널만을 분리해 두께 1mm의 type-I BBO 결정에 주사하여 이차조화파를 발생하면 가시광선 영역에서 변조가능한 광 펄스를 만들 수 있다. 다른 OPA에서는 시그널과 아이들러 펄스를 두께 1.5mm의 AgGaS<sub>2</sub>이나 GaSe 결정에 주사하여 DFM으로 변조 가능한 중적외선 광 펄스를 만든다(그림 3C). 필터를 통해 여과된 중적외선은 110 펄초, 약 1 $\mu$ J의 에너지를 가지며 피나비가 160cm<sup>-1</sup>이다. OPA를 제작할 때 펌프에너지와 발생된 근적외선 사이에 반피드백(negative feedback)이 작용하는 현상을 활용하면 펌프에너지 세기의 잡음보다 낮은 잡음특성을 갖는 적외선 발생이 가능하다<sup>[4]</sup>.

그림 3C는 위 분광기를 시분해 분광법의 가장 기본적인 기술 중 하나인 여기-탐색(pump-probe) 실험 수행을 위한 형태로 구성한 경우이다. 여기서 강한 중적외선 펄스의 일부분만 쉐기모양의 BaF<sub>2</sub> 창으로 반사시켜 탐색 펄스로 이용한다. 여기펄스로 시료를 섭동 시킨 후 일정 시간지연을 가진 탐색펄스로 시료의 흡수도 변화를 측정한다.  $\Delta A$ 는 여기펄스에 의해서 유도된 시료흡수도의 변화를 나타낸 것이다. 이는 시료가 여기펄스에 의해서 여기되었을 때와 여기되지 않았을 때의 흡수도 차이를 계산한 것이다.

펄초 적외선 펄스가 갖는 넓은 띠의 투과된 탐색펄스는 액체질소로 냉각시킨 HgCdTe(MCT) 다중채널 검출기로 탐지된다. 64개의 요소(높이 0.4mm, 너비 0.2mm)를 갖는 MCT 검출기의 피크 감응도는 10kHz에서 D\*

$=4 \times 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 이다. 다중채널 검출기는 초점거리가 320mm인 적외선 단색화장치에 장착되어 있다. MCT적외선 검출기의 각 요소에서 감지된 적외선 신호는 자체 제작한 64-채널 증폭기로 증폭되어 12-비트 아날로그 디지털 변환기에 의해 디지털신호로 바뀌어 컴퓨터에서 계산되고 저장된다. 단색화장치에는 컴퓨터로 선택 가능한 3개의 회절격자(grating)를 장착하여 스펙트럼 분해능 선택이 원활하다. 이러한 배치를 통하여 높은 시분해능과 함께 높은 스펙트럼 분해능을 동시에 얻을 수 있다(약 120 fs 시분해능, 1cm<sup>-1</sup> 스펙트럼 분해능). 이처럼 세기 안정도가 높은 적외선 펄스의 발생과 다중채널 검출기를 활용하여 1.0 $\times 10^4$ 정도의 흡수도를 갖는 시그널 측정을 용이하게 하였다.

생화학적 시료(예, 단백질, 핵산)의 반응을 연구하기 위한 도구로써 시분해 적외선 분광학을 많이 사용한다. 이때 사용하는 수용액상 시료의 용매인 물은 매우 강한 적외선 흡수체이다(그림 4A). 따라서 사용할 수 있는 시료길이가 100 $\mu$ m보다 작게 제한되는 경우가 대부분이므로 적절한 신호대 잡음비를 얻기 위해서는 높은 농도의 시료를 필요로 한다. 대표적인 생화학적 시료인 단백질의 경우 수십 mM정도가 시료를 녹일 수 있는 최대 농도이며 이러한 농도에서는 단백질이 쉽게 변형되므로 특별한 주의가 필요하다. 따라서 생화학적 시료연구에 높은 감도를 갖는 적외선 분광기를 갖추는 것은 필요조건이라 할 수 있다. 물 분자의 강한 흡수영역(3300cm<sup>-1</sup>과 1600

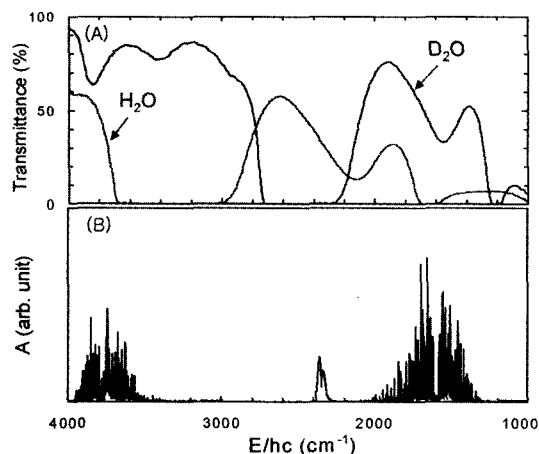


그림 4. (A) H<sub>2</sub>O와 D<sub>2</sub>O의 적외선 영역 투과 스펙트럼. 시료길이가 = 50 $\mu$ m이고 CaF<sub>2</sub> 창 사용. (B)수증기의 적외선 영역 흡수 스펙트럼.

cm<sup>-1</sup>영역)과 관찰하고자 하는 시료의 적외선 흡수선이 겹칠 경우에는 중수를 사용하여 용매의 흡수를 피하는 방법을 많이 활용한다. 또한 그림 4B에 보인 것처럼 공기 중의 수증기도 중적외선 파장을 폭넓고 강하게 흡수한다. 따라서 적외선이 발생해서 검출기에 도달하는 모든 경로에서 수증기를 제거하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 펨토초 적외선 발생장치에서 검출기까지 박스를 제작하여 밀폐시킨 다음 건조한 공기를 불어 넣어 수증기 영향을 최소화 시킨다.

### 3. 펨토초 적외선 분광법의 응용

#### 3.1 헴 단백질의 리간드 동력학

이 절은 펨토초 적외선 분광법을 이용하여 리간드 NO가 결합된 헴 단백질인 미오글로빈(MbNO)의 리간드 재결합 동력학 연구에 대해 소개한다. 상온 수용액 상태의 MbNO는 가시광선을 받으면 빠르게 광분해한 후 다시 매우 빠르고 비지수적으로 짝 재결합하는 것으로 알려져 있다. MbNO의 특징은 헴기 주위에 단백질이 둘러싸여 있어서 헴 주머니(heme pocket)를 형성하며 가시광선에 의해서 광분해된 NO는 용매로 확산되는 것이 아니라 헴 주머니에 머물다가 거의 대부분 미오글로빈에 재결합한다는 것이다. 이런 과정을 짝 재결합이라 하며 짝 재결합 과정은 단백질의 움직임과 연관이 있고 이 과정의 반응 속도론을 연구함으로써 리간드 결합을 지배하는 단백질

동력학과 관련 있는 단백질의 움직임을 탐색할 수 있게 된다<sup>(5-7)</sup>. Microperoxidase(Mp)는 cytochrome c에서 헴기와 11개의 아미노산 잔기만을 취한 것이다. 따라서 Mp는 헴 단백질의 활성자리에 대한 모델 시스템으로 많이 연구되는 화합물이다. 특히 Mp는 NO를 결합한 부분의 활성자리가 수용액에 노출되어 있어 MpNO와 MbNO의 리간드 재결합 동력학을 비교 연구하면 단백질 활성자리 주변 아미노산 잔기들의 기능성과 단백질의 형태동력학이 리간드 재결합 동력학에 미치는 영향에 대해 알아볼 수 있다. 이 실험은 가시광선 여기-적외선 탐색 흡수 분광법의 한 예이다. 여기서 사용한 가시광선 펄스는 파장 = 580nm, 에너지 = 3μJ이다.

광분해된 MbNO의 시분해 스펙트럼을 그림 5A에 보았다. 결합 NO가 2개의 진동모드로 구성되어 있어 MbNO가 두 개의 형태 부상태(conformational substate)로 존재함을 보여준다. 반면 광분해된 MpNO의 시분해 스펙트럼(그림 5B)은 하나의 진동모드를 보인다. 진동모드의 크기가 여기-탐색 광펄스의 시간차에 의해 감소하는 것은 광분해된 NO가 시간에 따라 빠르게 재결합하여 원래의 스펙트럼으로 돌아가기 때문이다. 이때 스펙트럼의 크기는 광 분해된 NO의 양에 직접 비례한다. MbNO에서 두 개의 진동모드 크기가 시간에 따라 똑같이 감소한다. 이것은 MbNO에서 두개의 이형태체가 같은 속도로 짝 재결합을 한다는 것을 의미한다. 평형상태 MbNO 단백질에서 이형태체(다른 부상태)들은 서로 다른 재결합 장벽을 가질 것으로 생각된다. 만약 부상태들 사이의 상호변환 속도가 재결합 속도보다 빠르다면 똑같은 재결합

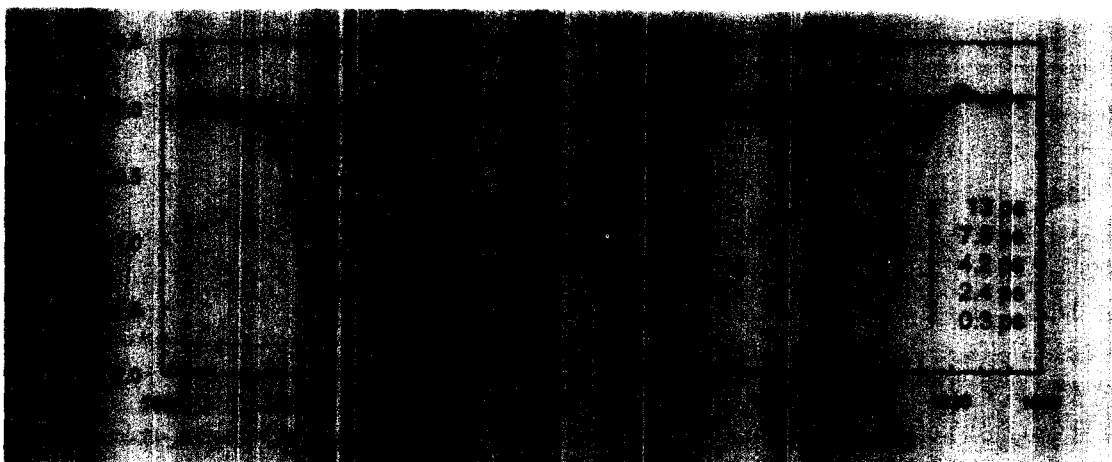
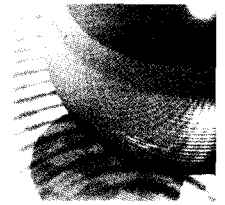


그림 5. 광분해된 (A) MbNO와 (B) MpNO에서의 결합 NO의 시분해 스펙트럼(mOD = 10<sup>-3</sup> optical density).



동력학을 관찰할 수 있을 것이다. 하지만 부상태들 사이의 상호변환 속도는 재결합 속도에 비해 훨씬 느린 것으로 알려져 있다. 따라서 광분해된 단백질에서는 형태이완이 진행되고 이 과정에서 재결합 장벽이 함께 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 이 때 리간드 재결합 장벽이 완전히 사라지기 전에 대부분의 리간드가 재결합하고 자라고 있는 재결합 장벽이 단백질의 부상태에 크게 의존하지 않고 비슷하다면 서로 다른 이형태체가 똑같은 재결합 동력학을 보일 것으로 생각된다. MbNO의 형태 부상태가 같은 짝 재결합 반응속도를 가진다는 것은 미오글로빈 단백질 기능(리간드 결합)이 초기 형태(단백질 구조 분포)에 의존하지 않는 것을 의미한다. 비지수적인 광분해된 MbNO의 재결합 반응속도는 두 지수함수의 합,  $0.54 \exp(-t/5.3 \text{ ps}) + 0.46 \exp(-t/133 \text{ ps})$ 으로 표현 가능하다(이는 단지 매개 함수이며 두 개의 특징장벽을 갖는 것을 의미하지 않음). 반면 MpNO의 재결합 반응속도는  $(5.6 \text{ ps})^{-1}$ 이며 이것은 Mp가 단백질 환경이 존재하지 않아 재결합 장벽이 없으며 용매인 물은 아주 짧은 시간에 광분해된 NO를 잡는 얼음과 같은 바구니를 형성하기 때문이라고 생각된다. 여기서 MbNO의 빠른 재결합 반응속도 부분은 MpNO의 것과 비슷하며 느린 부분은 헴의 distal 면을 둘러싸고 있는 단백질의 환경과 광분해 후 단백질의 형태이완에 의한 NO의 재결합 장벽이 사라지기 때문이라고 제안한다.

그림 6은 미오글로빈에서 광분해된 자유 NO의 시분해 스펙트럼이다. 그림에서 보는 것처럼 시분해 스펙트럼은 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 두 개의 부상태를 보여주며 30cm<sup>-1</sup> 낮은 에너지 쪽에 주 띠의 약 29%의 크기를 갖는 띠를 보인다. 이는 들뜬 진동 에너지를 갖는 NO 분자에 의한 것으로 진동의 비조화성 때문에 낮은 에너지 쪽에서 나타난다. 이는 NO가 광분해될 때 전체의 약 22%는 높은 진동에너지로 가지고 생성됨을 의미한다. 각각의 띠의 위치는 시간에 따라 점점 멀어지며 스펙트럼의 넓이는 시간에 따라 점점 좁아진다. 이러한 특징은 단백질의 형태이완에 의한 NO 주변환경의 변화 때문이다. 그림 7은 광분해된 MbNO의 짝 재결합의 반응속도론을 보여준다. 여기서 자유 NO 시그널이 1 피코초 이전에 사라지는 것은 MbNO 헴 기에서 6배위를 갖던 Fe(II)가 NO 광분해 후 5배위로 되면서 헴 주머니 주위의 잔기들이 구조적인 재배열을 하기 때문에 일어나는 현상이다. 이로부터 헴 주머니 주위

의 구조적 재배열이 0.9 피코초로 일어남을 알 수 있다. 시분해 스펙트럼에서 얻은 MbNO의 짝 재결합 속도상수로부터 NO의 재결합 동력학은 B<sub>1</sub>과 B<sub>2</sub> 위치에서 동시에 미오글로빈의 Fe에 재결합하는 것이 아니라 B<sub>1</sub>에서 B<sub>2</sub>를 거쳐서 순차적으로 재결합 한다는 것을 알 수 있다.

### 3.2 3-펄스 적외선 광 메아리(photon echo) 및 다차원 적외선 분광법

시분해 분광법의 가장 기본이 되는 여기-탐색기술 이외에도 강한 펄스 초음속외선 레이저 광 펄스를 이용하여 3-펄스 광 메아리, 다차원 분광법 등을 적외선 영역으로 확장할 수 있다. 그림 8은 3-펄스 광 메아리 분광기 배치와 전형적인 광메아리 시그널을 보인 것이다. 광 메아리 시그널로부터 비동차 분포(inhomogeneous distribution)의 전체적인 동력학, 배열 이완, 입자수 분포를 모두 포함하는 완벽한 이완 함수를 얻을 수 있다. 전자 전이 주파수를 이용한 메아리 시그널이 분자의 전자 전이 쌍극자모멘트에 영향을 미치는 bath 전체의 상관관계함수를 제공함에 비해 진동 전이에 의한 메아리 신호는 특정 진동모드 들뜸에 관련된 상관관계함수에 대한 정보를 준다. 즉 탐색펄스와 공명을 일으키는 특정 진동모드에 직접 영향을 미치는 bath의 상관관계함수만을 선택적으로 제공한다. 이는 탐색하고자 하는 분자결합에 영향을 미치는 용매나 단백질의 국부적인 동적 구조연구에 매우 유용하다. 그림 8에 보인 메아리 시그널로부터 얻은 상관관계함수는 물에 녹은 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 non-Markovian 동력특성을 보이고 이온과 물분자와의 수소결합 형성과 깨짐이 1.3 피코초로 일어나고 있다는 것을 말해준다<sup>85</sup>. 이러한 탐색 이온이나 분자를 단백질 활성자리에 부착하여 단백질 기능에 중요한 국부적인 동적구조에 대해 연구하기도 한다<sup>91</sup>.

2차원 적외선 분광법은 진동 전이 쌍극자 모멘트 사이의 상호작용이 이들 모멘트간의 공간적인 거리와 배향에 의존하는 성질을 이용한 것으로 이해할 수 있다<sup>10</sup>. 단백질을 구성하는 아미노산 사이의 펩티드 결합(-CONH-)의 C=O나 N-H의 신축 진동모드가 상당히 국소화되어 있고 강한 흡수띠를 형성하며 다른 단백질 모드와 독립되어 있다. 아미드 I 띠라 불리고 1650cm<sup>-1</sup>에서 흡수하는 C=O 진동모드를 예를 들어 2차원 적외선 분광법을 설명하면 다음과 같다. 단백질 내 아미노산수 만큼이나

## 펄스 적외선 분광법

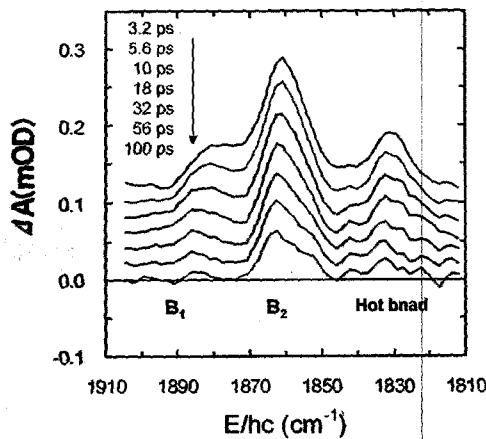


그림 6. 미오글로빈에서 광분해된 자유 NO의 시분해 스펙트럼.

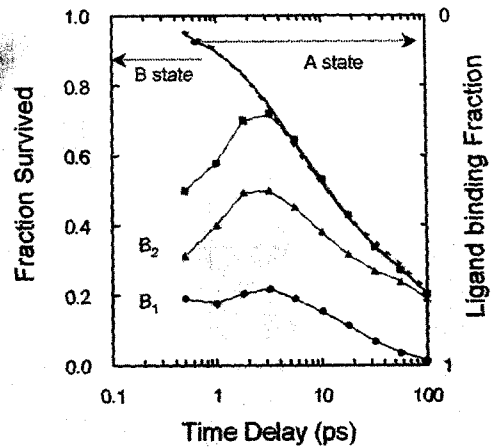


그림 7. 광분해된 NO의 펄 재결합.

실선: 반응속도론 모델에 의한 자유 NO의 시간에 따른 입자수 미량.  
 점선: A-state의 크기변화 - A state: 외간트 NO가 미오글로빈에 결합된 상태  
 - B state: 리간드 NO가 미오글로빈에서 광분해된 상태

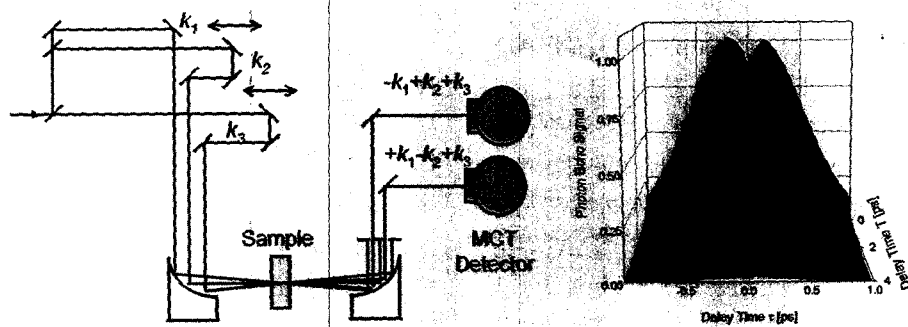


그림 8. 3-펄스 적외선 펄스 레이저 실험의 기본적인 개략도와 수용액(D₂O) 상에서 NO 비대칭 신속진동 모드의 3-펄스 적외선 펄스 레이저 실험.

많은 펄스 결합 때문에 아마이드 I 띠는 약  $60\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 선폭을 갖는다. 이들 중 일부 C=O 모드만을 여기할 수 있게 약  $10\text{cm}^{-1}$  정도의 선폭을 갖는 강한 적외선 여기펄스를 쏘여주어 일부 모드만을 선택시킨 후 넓은 선폭을 갖는 탐색펄스로 전체 C=O 모드들을 관찰한다. 이때 여기된 C=O 모드와 커플링된 정도에 따라 다른 모드들이 영향을 받는 정도가 신호로 나타난다. 즉 관찰된 신호가 각 C=O 모드들 사이의 커플링의 세기에 대한 정보를 갖고 이것으로부터 C=O 모드들 사이의 공간적인 정보를 얻어 단백질 구조를 결정한다. 그림 9는 5개의 아미노산으로 원형구조를 형성하는 penta-peptide에 대해 2차원 적외선 스펙트럼을 얻고 이를 알려진 penta-peptide 구조로부터 계산하여 비교함으로써 이러한 논리적 제약이 성공할 수 있음을 보인 것이다<sup>(13)</sup>. 최근에는 스펙트럼분해 3펄스 적외선 레이저 방법이 위와 똑같은 정보를 갖음을 밝혀내어 이 방법으로 단백질 구조연구를 진행하기도 한

다<sup>(12)</sup>. 이러한 분광법이 성공적으로 수행된다면 움직이거나 기능을 수행 중인 단백질의 동적 구조를 실시간으로 수용액상에서 밝혀낼 수 있을 것이다. 즉 기존의 NMR이나 X-ray 단결정법이 단백질의 정적 또는 평형 구조만을 밝혀 내는 반면 펄스 적외선 펄스를 이용하는 2차원 적외선 분광법은 피코초 시간 분해능으로 단백질 동적구조를 결정할 수 있는 가능성을 갖는다. 이것이 실현된다면 단백질 동적구조를 실시간으로 측정할 수 있으므로 단백질의 기능 메커니즘, 단백질 접힘, 단백질 동역학 등에 대한 분자수준의 이해에 혁명적인 도약을 가져올 것이다.

### 3.3 그 외의 적외선 분광법

위에서 언급한 응용 이외에도 분자의 진동 전이 연구에 펄스 적외선이 많이 활용된다. 이는 분자의 특정 진동 모드를 강한 적외선 펄스로 여기시킨 후 이의 이완과정

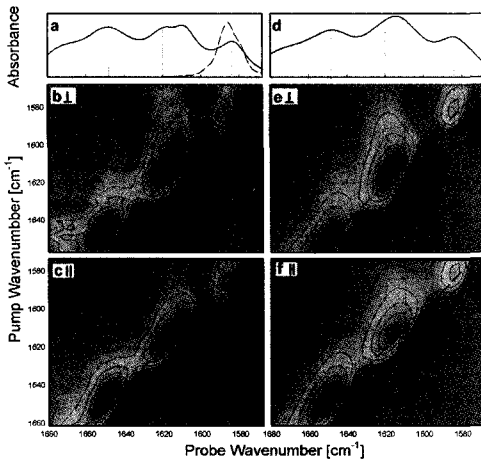
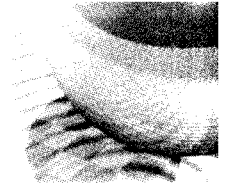


그림 9. Penta-peptide의 2차원 적외선 스펙트럼.  
a, b, c는 실험값, d, e, f는 이론 값을 나타낸다.

을 관찰하여 연구한다. 대부분의 화학반응이 용액상에서 일어나며 전자바다상태 표면에서 일어나기 때문에 용액상 계에서 진동 전이의 극초단 동력학을 관심 있게 다룬다. 액체상에서의 화학반응과 분자 동력학은 특별한 용매-용질의 상호작용에 의해서 강하게 영향을 받는다. 지난 20년 동안 극초단 진동 분광학의 주된 관심은 용액상에서의 진동 위상 풀림(vibrational dephasing)과 분자내, 분자간 진동이완 과정이며 이러한 현상은 용액 상에서 물리적, 화학적 과정을 이해할 때 결정적인 역할을 한다<sup>[13-15]</sup>. 높은 시간 분해능에 의한 진동모드의 관찰은 고체 물리학과 광화학, 생물리학에서의 빠른 반응과정과 전이과정에 대한 중요한 정보를 제공한다. 최근 분자나 분자화합물들의 구조적인 변화는 분자진동의 순간 흡수 방법으로 펨토초 시간영역에서 직접 관찰되었으며<sup>[16]</sup> 물이나 단백질의 진동 동력학과 상호작용은 중적외선에서

펨토초 펄스를 이용하여 성공적으로 연구되었다<sup>[17]</sup>. 이처럼 적외선 분광학은 분자구조의 확실한 지문을 제공하므로 순간중의 구조적인 특징을 결정하려고 노력하는 진동 분광학의 연구에 대한 기술을 개발하는 것은 중요하다.

## 참고문헌

- (1) Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1986
- (2) S. Kim, G. Jin, M. Lim, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **24**, 1470, 2003.
- (3) M. Lim, M. F. Wolford, P. Hamm, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 355, 1998.
- (4) P. Hamm, R. A. Kaindl, Stenger, *Opt. Lett.* **25**, 1798, 2000.
- (5) A. P. Shreve, S. Franzen, M. C. Simpson, R. B. Dyer, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7969, 1999.
- (6) A. Ansari, J. Berendzen, D. K. Braunstein, B. R. Cowen, H. Frauenfelder, M. K. Hong, I. E. T. Iben, J. B. Johnson, P. Ormos, T. B. Sauke, R. Scholl, A. Schulte, P. J. Steinbach, J. Vittitow, R. D. Young, *Biophys. Chem.* **26**, 337, 1987.
- (7) J. W. Petrich, J. C. Lambry, K. Kuczera, M. Karplus, C. Poyart, J. L. Martin, *Biochemistry* **30**, 3975, 1991
- (8) P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5326, 1998.
- (9) M. Lim, P. hamm, P. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **95**, 15315, 1998
- (10) P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6123, 1998.
- (11) P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96**, 2036, 1999
- (12) I. V. Rubtsov, J. Wang, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **100**, 5601, 2003
- (13) D. W. Oxtoby, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 77, 1981.
- (14) J. Owrutsky, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 519, 1994
- (15) G. A. Voth, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* **100**, 13034, 1996.
- (16) C. Chudoda, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3010, 1998.
- (17) M. D. Fayer, *Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York, 2001.

## 약 령



### 김성훈

현재 근무처 : 부산대학교 화학과 박사수로 후 연구원  
최종학력  
1999, 부산대학교 화학과, B.S.  
2002, 부산대학교 대학원, 화학과, M.S.



### 임만호

현재 근무처 : 부산대학교 화학과 부교수  
최종학력  
1995, Harvard University, Chemistry, Ph.D.  
1988, 서울대학교 대학원, 화학과, M.S.  
1986, 서울대학교 화학과, B.S.  
주요경력  
1995-1998, University of Pennsylvania, Research Scientist.