



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

테라헤르츠 시간영역 분광법(THz-TDS)을 이용한  
하이드로퀴논의 분광특성에 대한 연구

A Study on Characterization of Hydroquinone clathrates  
Using the THz Time-Domain Spectroscopy



지도교수 전 태 인

2009년 2월

한국해양대학교 대학원

전기전자공학과 장 진 석

本 論 文 을 張 晋 碩 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

위원장 윤 지 호

위 원 길 경 석

위 원 전 태 인



2008 년 12 월

한 국 해 양 대 학 교 대 학 원

# 목 차

## Abstract

|       |                         |    |
|-------|-------------------------|----|
| 제 1 장 | 서 론                     | 1  |
| 1.1   | 연구 목적 및 배경              | 1  |
| 1.2   | 연구 내용 및 방법              | 5  |
| 제 2 장 | 테라헤르츠 시간영역 분광법          | 6  |
| 2.1   | THz-TDS 시스템 구성          | 6  |
| 2.2   | THz 전자기파의 발생 및 검출       | 9  |
| 2.3   | 테라헤르츠 전자기파의 크기 및 위상변화   | 12 |
| 2.4   | 흡수율 및 굴절률               | 14 |
| 제 3 장 | 하이드로퀴논(Hydroquinone)    | 15 |
| 3.1   | 하이드로퀴논                  | 15 |
| 3.2   | 샘플 준비                   | 17 |
| 3.3   | THz-TDS를 이용한 하이드로퀴논의 측정 | 18 |
| 3.4   | 하이드로퀴논 측정 결과            | 20 |
| 제 4 장 | 결 론                     | 36 |
|       | 참고 문헌                   | 38 |

## 그림 목차

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 그림1.1   | THz 전자기파 스펙트럼 .....                                      | 2  |
| 그림1.2   | 생화학 분자의 독특한 흡수 주파수 특성 .....                              | 3  |
| 그림2.1   | THz-TDS의 기본 구성도 .....                                    | 6  |
| 그림2.2   | (a) 전송칩(Tx Chip)의 안테나 구조 .....                           | 10 |
|         | (b) 검출칩(Rx Chip)의 안테나 구조 .....                           | 10 |
| 그림2.3   | Thin 필름의 다중반사와 굴절 .....                                  | 13 |
| 그림3.1   | (a) $\alpha$ -하이드로퀴논의 구조 .....                           | 16 |
|         | (b) $\beta$ -하이드로퀴논의 구조 .....                            | 16 |
| 그림3.3   | 하이드로퀴논 측정을 위한 THz-TDS 시스템 구성도 .....                      | 19 |
| 그림3.4.1 | (a) $\alpha$ -하이드로퀴논의 THz시간영역 그래프 .....                  | 25 |
|         | (b) $\alpha$ -하이드로퀴논의 THz주파수 스펙트럼 .....                  | 25 |
|         | (c) $\alpha$ -하이드로퀴논의 THz흡수율 스펙트럼 .....                  | 26 |
| Table1. | 실온(298K)과 저온(158K)에서 $\alpha$ -하이드로퀴논의<br>공진주파수 비교 ..... | 26 |
| 그림3.4.2 | (a) 메탄 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의<br>THz시간영역 그래프 .....   | 27 |
|         | (b) 메탄 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의<br>THz주파수 스펙트럼 .....   | 27 |
|         | (c) 메탄 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의<br>THz흡수율 스펙트럼 .....   | 28 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 그림3.4.3 | (a) 메탄올 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의<br>THz시간영역 그래프                              | 28 |
|         | (b) 메탄올 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의<br>THz주파수 스펙트럼                              | 29 |
|         | (c) 메탄올 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의<br>THz흡수율 스펙트럼                              | 29 |
| 그림3.4.4 | (a) $\alpha$ -하이드로퀴논의 흡수도  | 30 |
|         | (b) 메탄 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 흡수도  | 30 |
|         | (c) 메탄올 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 흡수도   | 31 |
| 그림3.4.5 | (a) $\alpha$ -하이드로퀴논의 굴절률  | 31 |
|         | (b) 메탄 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 굴절률  | 31 |
|         | (c) 메탄올 첨가된 $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 굴절률   | 32 |
| 그림3.4.6 | $\alpha$ -하이드로퀴논과 메탄 및 메탄올이 첨가된<br>$\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 XRD 측정결과             | 33 |
| 그림3.4.7 | (a) 실온(298K)에서 측정된 이산화탄소가 첨가된<br>$\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 시간경과에 따른<br>흡수 스펙트럼 변화 | 35 |
|         | (b) 3D Graph   | 35 |
|         | (c) 첫번째 흡수 peak의 시간경과에 따른 크기변화   | 36 |
|         | (d) 두번째 흡수 peak의 시간경과에 따른 크기변화   | 36 |

## Abstract

I have measured temperature-dependent  $\alpha$ -hydroquinone and  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3(\text{OH})$ ,  $\text{CO}_2$  loaded  $\beta$ -hydroquinone clathrates up to 3THz using the THz Time-Domain Spectroscopy. Absorption spectrum is compared with the magnitude and the phase of THz pulse through the sample and the reference THz pulses at low temperature(158K) and room temperature(298K), respectively.  $\alpha$ -hydroquinone has 9 resonances and 11 resonances at room temperature(298K) and low temperature(158K) respectively, whereas  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3(\text{OH})$  loaded  $\beta$ -hydroquinone clathrates have only one resonance. At low temperature, the observed absorption resonances of hydroquinone have narrower peak and shift towards higher frequency compare with that of room temperature. Also, there are two and three new resonances that coming out at low temperature measurement in the  $\alpha$ -hydroquinone and  $\text{CH}_4$  loaded  $\beta$ -hydroquinone clathrate, respectively.

The  $\text{CO}_2$  loaded  $\beta$ -hydroquinone clathrate shows resonance variation during 46 days at room temperature.

The observed THz resonances seem to represent the intermolecular and lattice vibrations of the hydroquinone frameworks and insensitive to the encaged guest species. Also, indices of refraction are measured to be 1.6 for  $\alpha$ -hydroquinone and methane-loaded  $\beta$ -hydroquinone clathrate and 1.7 for methanol-loaded  $\beta$ -hydroquinone clathrate.

# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구 목적 및 배경

테라헤르츠 (Terahertz, 이하 THz)는 전자기파 스펙트럼에서 0.1~10THz의 주파수(3mm~30 $\mu$ m의 파장)를 가지고 에너지로는 0.4~40meV에 해당하는 원 적외선(Far-Infrared) 영역의 전자기파로서, 발생 및 측정이 어려워 1990년대 초반까지 미지의 주파수 대역("THz Gap" 이라고도 불림)으로 알려져 왔다. 그러나 1990년대 중반부터 나노 재료 기술의 발전과 초미세 공정기술의 발달로 새로운 고효율 THz 소스가 등장하고, 특히 소형저가의 펨토초 레이저의 상용화로 극초단 고휘도의 THz파 발생 및 측정기술의 개발이 가속화 되었다. THz파는 그림 1.1과 같이 전파가 가지는 투과성과 광파가 가지는 직진성을 동시에 지니고 있는 전자기파로 이는 기존의 IR이나 GHz 영역에서 측정이 불가능했던 반도체, 광학적 결정체, 그리고 전도성 폴리머 등과 같은 여러 독특한 물질의 특성 분석을 가능하게 한다[1-3].

최근 THz파 기술은 테라헤르츠 시간영역 분광법(THz Time-Domain Spectroscopy, 이하 THz-TDS), THz imaging, THz 도파로 등과 같은 다양한 기술로 물리, 화학, 생물, 의료, 통신, 환경 등 다양한 분야에서 응용이 가능한 신기술로 우리나라뿐만 아니라 전 세계에서 높은 관심을 끌고 있다[4-10].

THz파 기술 중에서도 물질이 가지고 있는 독특한 특성 분석을 위해 사용되고 있는 THz-TDS는 현재 전 세계에서 가장 광범위하게 사용되고 있는 분석 기술 중의 하나로 그 효용성이 급격히 높아지고 있는 추세다.





그림 1.1 THz 전자기파 스펙트럼

THz 에너지는 그림 1.2와 같이 분자 고유의 회전(rotational), 진동(vibrational), 뒤틀림(torsional), phonon, intermolecular mode, intramolecular mode 등과 같은 분자 에너지와 공명(resonance)을 잘 일으키므로 이를 이용한 THz-TDS는 물질 고유의 독특한 흡수 스펙트럼, 소위 THz파 지문(fingerprint)을 파악할 수 있고[11-14], 기존의 어떠한 측정정보보다도 신호 대 잡음비(Signal to Noise Ratio)가 높아 결과의 정확도가 높다. 또한 펄스의 폭이 매우 짧아 얇은 박막형태도 측정 가능하다는 장점이 있다[15-16].

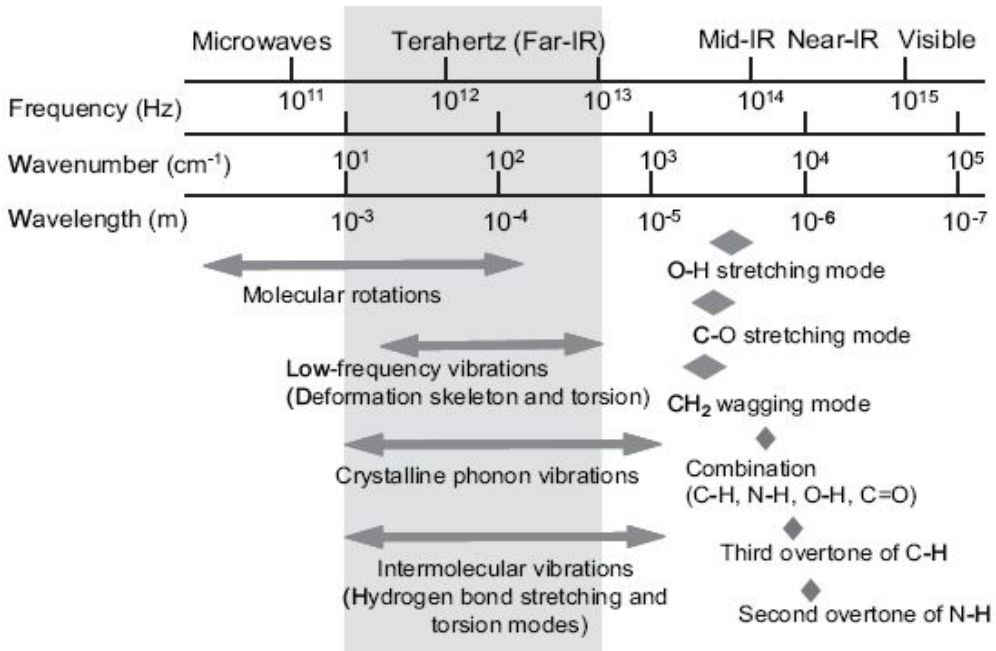


그림1.2 생화학(biochemistry) 분자의 흡수 주파수 특성

본 논문에서는 THz-TDS를 이용하여 하이드로퀴논(Hydroquinone) 분자의 intermolecular 또는 lattice vibrations와 관련된 것으로 생각되는 vibrational modes 특성을 분석하고자 한다. 하이드로퀴논은 분자식이 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>인 페놀류의 하나로 그 구조가 α-form과 β-form으로 나뉘는데, 순수한 하이드로퀴논 자체인 α-하이드로퀴논에 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 메탄올(CH<sub>3</sub>(OH)), 수소(H<sub>2</sub>)등과 같은 guest 분자를 삽입함으로써 α-form 구조와는 완전히 다른 구조의 β-form을 생성할 수 있도록 하는 분자 저장능력을 가진 잠재력 있는 물질이다. 그러나 하이드로퀴논이 가지고 있는 잠재성에 비해 THz 영역에서 그의 구조 및 특성에 대한 기초연구가 현재까지 활발히 이루어지지 않고 있는 실정이다. 우리는 분자 저장 물질로서의 가능성을 가진 하이드로퀴논의 특성을 분석하기 위

하여  $\alpha$ -하이드로퀴논과 이산화탄소, 메탄, 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포집화합물을 THz-TDS를 이용하여 측정하였다.



## 1.2 연구 내용 및 방법

하이드로퀴논에 첨가된 guest 분자 종류에 따른 THz 흡수스펙트럼의 특성을 분석하기 위하여 순수한  $\alpha$ -하이드로퀴논에 메탄, 메탄올, 이산화탄소 등의 guest 분자를 삽입하여  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물을 만든 다음 각각을 16mm 직경의 Pellet형태로 제작하여 10mm 직경의 금속 aperture에 직접 부착하였다. 준비된 샘플은 습도에 의한 THz파의 영향을 최소화하기 위하여 Airtight Dry Box 내부의 THz파가 통과하는 두 개의 paraboloidal mirrors 가운데에 위치시켰으며 airtight dry box 내부에 건조한 공기를 불어넣어 박스내부의 습도가 3%미만이 되게 하여 측정하였다. 또한 온도변화에 따른 샘플의 vibrational mode의 특성을 비교하기 위하여  $\alpha$ -하이드로퀴논과 메탄, 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물을 실온(298K)과 저온(158K)에서 각각 측정한 후 푸리에 변환(Fast Fourier Transform, FFT)을 통하여 THz 주파수 스펙트럼으로 나타내었다. 그러나 이산화탄소가 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 시간경과에 따른 특성변화를 실시간으로 관찰하기 위하여 실온(298K)에서만 측정이 이루어졌다.

실험은 각 샘플에 대한 흡수율(absorption), 흡수도(absorbance), 굴절률(Index of Refraction)로 나타내어 특성분석이 이루어졌다.

## 제 2 장 테라헤르츠 시간 영역 분광법 (THz-TDS)

### 2.1 THz-TDS 시스템 구성

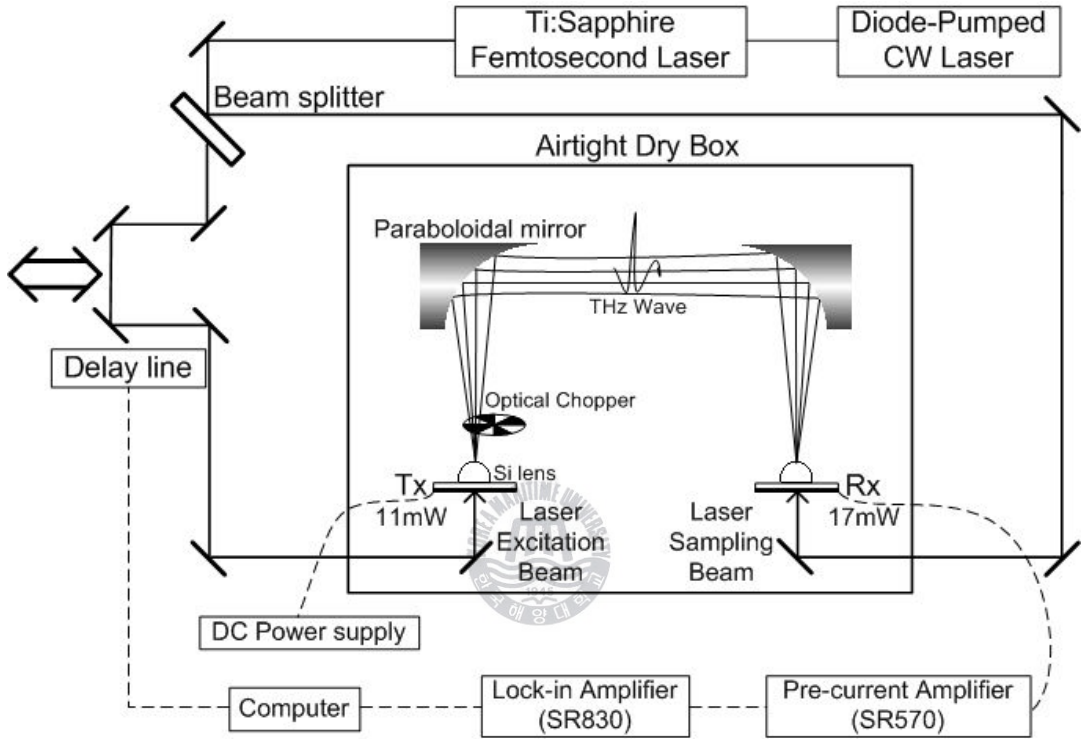


그림 2.1 THz-TDS의 기본 구성도

그림 2.1은 THz-TDS 시스템을 간략하게 나타낸 기본 구성도이다. THz 전자기 펄스의 발생과 계측을 위해 Diode Pumped CW 레이저를 이용한 Ti:Sapphire 펄스 레이저를 사용하였다[17-19]. 본 실험에서는 532nm의 파장을 가지며 최대 5W의 출력을 낼 수 있는 Diode Pumped CW 레이저를 펄스의 안정화와 레이저 출력에 따른 noise를 최대한 줄이기 위해 4.1W로 고정하여 사용하였으며, 여기에 mode-locked

Ti:Sapphire 펄스레이저를 사용하여 파장 800nm, 펄스폭 70fs, 반복률 83MHz를 가지는 레이저 펄스 빔을 발생시켰다. 발생된 레이저 펄스 빔은 beam splitter에 의해 두 갈래로 나누어져 하나는 THz파를 발생시키기 위한 송신기(Transmitter chip, 이하 Tx 칩)로 다른 하나는 발생된 THz파를 검출하기 위한 수신기(Receiver chip, 이하 Rx 칩)로 각각 조사 하였다. 이때, Tx 경로를 통하여 Rx 칩으로 향하는 레이저 펄스 빔과 직접 Rx 칩으로 향하는 레이저 펄스 빔의 경로 길이를 거의 동일하게 하여, 레이저 펄스가 같은 시간에 수신기의 gate에 도달하게 하였다. 또한 Tx경로에 delay line을 설치하여 레이저펄스 빔의 길이를 조절함으로써 여기용 레이저 펄스와 검출용 레이저 펄스 사이에 시간적 차이를 발생하게 하여, 이를 소프트웨어에 스캐닝 함으로써 THz 펄스파형을 얻을 수 있었다.

단결정 실리콘(Single Crystal Silicon)은 THz 주파수 영역에서 매우 우수한 투명도를 가지고 있으며 흡수 또한 매우 작아 이 주파수 대역에서 가장 적합한 광학 재료이다. 이러한 단결정 실리콘을 제조하여 만든 무수차의 초반구형 실리콘 렌즈를 Tx 및 Rx 칩의 바로 뒷부분, 즉 THz 파가 전파되어 나가는 곳과 THz파가 도달하는 곳에 부착함으로써 THz 펄스를 발생 및 계측하는 칩과 자유공간 사이의 결합을 증가시켜 발생된 THz파를 가장 이상적으로 전파하고, 집속할 수 있도록 하였다. 또한 THz파가 전파되는 광학선상에 2개의 paraboloidal mirrors를 설치하여 하나는 실리콘렌즈에 의해 방사상으로 퍼져나가는 THz파를 평행하게 전파 되도록 하고 다른 하나는 실리콘렌즈와 함께 평행하게 전파되는 THz파를 Rx 칩 중앙에 focusing 되도록 하였다. 이것은 THz파를 한 방향으로 collimate시켜 샘플 측정을 하기 위함이다.

Airtight Dry Box는 THz파가 발생되고 검출되는 부분 전체를 포함할 수 있게 설치하였고 THz파 측정 시 box 내부에 건조한 공기를 불어넣어 습도를 최대한 낮춤으로써 수분에 대한 영향을 최소한으로 줄였다 [6, 20-21].



## 2.2 THz 전자기파의 발생 및 검출

THz 전자기파의 발생은 크게 펄스형 THz파 발생과 연속형 THz파 발생, 이 두 가지로 나뉘는데 그 중에서도 단일 주파수를 중심으로 한 협대역의 스펙트럼을 가지는 연속형 THz파 발생보다는 물질의 비선형성을 이용하여 수십 GHz에서 수 THz에 이르는 아주 넓은 주파수 대역폭을 발생시키는 펄스형 THz파 발생법이 현재 수많은 연구소와 대학 실험실에서 사용되고 있다.

펄스형 THz파는 시간영역 분광법을 이용한 물질의 기본특성 연구에 유용하며, 펄스형 THz파를 발생시키기 위한 대표적인 방법으로는 광전도 안테나법, 광 정류법, 반도체 표면전계법 등이 있다[22].

본 실험실에서는 현재 가장 광범위하게 사용되고 있는 광전도 안테나법에 의한 펄스형 THz파 발생법을 사용하였다.

그림2.2 (a)는 THz파를 발생시키기 위해 제작된 10-30-10의 간격을 가지는 Tx 칩이다. 저온성장 시킨 GaAs 기판 위에 금속으로 coplanar 형태의 안테나 전극을 형성하고 전극 양단에 80[V]의 바이어스 전압을 인가한 상태에서 펄스 레이저에 의한 극초단파 펄스 레이저를 전극 사이에 조사하였다. (coplanar 안테나에 조사되는 빔 spot은 그림과 같이 (+)전극 가까이에 위치시켜 최대의 THz파 출력이 얻어지도록 하였다 [23].) 이때, 레이저 빔에 의해 여기된 전자와 정공 쌍(pairs)이 바이어스 전압에 의해 형성된 수 MV/m의 전계로 인해 반도체 안테나 표면에서 바이어스된 전극으로 이동하면서 순간적으로 가속되어 이로 인한 썬지전류가 생기고, Maxwell 방정식  $\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$ 에 따라 이 전류의 시간미분에 비례하는 전자기파, 즉 THz파가 안테나로부터 방사 된다



[17-19, 22]. 이렇게 안테나를 통하여 발생된 THz파 펄스는 피코초 이하의 펄스폭을 가지며 이 펄스폭을 푸리에 변환하여 주파수 영역으로 나타내면 수 THz의 스펙트럼을 가지게 된다.

광전도 안테나법은 다른 THz 펄스 발생법과 비교할 때, 비교적 높은 출력을 얻을 수 있고, 레이저 펄스와 바이어스 전압을 조절함으로써 출력가변이 용이한 반면, 발생되는 THz파의 주파수 영역은 반도체의 특성과 안테나 구조에 의해 비교적 저주파 영역으로 제한되는 특징이 있다 [24].

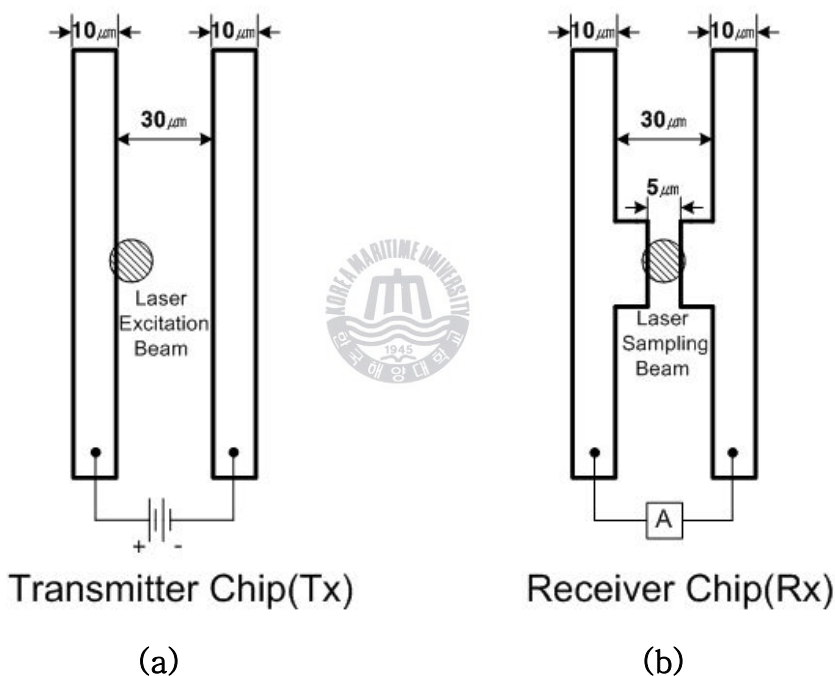


그림 2.2 (a)전송칩(Tx chip)의 안테나 구조 (b)검출칩(Rx chip)의 안테나 구조

THz 전자기파는 시간영역에서 발생과 소멸까지 걸리는 시간이 10~20ps 밖에 소요되지 않으므로 오실로스코프와 같은 전기적인 계측기로는 검출이 불가능하기 때문에 일반적으로 전기·광학적인 샘플링 방법을 이용하는데 광전도 안테나에 의한 샘플링 방법과 전광 샘플링 방법

이 그것이다[22].

본 실험실에서는 THz파의 발생과 마찬가지로 광전도 안테나를 이용하여 THz파를 검출하였다. 그림 2.2 (b)는 THz파 검출을 위해 제작된 10-30-10의 간격을 가지는 Rx 칩이다. Silicon on Sapphire(SOS) 기판 위에 금속으로 dipole 형태의 안테나 전극을 형성하고 펨토초 레이저에 의한 극초단파 펄스 레이저를 그림과 같이 안테나 중앙에 조사하면 안테나 표면에서 광 운반자가 생기는데 이때 Tx 칩에 의해 발생된 THz파가 Rx 칩에 도달하면 THz 전자기파의 전기장에 의해 운반자가 가속되어 미세전류 펄스가 생기고, Rx 칩 양단 전극에 설치된 전류검출소자(Lock-in Amplifier)에 의해 전류를 측정한다. 이 전류값은 THz파의 진폭에 비례하므로 간접적으로 THz파의 전기장 강도를 측정할 수 있다. THz파의 전체 파형은 Tx 경로에 있는 delay line을 이용하여 THz 펄스와 검출용 레이저 빔의 안테나에 도달하는 time delay를 조절함으로써 나타낼 수 있다[24].



## 2.3 테라헤르츠 전자기파의 크기 및 위상변화

전파된 THz신호는 측정하고자 하는 샘플의 흡수와 분산에 의해 결정이 되는데, 최근 나노 기술의 발전과 초미세 공정기술의 발달로 재료의 두께가 점차 얇아지고 있는 추세이다. THz-TDS는 이러한 Thin 필름 형태의 재료에 대해, 흡수 및 분산에 대한 측정이 용이한 분광기술이라 할 수 있지만 이 역시 제작 및 특성 분석 시에 Thin 필름에 대한 특성을 반드시 고려해 주어야 한다. Thin 필름에 대한 광 흡수는 THz파와 샘플 분자간의 간섭에 의한 것으로 주파수의 분포를 알면 그에 대한 측정이 가능하며 이러한 Thin 필름 재료에 대한 전자기파의 전달 방식은 이미 논의 되었다[25].

그림3.1은 THz 전자기 펄스가 공기 중의 Thin 필름을 투과할 경우, 필름 표면과 내부에서의 다중 반사와 굴절을 나타낸 것이다. 따라서 실제 Thin 필름 형태의 시료에 대한 데이터 해석 시 이러한 점을 반드시 고려할 필요가 있다.

그러나 본 실험에서 측정된 경우와 같이 샘플의 두께가 수~수백 $\mu\text{m}$ 로 매우 얇을 경우에는 샘플내부에 대한 다중반사는 무시하고 샘플 표면에 대한 반사손실과 굴절만을 고려한다. 그렇게 전파된 THz 신호는

와 같이 크기와 위상으로 나타낼 수 있다.

여기서  $\alpha$ 는 흡수계수이고  $d$ 는 샘플의 두께이다.  $|r|$ 은 샘플에 대한 투과계수의 크기이고,  $\phi$ 는 샘플의 흡수율이다.  $\theta$ 와

는 샘플과 샘플의 표면에 의해 발생된 위상 차(phase difference) 이다.

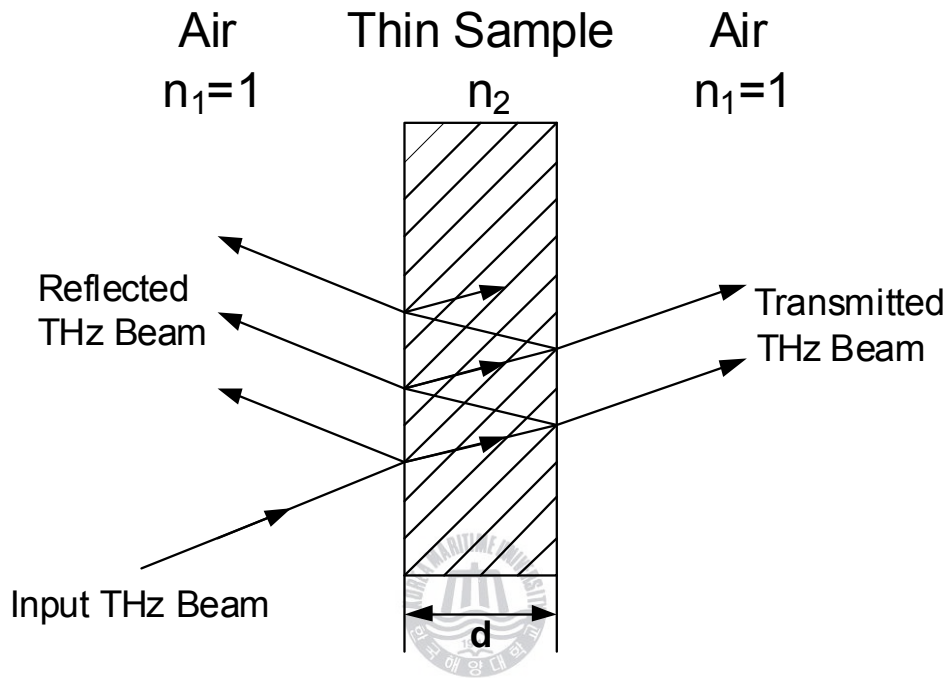


그림2.3 Thin 필름의 다중반사(Multiple Reflection)와 굴절(Refraction)

## 2.4 흡수율 및 굴절률

THz주파수 영역은 대부분의 분자에 대해 THz파 지문과 같은 독특한 흡수 스펙트럼을 제공한다. 이러한 흡수 스펙트럼은 분자 내부의 vibrational modes의 집단적인 움직임(collective motions)에 관계가 있으며 이로 인해 발생하는 흡수peak의 변화는 분자의 구조와 배치상태 뿐만 아니라 그 환경에 매우 민감하다[26].

흡수율 스펙트럼은 앞에서 설명한 샘플을 통해 전파된 THz신호를 이용하여 다음과 같은 수식으로 표현될 수 있다.

또한, 샘플 내부를 통과하면서 생기는 굴절률의 차이는 샘플 표면에 대한 흡수와 반사의 변화를 야기 시키고 이것은 전파된 THz펄스의 크기를 변화 시킨다. 그러므로 굴절률은 분자의 흡수 스펙트럼의 특성을 분석하는데 중요한 요인이 된다. 굴절률을 나타내는 수식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

여기서,  $c$ 는 빛의 속도이고,  $f$ 는 주파수,  $I_0$ 은 reference THz펄스와 샘플표면의 위상 차 이다.

## 제 3 장 하이드로퀴논(Hydroquinone)

### 3.1 하이드로퀴논

하이드로퀴논은 퀴논에 수소(H<sub>2</sub>)가 붙은 조성을 뜻하는 물질로 Quinone이라고도 하며 구조상으로는 p-디하이드록시벤젠(p-dihydroxybenzene) 또는 1,4-벤젠디올(1,4-benzenediol)이라고도 명명된다. 화학식이 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>인 무색의 침상결정으로 분자량 110.11, 녹는점 170.3℃, 끓는점 287℃, 비중 1.33이며 뜨거운 물이나 에탄올·에테르 등에는 잘 녹지만, 찬물에는 거의 녹지 않는 특징이 있다. 그 동안 하이드로퀴논은 사진 현상제나 산화방지제, 염료합성원료, 의약의 원료 등으로 주로 사용되어 왔다.

하이드로퀴논은 1945년 영국의 과학자 파웰이 메탄올에서 결정화시킨 퀴논 CH<sub>3</sub>OH·3C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>에서 하이드로퀴논의 OH에 의한 수소결합으로 연결된 3차원 골격의 틈에 메탄올 분자가 갇혀 있다는 것을 발견한 뒤 포접 화합물(clathrate compound)로서의 가능성이 제기되었다. (여기서 포접 화합물이란 원자가 화학결합에 의하여 3차원 골격구조를 만들고, 그 격자 내에 적당한 크기의 틈이 생길 때 다른 원자 또는 분자가 화학결합에 의하지 않고 들어가서 거의 일정한 조성의 결정구조가 되는 물질이다.)

그림3.1 (a)는 순수한 α-하이드로퀴논의 구조를 나타낸 것으로 실온상태에서 매우 안정하고, 수소결합된 double helices와 구면의 cage로 구성되어 있으나 여기에 높은 압력을 유지해야만 He나 Ne와 같은 작은 guest분자들을 가둘 수 있다[27]. 반면, 수소결합과 관계된 β-하이드로퀴논의 결정구조는 host물질과 이산화탄소, 메탄, 메탄올, 수소등과 같은

guest 분자 사이의 인력에 의해 구성되었으며 일단  $\beta$ -하이드로퀴논의 framework에 guest 분자를 가둔 뒤에는 실온상태에서도 안정한  $\beta$ -form상태를 유지할 수 있다[28-29]. 그림3.1 (b)에 open cage를 가지는  $\beta$ -하이드로퀴논 구조를 나타내었다. 그림에서 나타난 open cage에 guest 분자들이 삽입되어  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물을 형성한다.

하이드로퀴논 포접화합물은 분자저장 물질로서 응용가능성이 많은 물질임에도 불구하고 부족한 기초실험으로 인해 응용개발이 미비한 실정이다. 앞으로 이 물질에 대한 응용개발을 위해 더 높은 관심과 충분한 기초실험이 수행되어야 할 것이다.

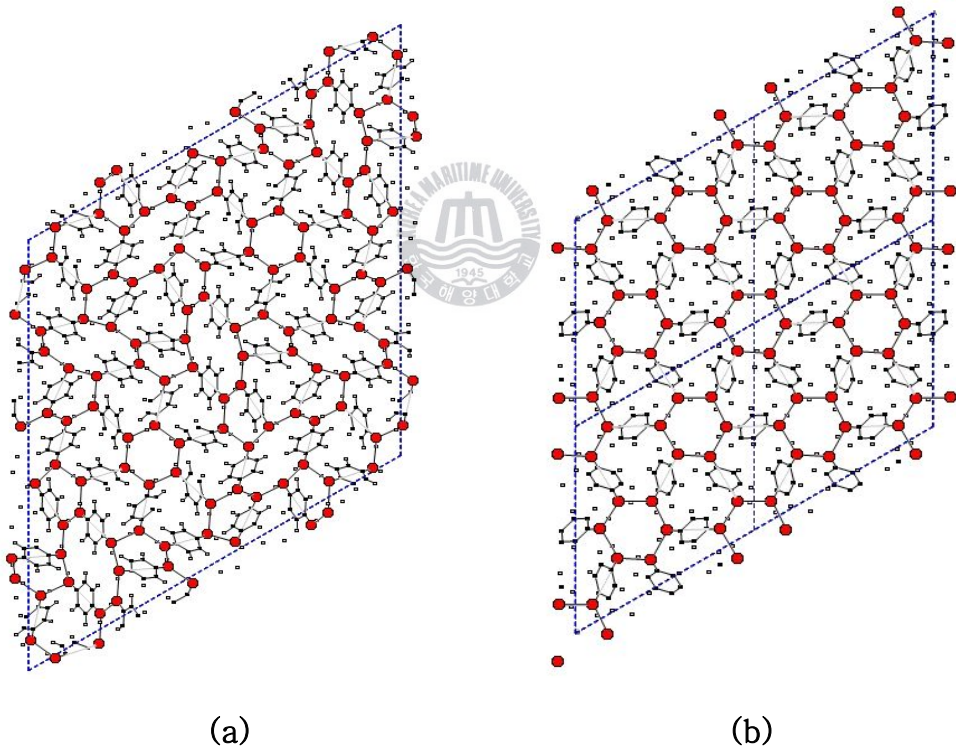


그림3.1 (a) $\alpha$ -하이드로퀴논의 구조

(b) $\beta$ -하이드로퀴논의 구조

## 3.2 샘플 준비

분광분석의 정확성을 높이기 위해 불순물이 없는 고 순도의 샘플을 준비하는 것은 매우 중요한 작업이다. 특히 하이드로퀴논과 같이 분자 저장능력을 가진 host 물질에 여러 가지 guest분자들을 저장하여 그 특성 변화를 분석하고자 하는 실험에는 더욱 그렇다. 다음은 실험을 위해 사용된  $\alpha$ -하이드로퀴논과 메탄 및 메탄올, 이산화탄소가 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 샘플 제작법에 대해 설명하였다.

우선 powder 형태의 99.5%의 순도를 가지는  $\alpha$ -하이드로퀴논은 Riedel사로부터 구입했고, 샘플에 대한 추가적인 정제작업을 거치지 않았다.

메탄과 이산화탄소가 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 그 합성을 위해, 높은 압력 셀에  $\alpha$ -하이드로퀴논 powder를 넣고 여기에 99.95%의 순도를 가지는 메탄가스와 이산화탄소 가스를 각각 주입한 다음 11MPa의 압력을 셀 내부에 가한 상태로 263K와 353K의 온도에서 각각 1시간 동안 반응시켰으며 좀 더 완전한  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물로의 전환을 위해 같은 작업을 약 30회 정도 반복하여 제작 하였다.

그리고 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 다른 샘플들과는 달리 단순한 재결정 처리를 통해 만들어졌는데, 순도99.5%를 가지는 n-propanol에  $\alpha$ -하이드로퀴논 powder를 용해시킨 후 그곳에 메탄올을 첨가하여 액상형태의 샘플로 제작하였고 이것을 공기 중에 건조시켜 결정화 시킨 후 powder형태로 제작하였다.

제작된 powder 형태의 샘플들은 시간분해능의 THz-TDS 측정을 위하여 약 16mm의 직경과 500 $\mu$ m의 두께를 가지는 pellet으로 제작하였다.



### 3.3 THz-TDS를 이용한 하이드로퀴논의 측정

그림3.3은 하이드로퀴논 측정을 위해 구성된 THz-TDS 구성도이다. 10mm 직경을 가지는 금속 aperture에 16mm 직경의 샘플을 그림과 같이 부착하여 THz파가 통과하는 광학선상에 설치하였다. 그리고 샘플의 온도변화에 따른 THz파의 흡수 스펙트럼의 변화를 비교하기 위하여 액체질소를 이용한 저온측정이 가능하게 그림과 같은 장치를 설치한 다음, 실온(298K)에서 reference와 샘플측정을 먼저 시행한 후에 저온(158K)에서 샘플을 측정하였다. 액체질소를 부었을 때 샘플의 온도가 빠른 시간에 저온이 될 수 있도록 금속 aperture를 액체질소에 직접 닿게 하였고 그 온도를 가능한 정확히 측정할 수 있도록 온도센서를 샘플 바로 옆에 붙여 온도를 확인하고 조절하였다. 또한 Airtight Dry Box 내부에서 샘플 측정이 이루어지므로 액체질소를 투입할 때 뚜껑을 열고 닫는 번거로움 외에 개방 시 내부에 습도 변화가 생겨 전파하는 THz파에 영향을 주게 된다. 이러한 습도에 대한 영향을 최소화하기 위해 호스와 깔때기를 이용하여 외부에서 액체질소를 투입하였다.

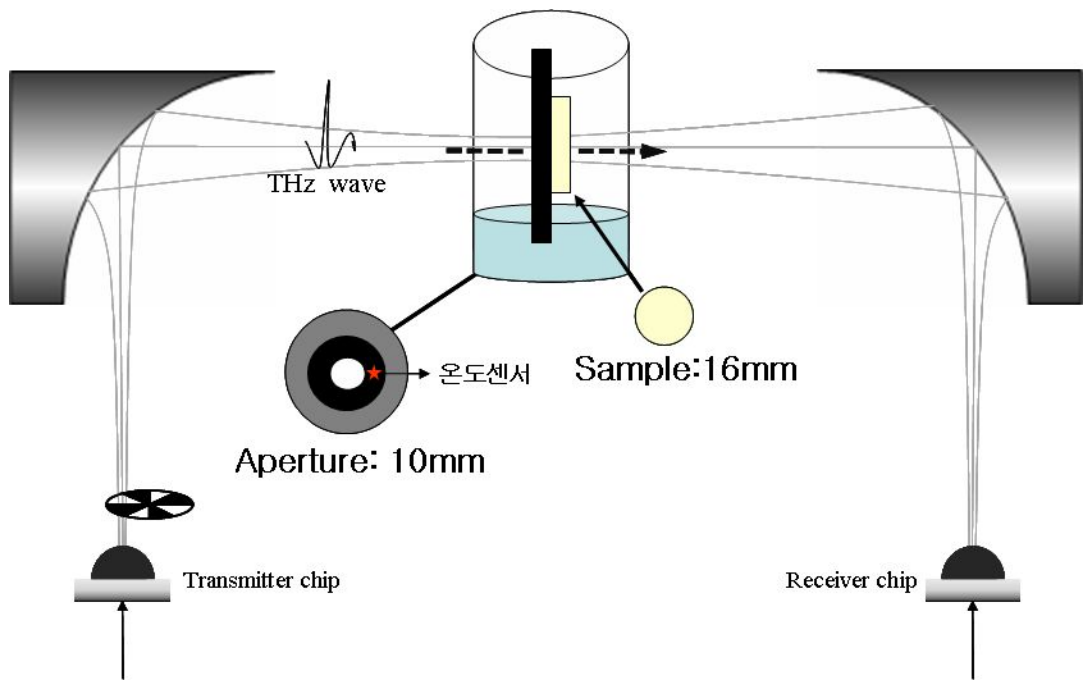


그림 3.3 하이드로퀴논 측정을 위한 THz-TDS 시스템 구성도



### 3.4 하이드로퀴논 측정 결과

$\alpha$ -하이드로퀴논 샘플을 측정한 결과를 그림 3.4.1 (a), (b), (c)에 나타내었다. 그림(a)는 샘플이 없을 때 자유공간을 전파한 reference THz파형과, 실온(298K)과 저온(158K)일 때 샘플을 통과한 THz파형을 시간영역에서 나타낸 그림이다. 샘플을 통해 전파된 THz펄스는 자유공간을 전파한 reference THz펄스와는 달리 main THz펄스 이후에 많은 oscillations를 가지는데 이는 입사하는 THz전자기파와  $\alpha$ -하이드로퀴논 분자간의 상호작용에 의한 것이다. 또한 공기 중을 전파한 reference THz펄스와 비교해서 샘플을 통과한 THz펄스는 샘플의 흡수와 분산작용으로 인해 peak to peak 크기가 약 30%정도 감소되고 약 0.9ps 정도가 delay되었다. 삽입된 그림은 10ps에서 25ps까지 확장된 THz펄스의 oscillations를 보여준다. 그림(b)는 시간영역에서의 THz파형을 푸리에 변환시켜 0.1~3THz 범위를 가지는 주파수 스펙트럼으로 나타낸 그림이다. 샘플을 통과한 THz펄스의 스펙트럼은 시간영역에서의 oscillations로 인해 발생된 많은 resonances를 나타낸다. 이것은 THz-TDS로 측정한 수증기와  $N_2O$  분자에서 그랬던 것과 같이  $\alpha$ -하이드로퀴논 분자의 intermolecular 또는 lattice vibrational mode에 의한 것으로 생각된다.[6, 21]. 그림(c)는 실온과 저온에서 측정한 주파수 영역을 흡수율 스펙트럼으로 나타낸 것이다. 흡수율 스펙트럼에서  $\alpha$ -하이드로퀴논은 실온에서 9개의 vibrational mode가 0.87, 0.99, 1.18, 1.57, 1.68, 1.87, 2.11, 2.32, 2.56THz에서 각각 나타난 반면, 저온에서는 11개의 vibrational mode가 0.92, 1.07, 1.24, 1.63, 1.70, 1.78, 1.96, 2.20, 2.43, 2.57, 2.69THz에서 각각 나타났다. 측정된 결과에서

알 수 있듯이 높은 온도와 비교해서 낮은 온도에서의 resonances는 peak크기가 상대적으로 커졌고 선폭(linewidth)이 더 좁아졌으며 위치가 높은 주파수 쪽으로 이동하는 경향을 나타냈다. 그리고 실온(298K)에서 다섯 번째 resonance(1.68THz)와 겹쳐서 나타난 조그마한 네번째 resonance(1.57THz)는 낮은 온도에서 확실히 분리(1.63THz)되었음을 보여준다. 또한 실온에서는 나타나지 않았던 두개의 새로운 resonances가 저온(158K)에서 다섯번째(1.70THz)와 열번째(2.57THz)에 나타났다. 저온에서 나타난 다섯번째 resonance(1.70THz)는 크기가 아주 작고 상대적으로 매우 큰 여섯번째 resonance(1.78THz)와 매우 가까워 완전히 overlap되기 때문에 실온에서는 나타나지 않았다. 그러나 열번째 resonance(2.57THz)는 열한번째 resonance(2.69THz)와 잘 분리된 것으로 보아 이것은 단지 낮은 온도에서만 나타난 vibrational mode라 추정된다. 아홉번째 resonance(2.43THz)는 다른 resonances와 비교해서 대칭적이지 않고 resonance의 낮은 주파수 측면은 높은 주파수 측면과 비교해서 조금 두껍다. 이것은 낮은 주파수 측면에서 또 다른 새로운 resonance가 있을 것이라 예상되며 만약 샘플의 주위 온도가 더 내려간다면 그것이 분리될 것이라 생각된다. 실온과 저온에 대한 vibrational modes를 Table1에 나타내었다.

실온과 저온에서 측정된 메탄 및 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 측정결과를 그림3.4.2 (a), (b), (c)와 그림3.4.3 (a), (b), (c)에 각각 나타내었다.  $\alpha$ -하이드로퀴논의 측정결과와 마찬가지로, 시간영역에서 자유공간을 전파한 reference THz펄스 파형에 비해 메탄 및 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물 샘플을 통과한 THz펄스 파형은 main 펄스 뒤에 많은 oscillations를 나타내고 있지만 그 크기와

형태는 모든 샘플에서 각각 다르게 나타나고 있다. 주파수 스펙트럼에서도 많은 resonances를 가지는  $\alpha$ -하이드로퀴논과 달리, 메탄 및 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 단지 1개의 broad한 resonance만을 가진다.

메탄이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 THz 흡수율 스펙트럼을 그림 3.4.2 (c)에 나타내었다. 메탄이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 1.96THz에서 단지 하나의 resonance만을 가지고, 그것은  $\alpha$ -하이드로퀴논의 7번째와 8번째 resonance 사이에 위치해 있으며, resonance의 크기가  $\alpha$ -하이드로퀴논에 비해 더 크고 선포 또한 더 넓다. 그리고 온도가 저온으로 내려갔을 때,  $\alpha$ -하이드로퀴논에서 나타난 특성과 같이 resonance의 형태가 더 sharp해지고 위치도 높은 주파수 쪽으로 이동한다. 그러나 저온 그림에서 3개의 resonance가 1.23, 1.77, 2.41THz에서 나타났는데 이것은  $\alpha$ -하이드로퀴논의 3번째, 6번째, 9번째 resonance에 나타난 피크위치와 거의 일치한다. 즉, 메탄이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물에서 나타난 3개의 작은 resonances는  $\alpha$ -하이드로퀴논에서 가장 큰 peak를 가지는 3개의 resonances이다. 이 결과로 메탄이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 저온에서  $\alpha$ -하이드로퀴논의 vibrational mode 특성과 비슷한 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 resonances 특성은 하이드로퀴논분자의 같은 구조단위 (structural unit)에서 기인된 것이라 생각된다.

그림 3.4.3 (c)는 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물에 대한 흡수율을 나타낸 것이다. 메탄이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물에서 보여준 것과 같이 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물 또한 측정된 주파수 범위 내에서 단 1개의 resonance만 나타났다.

Resonance 주파수는 1.87THz로 그것은 메탄이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물과 비교해서 약간 낮은 주파수에 위치해 있으며, peak의 크기가 상대적으로 작게 나타났다. 또한 다른 샘플들과 마찬가지로 주파수가 증가함에 따라 baseline이 함께 증가하지만 다른 샘플들의 그것과 비교해서 높은 주파수 영역에서의 흡수율이 더 크게 나타났다. 이것은 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 제작과정에서 알 수 있듯이 메탄올은 다른 샘플의 제작과는 다르게 액체 상태에서 제작되었기 때문에 제작된 샘플에는 여전히 액체성분이 남아있어 THz파가 샘플을 통과할 때 수분에 상당한 영향을 받기 때문인 것으로 추정된다.

각 샘플의 흡수율 스펙트럼에서 나타난 것처럼 하이드로퀴논 분자의 scattering으로 인한 baseline의 증가로 인해 실온과 저온에서 나타난 스펙트럼의 크기와 위치변화에 대한 직접적인 비교가 어려워 데이터의 fitting처리를 통하여 baseline을 바닥으로 낮추어 온도 차에 따른 vibrational modes의 직접적인 비교가 가능하도록 나타낸 흡수도 (absorbance)를 그림3.4.4 (a), (b), (c)에 나타내었다.

샘플의 굴절률은 reference THz펄스와 샘플을 통과한 THz펄스 사이의 시간지연에 의한 위상 차이에 관계가 있다. 입사하는 THz파는 resonance 주파수에서 샘플분자에 의해 흡수되고 샘플분자는 같은 주파수의 파를 방사한다. 이렇게 샘플을 통하여 방사된 파는 자유공간을 통하여 전파되는 파보다 더 천천히 전파되므로 두개의 파사이에는 위상차이가 발생하게 되고 이러한 위상 차이는 굴절률을 구하는데 중요한 역할을 한다. 굴절률을 나타낸 식은 앞의 제2장 본문에서 소개 되었고, 실온에서 측정된 굴절률을 그림3.4.5에 나타내었다. 그림에서  $\alpha$ -하이드로퀴논과 메탄이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 굴절률은 거의 1.6인

반면, 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 굴절률은 1.7로 나타났는데 이것은 앞에서 설명한 것과 같이 메탄올에 함유된 수분으로 인한 높은 흡수율 때문이다. 그리고 점선은 샘플내부 굴절률의 갑작스런 변화를 나타낸 지점인데 이것은 2장에서 설명되었듯이 흡수 스펙트럼에서 흡수peak 변화의 원인이 된다.

지금까지 THz-TDS에서 측정한  $\alpha$ -하이드로퀴논과  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 vibrational mode 특성은 확연히 다른 차이를 갖는다[30]. 메탄과 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물에 대한 THz 흡수 특성은 비슷한 주파수 위치에서 비슷한 흡수peak를 가지는 반면,  $\alpha$ -하이드로퀴논은 전혀 다른 흡수peak를 나타내고 있다. 이 결과에 대한 비교분석을 위하여 각 샘플의 단결정(single crystalline) 구조를 포항가속기 연구소의 8C2 빔 라인의 synchrotron X-Ray Diffraction(이하 XRD)을 사용하여 측정 하였다. 그림3.4.6에 나타난 것처럼 메탄 및 메탄올이 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 XRD 측정결과는 intensity는 다르지만 그 패턴은 일치하고 있음을 보여준다. 반면,  $\alpha$ -하이드로퀴논의 XRD패턴은 확연히 다르게 나타났다. 이것은 THz-TDS측정과 비교해서 같은 결과를 나타내고 있다.

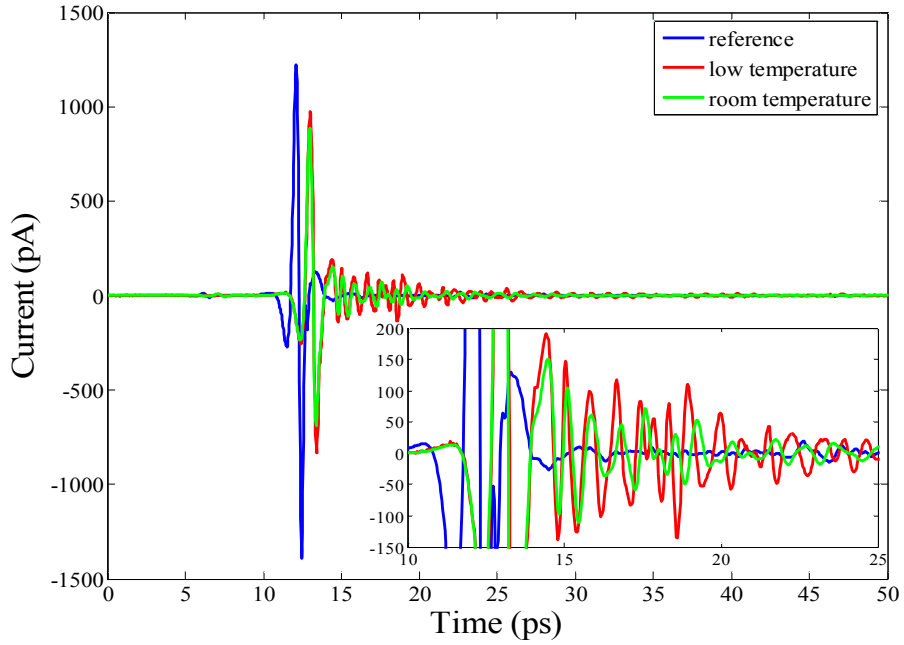


그림3.4.1 (a)  $\alpha$ -하이드로퀴논의 THz시간영역 그래프

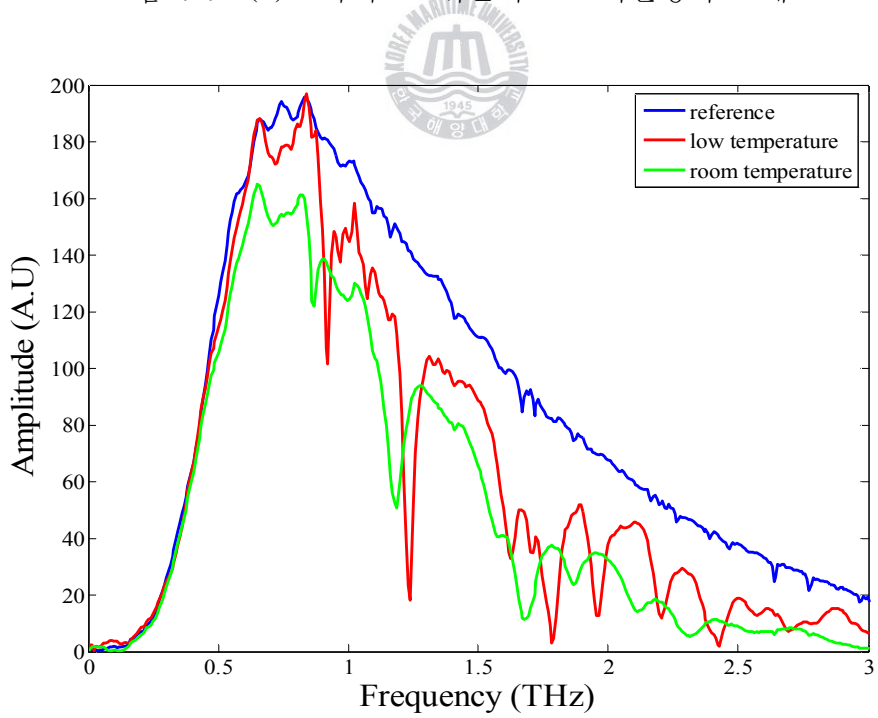


그림3.4.1 (b)  $\alpha$ -하이드로퀴논의 THz주파수 스펙트럼



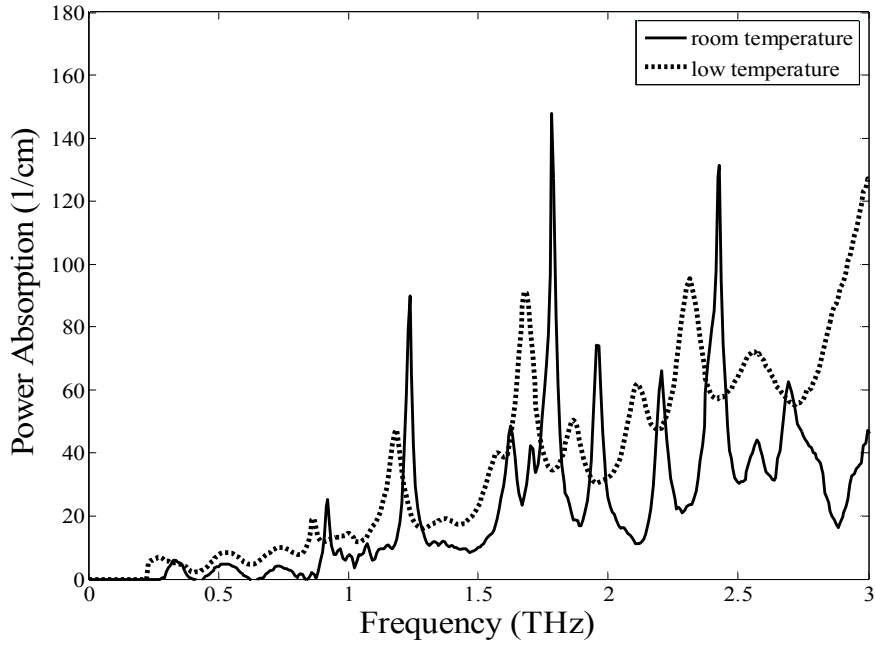


그림3.4.1 (c) $\alpha$ -하이드로퀴논의 흡수율 스펙트럼



|        | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
|--------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $T(K)$ | Resonance frequency (THz) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 298    | 0.87                      | 0.99 | 1.18 | 1.57 |      | 1.68 | 1.87 | 2.11 | 2.32 |      | 2.56 |
| 158    | 0.92                      | 1.07 | 1.24 | 1.63 | 1.70 | 1.78 | 1.96 | 2.20 | 2.43 | 2.57 | 2.69 |

Table1. 실온(298K)과 저온(158K)에서  $\alpha$ -하이드로퀴논의 Resonance Frequency 비교

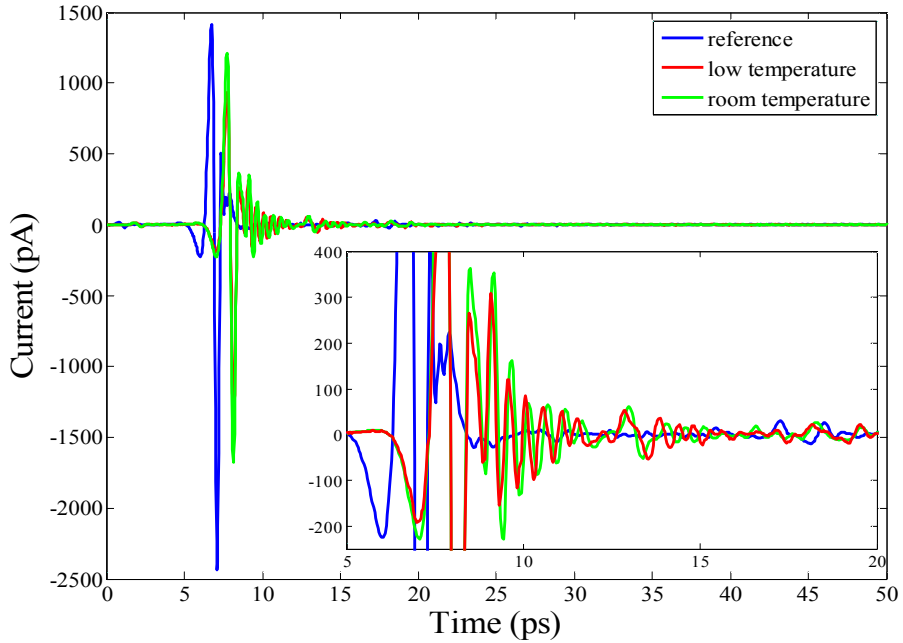


그림3.4.2 (a)메탄 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 THz시간영역 그래프

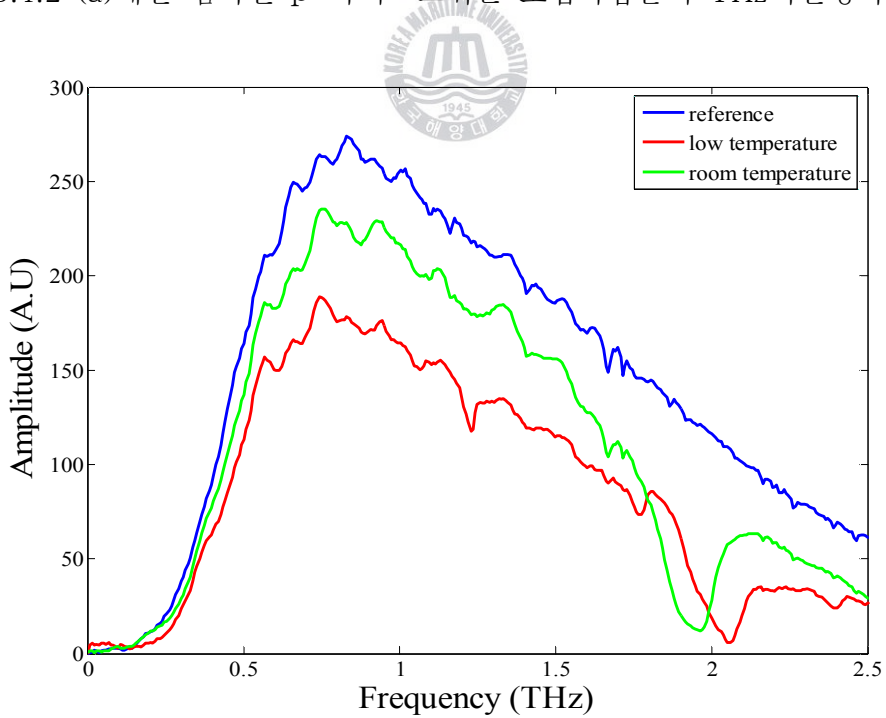


그림3.4.2 (b)메탄 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 THz주파수 스펙트럼

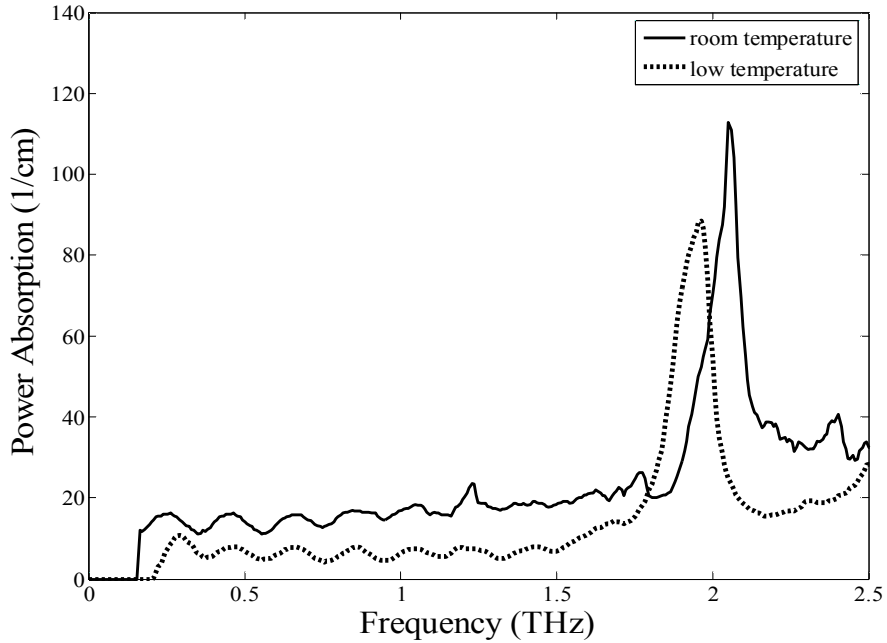


그림3.4.2 (c)메탄 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 흡수율 스펙트럼

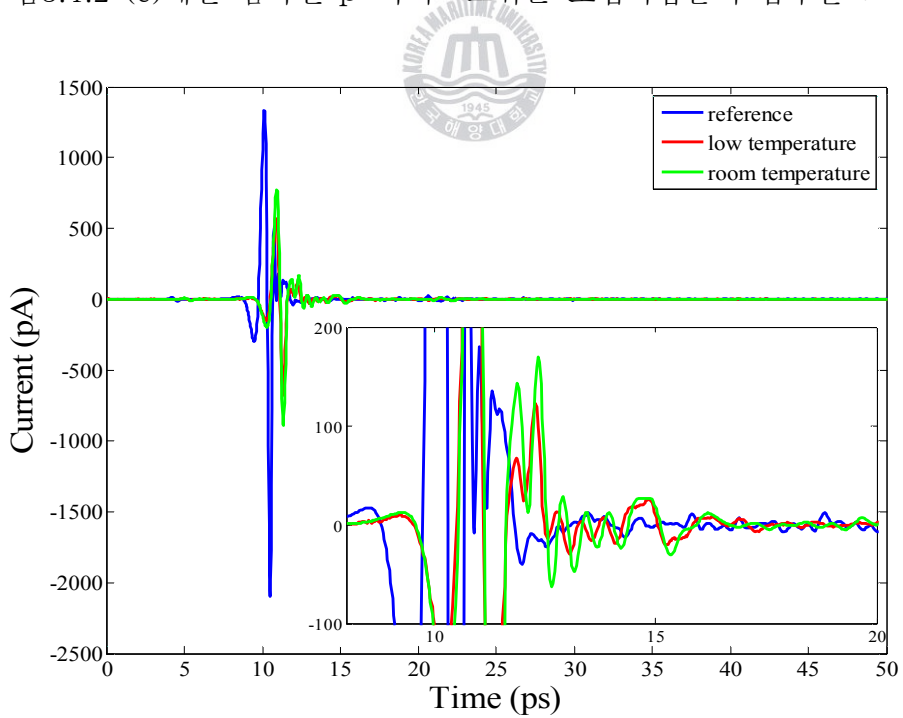


그림3.4.3 (a)메탄을 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논포접화합물의 THz시간영역 그래프

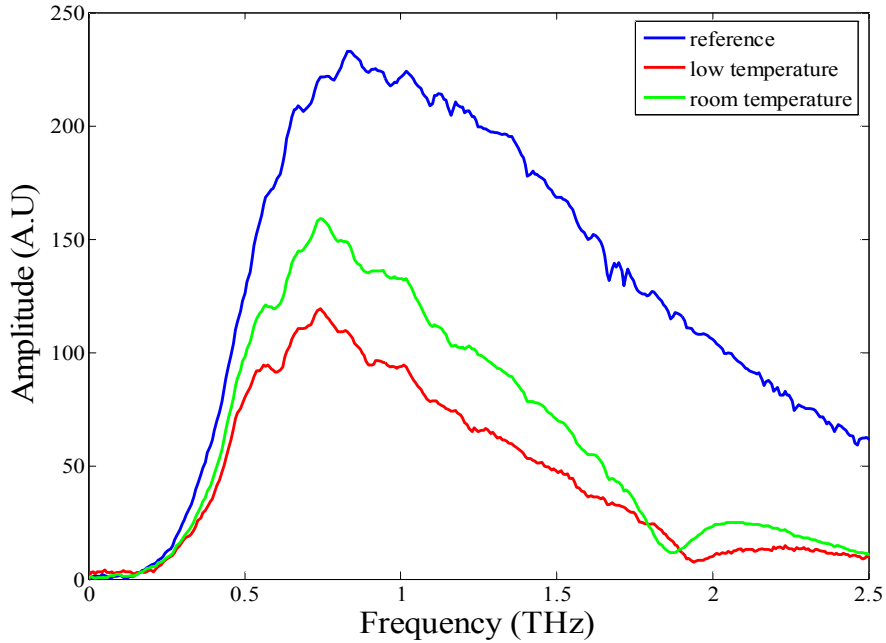


그림3.3.3 (b)메탄을 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논포접화합물의 THz주파수 스펙트럼

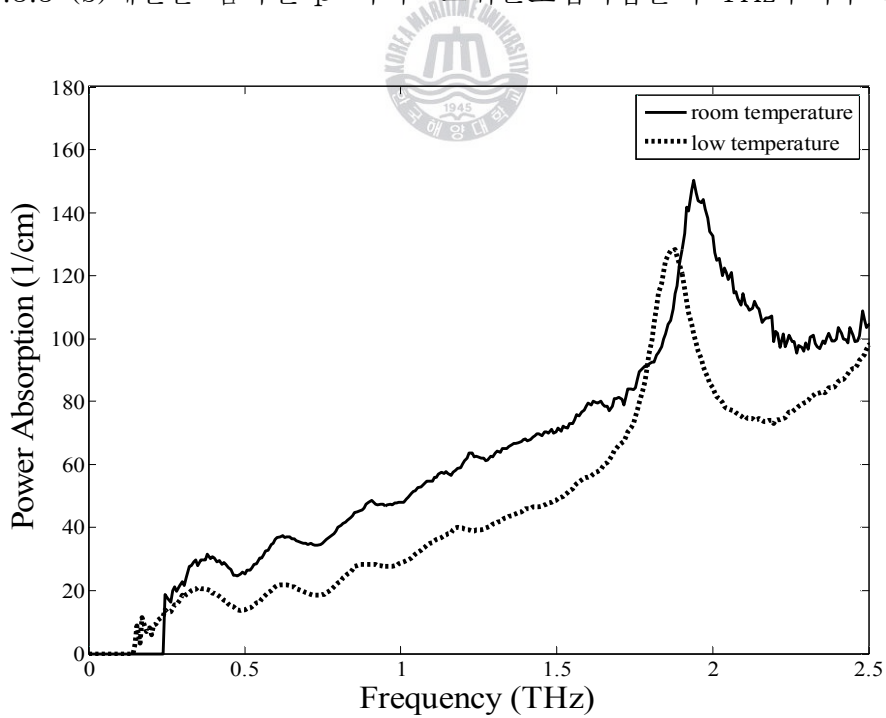


그림3.4.3 (c)메탄을 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 흡수 스펙트럼

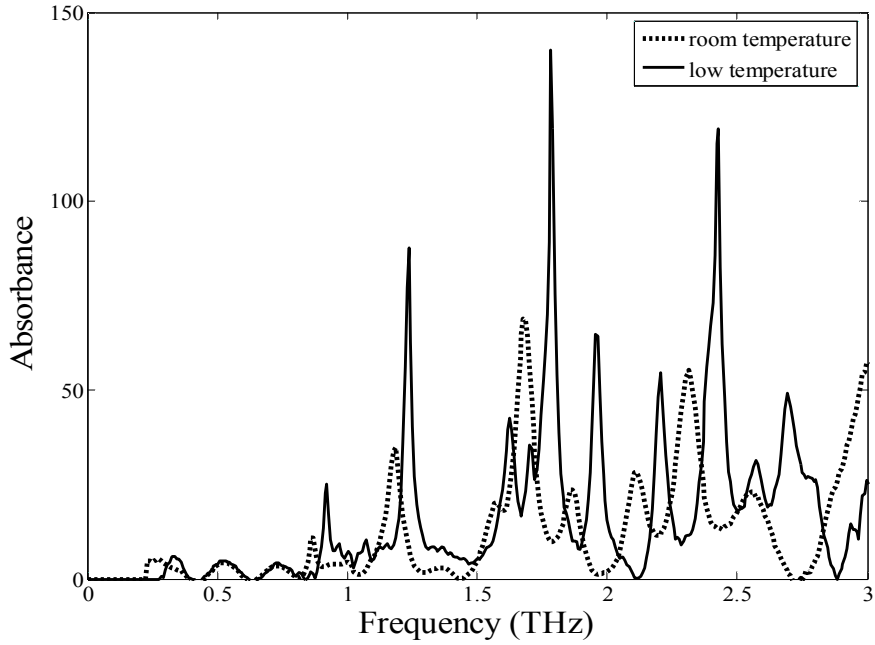


그림3.4.4 (a)  $\alpha$ -하이드로퀴논의 흡수도

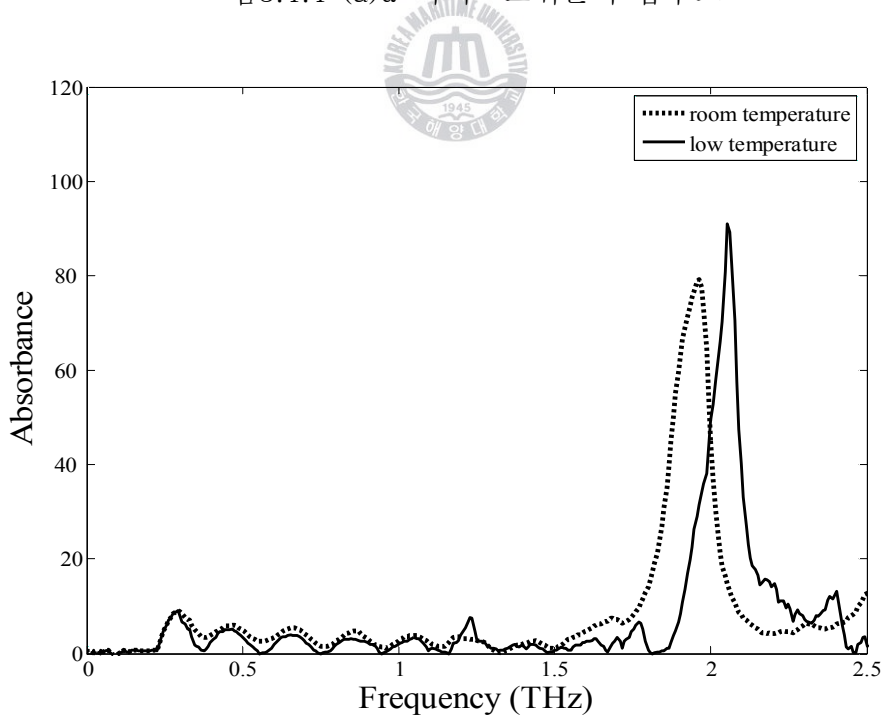


그림3.4.4 (b) 메탄 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 흡수도

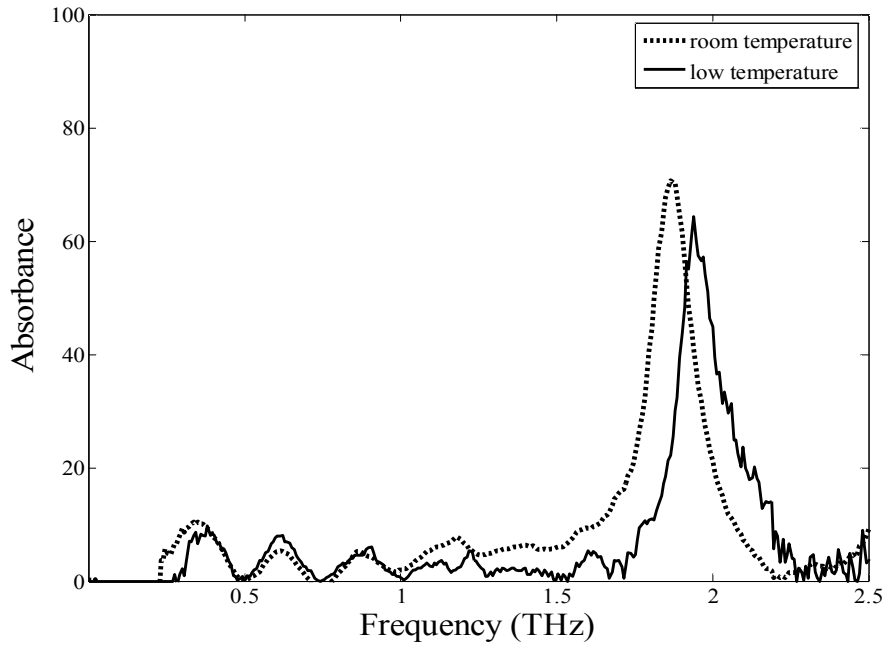
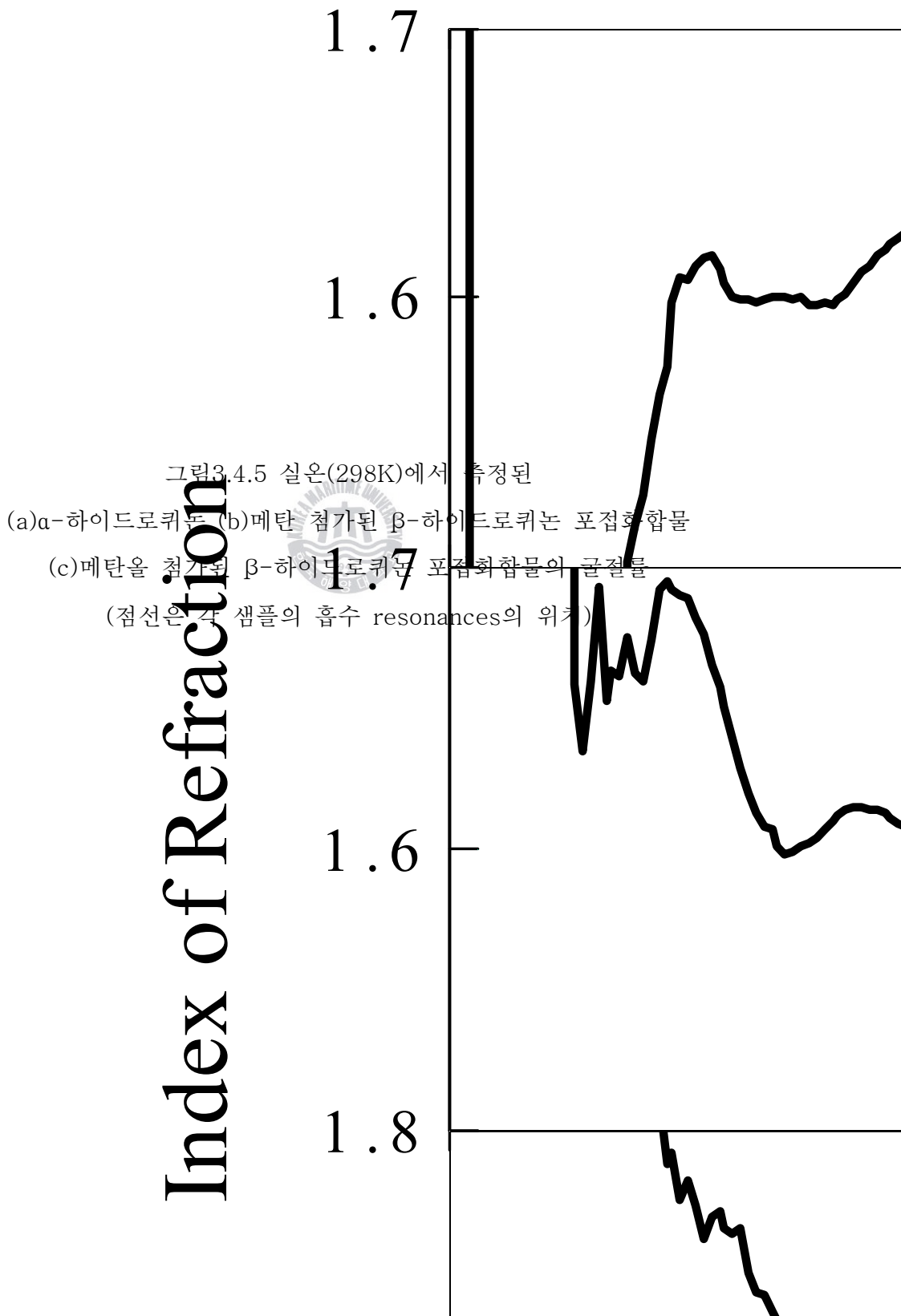


그림 3.4.4 (c) 메탄올 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 흡수도



# Index of Refraction



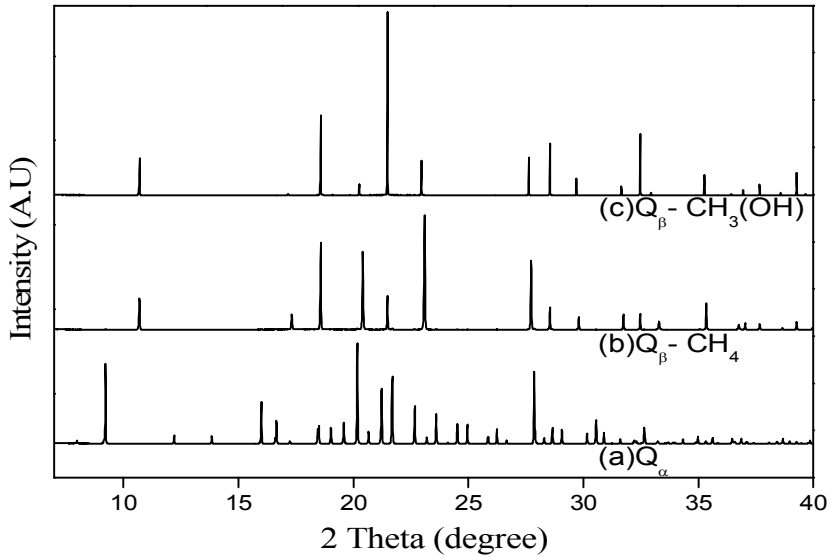


그림3.4.6 α-하이드로퀴논과 메탄 및 메탄올이 첨가된 β-하이드로퀴논 포접화합물의 XRD 측정결과

α-하이드로퀴논과 메탄 및 메탄올이 첨가된 β-하이드로퀴논 포접화합물의 측정과정과는 달리 이산화탄소가 첨가된 β-하이드로퀴논 포접화합물의 측정은 시간경과에 따른 흡수율 스펙트럼의 변화를 확인하기 위하여 46일 동안 실온(298K)에서만 측정을 실시하였다. 그림3.4.7 (a)에 측정을 시작한 날짜부터 46일이 경과한 날짜까지의 실험결과를 흡수도 스펙트럼으로 나타내어 시간경과에 따른 샘플의 vibrational mode 특성을 분석하였다. 그 결과 이산화탄소가 첨가된 β-하이드로퀴논 포접화합물의 분자진동에 의해 발생된 vibrational mode는 다른 β-하이드로퀴논 포접화합물과는 달리 1.8THz와 2.3THz에서 연속적인 2개의 resonance를 나타내었고, 시간이 경과함에 따라 2.3THz의 resonance는 감소하는



반면, 1.8THz의 resonance는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 특성을 그림3.4.7 (b)에 3D Graph로 나타내었다. 비록 연속하는 두 개의 resonance가 시간경과에 따라 Linear하게 증가하거나 감소하지는 않았지만 이 두 resonance의 peak값들을 fitting한 결과, 그림3.4.7 (c)와 (d)에 나타난 것처럼 1.8THz의 흡수peak는 시간이 경과함에 따라 지수 함수적으로 증가하였고, 2.3THz의 흡수peak는 지수 함수적으로 감소하는 경향을 보이다가 두 그래프 모두 일정시간 후에는 포화하는 특징을 나타내었다. 이것은  $\alpha$ -하이드로퀴논에 첨가된 이산화탄소 기체가 시간이 흐름에 따라 공기 중으로 날라 간 상태에서 분자의 구조가  $\alpha$ -form으로 변하지 않고 빈 동공만 남은 구조로 변화된 것으로 추측된다. 모든  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 구조는 오랜 시간이 흐르면 결국  $\alpha$ -하이드로퀴논의 구조로 돌아간다는 실험결과가 이미 보고된바 있다[31]. 하지만 다른  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물과는 달리 이산화탄소가 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 구조의 변화가 훨씬 빨리 변하는데 그에 대한 확실한 분석을 위해서는 여러 가지 분광기술과의 비교를 통한 반복적인 실험이 필요할 것이다.

본 논문의 실험결과에서 보여진 모든 샘플에 대한 흡수율과 굴절률 스펙트럼의 저주파 영역에서 나타난 broad하고 주기적인 resonances는 샘플에 의한 다중반사로부터 나타난 것이다. 저주파 영역에서의 흡수율은 작은 값을 가지기 때문에 multiple reflections가 강하게 나타났지만, 고주파 영역으로 갈수록 흡수율은 점점 커지기 때문에 그것을 무시할 수 있다.

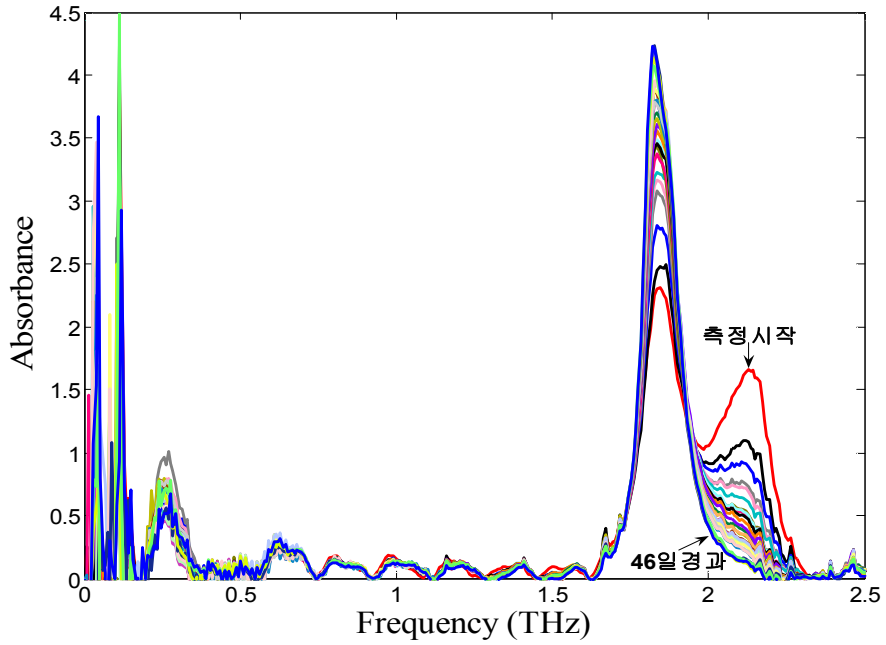


그림3.4.7 (a)실온(298K)에서 측정된 이산화탄소가 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 시간경과에 따른 흡수 스펙트럼 변화

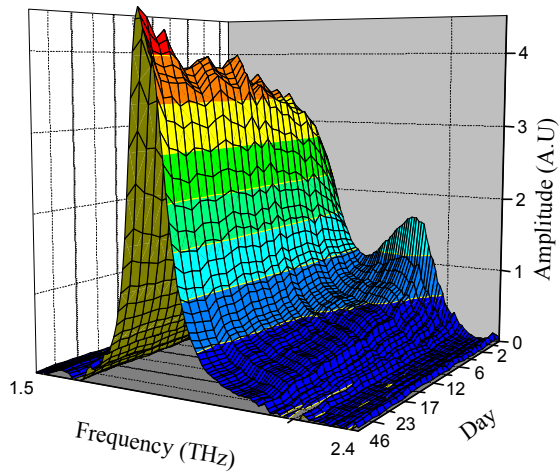


그림3.4.7 (b)3D Graph

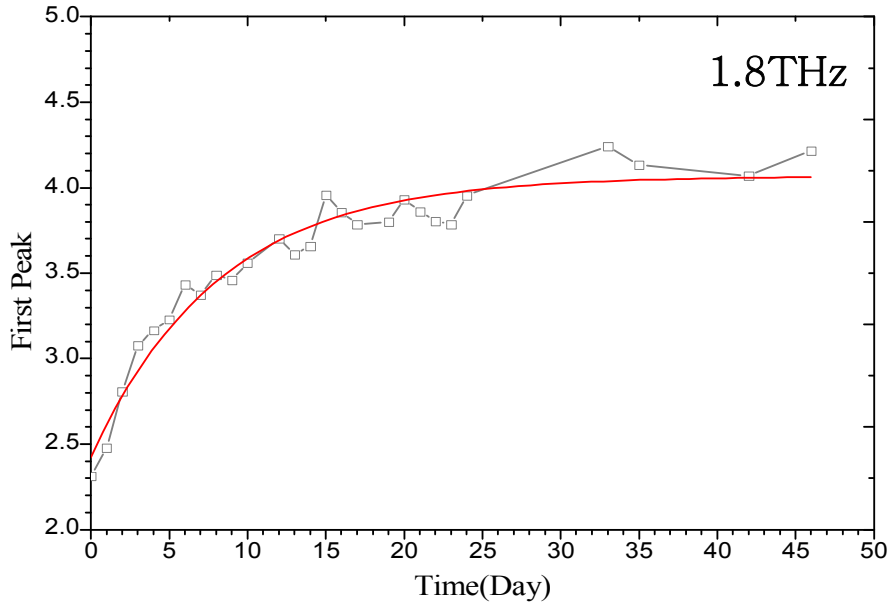


그림3.4.7 (c)첫번째 흡수 peak의 시간경과에 따른 크기변화

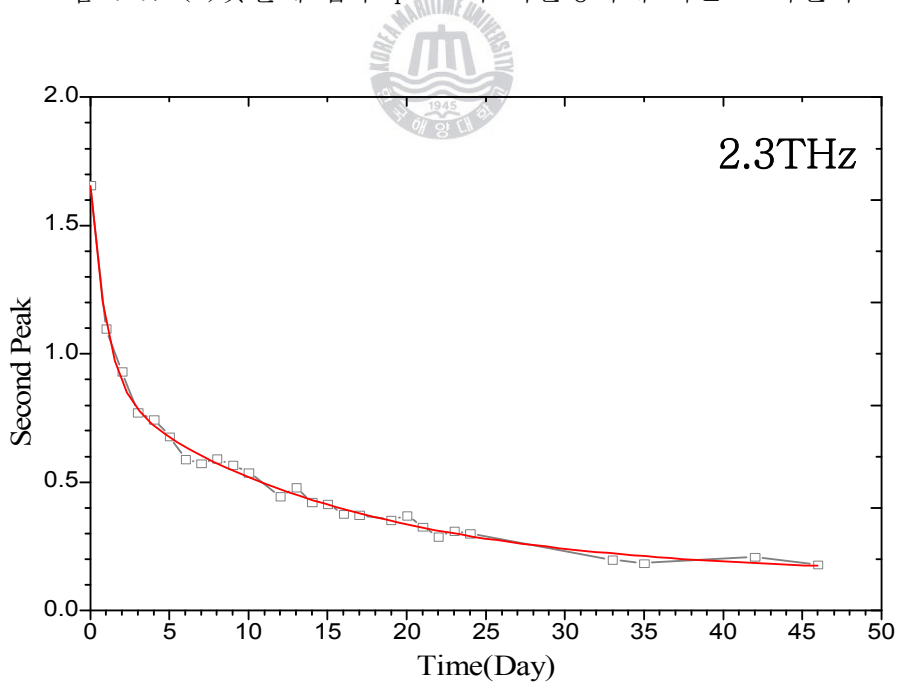


그림3.4.7 (d)두번째 흡수 peak의 시간경과에 따른 크기변화

## 제 5 장 결 론

본 논문에서는 THz-TDS 기술을 사용하여  $\alpha$ -하이드로퀴논과 메탄 및 메탄올, 그리고 이산화탄소가 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 주파수 의존하는 흡수율을 3THz와 2.5THz까지 각각 측정하였다. 그리고 온도변화에 따른 샘플의 특성변화를 관찰하기 위하여 액체질소를 이용하여 각각의 샘플을 실온(298K)과 저온(158K)에서 측정하였다. 그 결과 하이드로퀴논에 포함된 각 분자의 수소결합에 의한 intermolecular 또는 lattice vibrations와 관계된 것으로 생각되는 THz 흡수율 스펙트럼의 독특한 resonances를 통하여  $\alpha$ -하이드로퀴논과  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 특성들을 잘 구분할 수 있었다. 또한 온도가 내려감에 따라 흡수 peak가 더 sharp해지고 높은 주파수 쪽으로 이동하는 경향을 나타내었으며 실온에서는 나타나지 않았던 새로운 peak가 나타났다. 이것은 온도변화가 분자내부의 수소결합에 많은 영향을 끼치는 중요한 요인이 된다는 사실을 설명한다[32-33].

시간영역에서 나타난  $\alpha$ -하이드로퀴논과  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물의 main THz펄스 뒤의 oscillations는 모두 다른 크기와 형태를 나타냈으며, 이로 인해 주파수 스펙트럼과 흡수 스펙트럼 역시 각각 다른 위치에서 다른 형태의 resonances를 나타내었다.

흡수율 스펙트럼에서  $\alpha$ -하이드로퀴논은 실온과 저온에서 각각 9개와 11개의 resonances를 나타낸 반면, 메탄 및 메탄올이 포함된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물은 비슷한 주파수 위치에서 단지 1개의 resonance만을 나타내었다. 이것은 포항 가속기 연구소의 XRD로 측정된 결과와 일치하는 패턴을 보여주었다. 그러나 시간경과에 따른 흡수peak변화를 관

찰하기 위해 46일간 측정된 이산화탄소가 첨가된  $\beta$ -하이드로퀴논 포접 화합물은 다른  $\beta$ -하이드로퀴논 포접화합물과는 다른 결과를 나타내었는데 이에 대한 확실한 분석결과를 입증하기 위해서는 반복적인 기초실험과 비교분석이 필요하다고 생각된다.

우리는 하이드로퀴논에 여러 가지 guest 분자들을 삽입하고 그에 대한 특성을 THz-TDS 기술을 통하여 확인함으로써 하이드로퀴논이 여러 분자들을 저장할 수 있는 포접화합물로서의 능력을 가진 완벽한 host 물질임을 확인할 수 있었다. 그러나 하이드로퀴논을 응용하여 실질적인 실용화 단계를 거치기에는 아직 많은 과제가 남아있다고 본다. 앞으로 하이드로퀴논에 대해 좀 더 다양한 guest분자의 삽입 및 그에 대한 반복적인 기초실험과 특성분석이 이루어져야 할 것이다.

우리는 본 논문을 통하여 THz-TDS가 하이드로퀴논 포접화합물의 특성변화뿐만 아니라 결정체(crystalline)구조의 생화학물질들의 수소결합 상태를 확인할 수 있는 매우 유용한 기술로 잠재력 있는 분광도구임을 확인할 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] T. -I. Jeon and D. Grischkowsky, "Characterization of Optically-Dense, Doped Semiconductors by Reflection THz Time-Domain Spectroscopy", Appl. Phys. Lett. Vol. 72, 3032-3034 (1998).
- [2] G. Gallot, Jiangquan Zhang, R. W. McGowan, T. -I. Jeon and D. Grischkowsky, "Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation," Appl. Phys. Lett. Vol. 74, pp. 3450-3452 (1999).
- [3] T. -I. Jeon and D. Grischkowsky, A. K. Mukherjee and Reghu Menon, "Electrical characterization of conducting polypyrrole by THz time-domain spectroscopy," Appl. Phys. Lett. Vol. 77, pp. 2452-2454 (2000).
- [4] R. H. Jacobsen, D. M. Mittleman, and M. C. Nuss, "Chemical Recognition of Gases and Gas Mixtures with Terahertz Waves," Opt. Lett. Vol. 21, p. 2011 (1996).
- [5] R. A. Cheville and D. Grischkowsky, "Far-infrared Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Flames." Opt. Lett. Vol. 20, p. 1646 (1995).
- [6] C. Ronne, P. O. Astrand and S. R. Keiding, "THz Spectroscopy of Liquid H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O," Phys. Rev. Lett. Vol. 82, p. 2888 (1996).
- [7] B.B. Hu and M. C. Nuss, "Imaging with Terahertz Waves," Opt. Lett. Vol. 20, p. 1716 (1995).
- [8] D. M. Mittleman, J. Cunningham and M. C. Nuss, "Imagning with Terahertz Waves," Appl. Phys. Lett. Vol. 71, p. 161 (1997).
- [9] R. M. Woodward, V. P. Wallace, D. D. Arnone, E. H. Linfield and M.

Pepper, "Terahertz pulsed imaging of skin cancer in the time and frequency domain," *J. Biol. Phys.* vol. 29, pp. 257-261 (2003).

[10] M. R. Leahy-Hoppa et al., "Wideband terahertz spectroscopy of explosives," *Chem. Phys. Lett.* Vol. 434, no. 4-6, pp. 227-230 (2007).

[11] Yuko Ueno and Katsuhiro Ajito, "Analytical Terahertz Spectroscopy," *ANALYTICAL SCIENCES*. Vol. 24 (2008).

[12] B. Yu, F. Zeng, Y. Yang, Q. Xing, A. Chechin, X. Xin, I. Zeylikovich and R. R. Alfano, "Torsional Vibrational Modes of Tryptophan Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy," *Biophysical Journal*. Vol. 86, pp. 1649-1654 (2004).

[13] N. Nagai, R. Kumazawa and R. Fukasawa, " Direct evidence of inter-molecular vibrations by THz spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* 413, 495-500 (2005).

[14] Y. C. Shen, P. C. Upadhyaya, E. H. Linfield, A. G. Davies, "Vibrational spectra of nucleosides studied using terahertz time-domain spectroscopy," *Vibrational Spectroscopy*. 35, 111-114 (2004).

[15] S. Krishnamurthy, M. T. Reiten, S. A. Harmon and R. A. Cheville, "Characterization of thin polymer films using terahertz time-domain interferometry," *Appl. Phys. Lett.* Vol 79, pp. 875-877 (2001).

[16] C. Ludwig, T. Sekinger, J. Kuhl, M. Tani, K. Sakai, M. Hangyo, S. Miyazawa and M. Mukaie, "Electrodynamic c-Axis Properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> - Thin Films in the THz Frequency Regime," *Physica Stat. Solidi B. Basic Research*. Vol. 213, p. 405 (1999).

[17] D. Grischkowsky, " An ultrafast optoelectronic THz beam system:

applications to time-domain spectroscopy," *Optics & Photonics News*, pp. 21-28 (1992).

[18] N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, "Efficient generation of 380 fs pulses of THz radiation by ultrafast laser pulse excitation of a biased metal-semiconductor interface," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 58, pp. 222-224 (1991).

[19] D. Grischkowsky and N. Katzenellenbogen, "Femtosecond pulses of terahertz radiation: physics and applications," *OSA proceeding on picosecond Electronics and Optoelectronics*, Vol. 9, pp. 9-14 (1991).

[20] Ch. Fattinger, D. Grischkowsky, "Terahertz beams," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 54, pp. 490-492 (1988).

[21] Martin van Exter, Ch. Fattinger and D. Grischkowsky, "Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor," *Optics Letters*, Vol. 14, No. 20, pp. 1128-1130 (1989).

[22] 진윤식, 전석기, 김정일, 김근주, 손채화, "테라헤르츠파 발생 및 응용연구," *물리학과 첨단기술*, (2007).

[23] Stephen E. Ralph and D. Grischkowsky, "Trap-enhanced electric fields in semi-insulators : The role of electrical and optical carrier injection," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 59, pp. 1972-1974 (1991).

[24] 진윤식, 김근주, 손채화, 정순신, 김지현, 전석기, "광전도안테나에 의한 광대역테라헤르츠파의 발생특성," *대한전기학회논문지: 전기물성. 응용부분C*, 제54권6호, pp. 286-292 (2005).

[25] M. Born and E. Wolf, "Principle of Optics," Pergamon Press, Oxford (1987).



- [26] M. Walther, P. Plochocka, B. Fischer, H. Helm and P. Uhd Jepsen, "Collective vibrational Modes in Biological Molecules Investigated by Terahertz Time-Domain Spectroscopy," *Biopolymers*. 67, pp. 310-313 (2002).
- [27] J. E. Mock, J. E. Myers, E. A. Trabant, *Ind. Eng. Chem.* 53, p. 1007 (1961)
- [28] D. E. Palin, H. M. Powell, *Nature*. 156, p. 334 (1945).
- [29] J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.* 2, p. 1 (1959).
- [30] J. S. Jang, Y. J. Lee, J. H. Yoon, Y. J. Lee and T. I. Jeon, "Characterization of  $\alpha$ -hydroquinone and  $\beta$ -hydroquinone clathrates by THz time-domain spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* Vol. 468, pp. 37-41 (2009).
- [31] Stephen C. Wallwork, "The Crystal Structure of the  $\alpha$  Form of Quinol," *J.C.S. Perkin II*. pp. 641-646 (1980).
- [32] Y. C. Shen, P. C. Upadhyya and E. H. Linfield, "Temperature-dependent low-frequency vibrational spectra of purine and adenine," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 82, pp. 2350-2352 (2003).
- [33] M. Yamaguchi, F. Miyamaru, K. Yamamoto, M. Tani and M. Hangyo, "Temperature dependence of low-frequency vibrational modes in crystalline amino acids studied by terahertz time-domain spectroscopy," *Lasers and Electro-Optics*, (2003). CLEO '03. Conference on.