장거리 표면 플라즈몬과 금속 — 액체의 계면현상

백 문 구, 이 재 형, 장 준 성
서울대학교 자연과학대학 물리학과

초 록

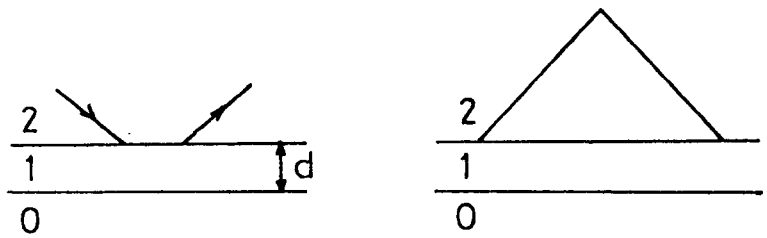
얇은 금속면의 양쪽 표면에 유전율이 같은 물질을 두는 감쇄 전반사 방법에 의하면 수명이 긴 표면 플라즈몬이 생성 될 수 있다. 이런 점을 이용하여 금속 표면과 접한 액체 에서의 라만 산란의 증가를 얻을 수 있다.

1. 서 론

1974년 Fleishmann[1]등은 은전극에 흡착된 피리딘(C_5H_5N)으로부터 라만 신호를 발견하였다. 이 후의 실험들[2]로부터 분자당 라만 산란 단면적이 10^6배까지 증가되어 표면의 단일 분자층에 의한 라만 산란 스펙트럼을 쉽게 관측할 수 있음이 확인되었다. 이에 대한 원인을 전자기학적 효과와 분자적 효과의 두가지로 크게 나눌 수 있다. 전자기적 효과는 분자와 접한 금속면에서의 국소장(local field)의 증가와 유도된 쌍극자(dipole) 에 의한 방사의 증가로 해석되고 분자적 효과는 금속에 흡착된 분자의 상호작용에 의한 것으로 해석된다. 1976년 Chen[3]등은 감쇄 전반사 방법에 의해 표면 플라즈몬 폴라리톤(surface plasmon polariton)을 여기시키면 국소장의 증가로 인해 150배에서 200배의 증강이 가능함을 설명하였다.[4] 특히 Sarid가 재안한 수명이 긴 표면 플라즈몬[5](Long range surface plasmon:LRSP)을 이용한다면 산란에 기여하는 분자의 수를 증가시킬 수 있으므로 더 큰 증가 효과를 얻을 수 있을 것으로 예측된다.

2. 장거리 표면 플라즈몬의 여기

표면 플라즈몬(SP)을 광학적으로 들뜨우는 것은 입사 광자와 SP의 운동량과 에너지를 일치시키는 것을 의미한다. 체적 상태에서는 입사 광자의 파수 벡터($\vec{k}$)가 SP의 파수 벡터 보다 항상 작으므로 프리즘,회절발,표면 거칠기를 통해 파수 벡터를 키움으로써 가능케 할 수 있다. 이 중 프리즘에 의한 ATR방법은 그림 1-(b)의 구조와 같다.



a) 그림 1 b)

그림 1-(a)에서 빛이 매질2에서 입사할 때 반사되는 빛의 프레넬(Fresnel)계수는

$$r_{210} = \frac{r_{21} + r_{10}\exp(2ik_{1z}d_1)}{1 + r_{21}r_{10}\exp(2ik_{1z}d_1)} \qquad (1)$$

과 같다. 여기서 $k_{iz}= (\omega/c)(\epsilon_i - \beta^2)^{1/2}$, $k_x= (\omega/c)\beta$,

$$r_{ij} = \frac{\epsilon_j k_{iz} - \epsilon_i k_{jz}}{\epsilon_j k_{iz} + \epsilon_i k_{jz}} \qquad (2)$$

β 값을 적당히 취하면 분모항을 0 으로 할 수 있는데 이때 매질 내에서 전자기적 공명이 일어나게 된다. $\beta = n_2 \sin\theta$ 이므로 β 값을 조절하기 위해서는 그림 1-(b) 와 같이 프리즘을 사용하여 입사각(θ)을 조절하면 된다. 또한 SP를 들떠우기 위해 매질 0과 매질 1 중에서 하나가 음의 유전상수를 갖아야 하는데 매질 1에 음의 유전상수를 갖는 물질이 있는 경우를 Kretschmann형이라 부른다. 한편 그림 2와 같이 하나의 층이 더 있고 매질 0과 2의 유전상수가 같은 경우를 생각할 수 있다.
이때 반사된 빛의 프레넬 계수는

$$r_{3210} = \frac{r_{32} + r_{210}\exp(2ik_{2z}d_2)}{1 + r_{32}r_{210}\exp(2ik_{2z}d_2)} \qquad (3)$$

가 되고 공명적으로 들떠우게 되는 입사각은 입사 된 수평 성분의 파수 벡터에 대한 복소 평면에서의 pole의 위치에 의해서 결정된다. 금속의 두께가 작으면 두 경계면에서의 SP들이 섞여서 장거리 표면 플라즈몬(LRSP)과 단거 리 표면 플라즈몬(SRSP)의 두 가지가 생기게 된다. LRSP를 들떠우기 위한 중요한 조건이 매질 2의 두께 d_2인데 d_2가 너무 커서 금속면에 도달하는 감쇄파가 작아서도 안 되고 d_2 가 너무 작아서 프리즘으로의 재방사가 많아져서도 안 된다.

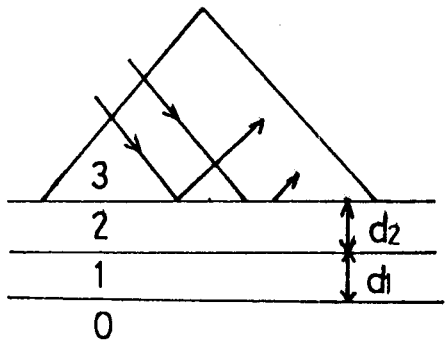


그림 2 Sarid 형 구조

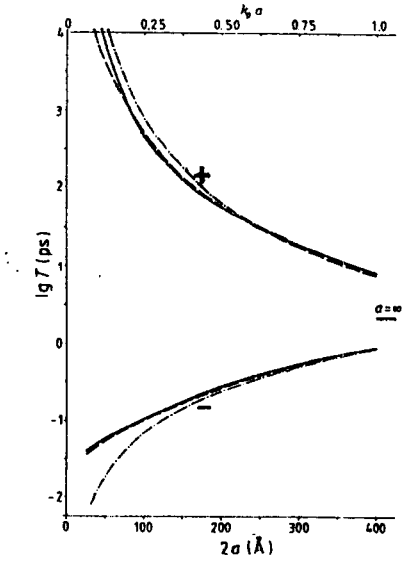


그림 3 은의 두께에 대한 SP의 수명 $T_\pm$
$d_1 = 2a$
antisymmetric (+) mode
symmetric (−) mode

여기서

$$T_{\pm} = \gamma_{\pm}^{-1}(\omega, a)$$

$$\gamma_{\pm}(\omega, a) \simeq \gamma\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 F_{\pm}(k_p a) \qquad F_{\pm}(x) = \tanh^{\pm 2} x\left(1 \mp \frac{2x}{\sinh 2x}\right). \qquad (4)$$

또한 그림 3[6]은 은의 두께에 대한 SP의 수명을 나타내는데,적정값인 200Å 정도에서 그 크기를 보면 Kretschmann형보다 10배 이상 큰 값을 보임을 알 수 있다. 이러한 결과로써 비선형 현상의 관측이 용이하게 된다.[7]

3. SERS 에서의 전자기학적 효과

Surface Enhanced Ramn Scattering(SERS)에서 라만 산란 단면적의 큰 증가를 설명하기 위한 여러 모델들이 제시되어왔다. 그러나 여러 증강 효과들을 동시에 고려한 완전한 이론은 아직 없는 상태이다. 서론에서 언급한 내용들은 일반적으로 받아들여지는 것들로 여기에 거칠기의 역할의 중요성을 덧붙일 수 있다. SERS는 금속과 흡착 분자에 따라 큰 차이를 보인다. 큰 증강 효과를 주기 위해서는 공명성 라만 산란 과정을 주는 흡착 분자와 Ag,Au,Cu 등의 귀금속을 조합하여야 한다. 증강 효과를 보기 위해서는 라만 산란 단면적을 측정해야 한다. 산란 단면적 S는 분자당 산란 단면적 s와 산란에 기여 하는 분자의 수 N에 대해 S=sN 의 꼴로 쓸 수 있다. 분자당 산란 단면적은 산란 된 빛의 세기 I에 비례하고 $I \propto \mu^2$ 이다. 유도된 쌍극자가$\vec{\mu}$일때 유효 편극율$\vec{\alpha}$는

$$\vec{\alpha} \doteq \sum_j \left| \frac{\vec{M}_{fj}\vec{M}_{ji}}{E_j - E_i - \hbar\omega^{in} - i\delta_j} + \frac{\vec{M}_{fj}\vec{M}_{ji}}{E_j - E_f + \hbar\omega^{in} - i\delta_j} \right|, \quad \vec{\mu} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}^{in} \qquad (5) \text{ 이 된다.[8]}$$

$\vec{M}_{ab} = \int \psi_b^* \vec{\mu} \psi_a d^3r$이므로 분자의 진동에 의한 정보는 $\vec{M}_{ab}$에 있고 에너지 상태는 복합된 계에서의 상호작용을 고려한 것이다. 여기서 증강 요인을 얻기 위해서는 공명이 필요함을 알 수 있고 이것은 전기적 공명,광학적 공명으로 나눌 수 있다. 전기적 공명은 전자의 에너지 상태가 공명 조건 을 만족할 때 가능한데 이것은 여기상태의 수명에 관계된 $i\delta$항에 의해 제한을 받는다. 광학적 공명에서는 우리가 사용한 ATR구조에서 같이 국소장(local field) 을 크게하여$\vec{\mu}$를 크게하는 것이다. LRSP를 이용할 경우 경계면에 수직방향인 장이 1 에서 20파장 정도이므로 분자에서의 상호 작용을 아주 크게 할 수 있게하며 진행 거리가 길기 때문에 산란 과정에 기여 하는 분자의 수를 늘일 수 있기때문에 N값이 크게 되어 더 큰 라만 신호를 얻을 수 있는 결과가 예상된다. LRSP의 여기에 의한 라만 신호와,같은 조건에서 Kretschmann 형 ATR에서의 라만 산란신호의 크기를 비교,논의한다.

참 고 문 헌

[1] M.Fleishmann, P.J.Hendra,and A.J.McQuillan, Chem.Phys.Lett.26,163(1974)
[2] D.L.Jeanmaire,and Van Duyne,J.Electrical.Chem.84,1(1977)
[3] M.G.Albrecht,andA.Creighton, J.Am.Chem.Soc.99,5215(1977)
[4] M.Cardona.ed.,Light Scatterng In Solids(Spring-Verag,Berlin,1984)
[5] R.T.Deck,D.Sarid,G.A.Olson,and J.M.Elson,Appl.Opt.22,3397(1983)
[6] Z.Lenac,and M.S.Tomas,J.Phys.C.16,4273(1983)
[7] G.I.Stegman,and J.J.Burke,Appl.Phys.Lett.41,906(1982)
[8] B.A.Garetz,and J.R.Lombardi.ed.,Advances in Laser Spectroscopy(John Wiley & Sons, chichester,1983)