

금속 나노 입자의 광학적 성질 이해를 위한 유전율 함수의 가상 모델

류 설[†]

Model Dielectric Functions for Understanding Optical Properties of Metal Nanoparticles

Seol Ryu

Abstract

금속 나노 입자의 표면편재 플라즈몬 공명 주파수에 영향을 미치는 금속의 유전율은 조사된 빛의 파장 값에 의존하는 함수로 표현된다. 본 연구에서는 유전율의 실수부와 허수부 값을 체계적으로 변화시킬 수 있는 가상의 금속 나노 막대를 대상으로, 이산 쌍극자 근사(Discrete dipole approximation)를 사용하여, 광학적 성질을 계산하였다. 계산 결과, 유전율 함수의 실수부가 선형적으로 감소하는 경우에는 금속의 크기가 커짐에 따라 최대 소광이 나타나는 피크가 긴 파장영역으로 이동했고, 반대로 실수부가 선형적으로 증가하는 경우에는 최대 소광이 나타나는 피크가 짧은 파장영역으로 이동함을 알 수 있었다. 허수부 값을 증가시켰을 경우에는, 실수부에 관계없이 그 값이 증가함에 따라 피크의 세기가 감소하는 경향을 보였다.

Key words : Surface, Plasmon, dielectric function

1. 서 론

빛과 금속 나노 입자들의 상호작용은 금속 표면에 표면편재플라즈몬(Localized surface plasmon resonance, LSPR)을 형성하며, 이것은 소광, 흡수, 산란과 같은 다양한 광학적 성질에 영향을 줌이 알려져 있다.^[1] 표면편재플라즈몬은 외부 전기장에 의해 자유 전자 구름이 집단적으로 진동하는 현상을 말한다. 따라서, 특정 금속을 선택하고 나노 입자의 크기를 조절하는 것은 나노 입자의 광학적 성질을 변화시키기 위한 매우 실질적인 방법이다. 예를 들면, 스테인드 글라스 창이 빛나는 붉은색과 노란색은 각각 금과 은의 콜로이드 나노 입자에서 생겨난 것이다. 1908년 G. Mie는 입자의 크기를 가진 구형 나노 입자에 대한 Maxwell 방정식의 정확한 해를 제공하였다.^[2] 또한, 최근에는 나노 입자의 크기 조절과 함께 모양을 조절하는 것도 광학적 성질을 상당히 변화시키는 것으로 알려졌다. 즉, 삼

각형, 정육면체, 십면체, 이십면체, 회전 타면체, 판, 막대 모양 등 구형이 아닌 나노 입자를 만드는데 성공하였다. 이러한 다양한 나노 입자들은 분광 기술과 결합하여 화학 및 생물 센서로 이용되고 있다.^[3] 또, SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy)^[4] 과 SHG(Second harmonic generation)^[5] 등 다양한 비선형 산란 분광학에서는 나노 입자의 근접 전기장을 증가시켜서 빛 산란 신호를 크게 하는 현상을 이용하고 있다.

비구형인 복잡한 나노 구조의 광학적 성질은 DDA (Discrete dipole approximation),^[6] BEM(Boundary element method),^[7] FDTD(Finite difference time domain)^[8] 와 같은 다양한 방법을 통해 고찰할 수 있다. 본 연구에서 DDA를 이용하여, 유전율의 가상적인 모델에 따른 광학적 특성에 대해 설명하고자 한다. 이 모델에 대한 계산 결과를 분석하게 된다면, 금, 은, 구리 등 다양한 금속들의 광학적 성질을 이해하는데 상당한 도움이 될 것으로 예상된다.

DDA를 선택한 이유는 이 방법이 상대적으로 간단한 수학적 과정을 다루고, 나노 구조를 모델링 하기 쉬워서 광학적 성질을 분석하는데 가장 용이한 접근법이기 때문이다.

조선대학교 자연과학대학 화학과(Department of Chemistry, Chosun university, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju, Korea)

[†]Corresponding author: sryu@chosun.ac.kr

(Received : June 1, 2009, Accepted : June 22, 2009)

이어서 Mie 이론과 DDA 방법에 대해 간략하게 언급하고, 유전율의 가상적인 모델을 사용한 계산결과를 설명하고자 한다.

2. 계산 전자기학

미 이론²은 구형 입자에 대한 맥스웰(Maxwell) 방정식의 정확한 해를 제공하는데 이에 대한 자세한 내용은 참고문헌 [2]로 미루겠다. 미 이론에 따르면 외부 빛 파장이 λ 로 주어지면 반지름 r 을 가진 구형 입자의 소광 단면적($C_{\text{ext}}(r, \lambda)$, extinction cross section) 과 산란 단면적($C_{\text{sca}}(r, \lambda)$, scattering cross section), 흡수 단면적($C_{\text{abs}}(r, \lambda)$, absorption cross section) 은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} C_{\text{ext}}(r, \lambda) &= 2\pi \left(\frac{r}{\alpha}\right)^2 \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \text{Re}(a_j + b_j) \\ C_{\text{sca}}(r, \lambda) &= 2\pi \left(\frac{r}{\alpha}\right)^2 \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) (|a_j|^2 + |b_j|^2) \\ C_{\text{abs}} &= C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}} \end{aligned} \quad (1)$$

식(1)에서 $\alpha = 2\pi r/\lambda$ 이고, $\text{Re}(x)$ 는 복소수 x 의 실수 부분을 의미한다. 그리고 a_j 와 b_j 는 각각 산란되는 전기파와 자기파의 진폭을 나타내며 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} a_j &= \frac{\alpha \psi_j'(\beta) \psi_j(\alpha) - \beta \psi_j'(\alpha) \psi_j(\beta)}{\alpha \psi_j'(\beta) \zeta_j(\alpha) - \beta \zeta_j'(\alpha) \psi_j(\beta)} \\ b_j &= \frac{\beta \psi_j'(\beta) \psi_j(\alpha) - \alpha \psi_j'(\alpha) \psi_j(\beta)}{\alpha \psi_j'(\beta) \zeta_j(\alpha) - \alpha \zeta_j'(\alpha) \psi_j(\beta)} \end{aligned} \quad (2)$$

여기에서 $\beta = m\alpha$ 이고 m 은 금 나노 입자의 굴절률(n_m) 과 용매의 굴절률(n_0)의 비율($m = n_m/n_0$, n_m 은 복소수)이다. ψ_j' 와 ζ_j' 는 ψ_j 와 ζ_j 의 일차 미분값을 의미하고 함수 ψ_j 와 ζ_j 는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \psi_j(x) &= \left(\frac{x\pi}{2}\right)^{1/2} J_{j+1/2}(x) \\ \zeta_j(x) &= \left(\frac{x\pi}{2}\right)^{1/2} H_{j+1/2}^{(1)}(x) \end{aligned} \quad (3)$$

식 (3)에서 J_j 는 베셀(Bessel)함수이며 $H_j^{(1)}$ 는 1차 행켈(Hankel) 함수이다.

이산 쌍극자 근사(discrete dipole approximation, DDA)에 대한 자세한 내용은 참고문헌 [9]와 [10]으로 미루고 여기서는 대략적으로만 설명하고자 한다.

다양한 계산전자기학 방법들^[7,8,11,12] 중 DDA방법은 입자의 크기와 모양을 가진 나노 입자의 광학 성질 연

구에 적합하고, 또한 앞으로 만들어질 많은 다양한 모양의 입자들에 대해서 적용이 편리하다. DDA는 금속 입자를 정육각형 격자의 공간에 N 개의 분극성을 갖는 점들로 표현하고, 여기에 외부 전자기장에 의한 유도 쌍극자들이 만들어 지는 것을 가정한다.

\vec{r}_j 에 위치한 j 번째 쌍극자는 이 위치에서의 전기장이 \vec{E}_j 이라면 다음과 같은 분극(\vec{P}_j , polarization)를 가진다.

$$\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_j \quad (4)$$

α_j 는 분극성(polarizability)이며 Draine 과 Flatau는 주어진 진동수 ω 에서의 나노 입자의 유전율 함수 $\epsilon(\omega)$ 와 α_j 사이의 관계를 유도하였다.^[10]

한편 \vec{E}_j 는 외부에서 걸어준 자기장 $\vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t)$ 과 j 번째 쌍극자를 제외한 나머지 $N-1$ 개의 쌍극자에 의한 유도 전기장의 합으로서 식 (2)와 같이 주어진다.

$$\vec{E}_j = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t) - \sum_{k \neq j} \vec{A}_{jk} \vec{P}_k \quad (5)$$

식 (2)에서 \vec{A}_{jk} 는 다음과 같이 주어지는 3×3 매트릭스이다.

$$\vec{A}_{jk} = \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}} \left[k^2 (\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - 1) + \frac{i\vec{k} r_{jk}}{r_{jk}^2} (3\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - 1) \right] \quad (6)$$

위 식에서 $k = \omega/c$, $r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$, 그리고 $\hat{r}_{jk} = (\vec{r}_j - \vec{r}_k)/r_{jk}$ 이다. 만일 $\vec{A}_{jj} = 1/\alpha_j$ 라고 정의하면 \vec{P}_j 에 관한 다음과 같은 선형방정식을 얻는다.

$$\sum_{k=1}^N \vec{A}_{jk} \vec{P}_k = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t) \quad (7)$$

위의 식을 \vec{P}_j 에 관해서 풀면 소광 단면적(C_{ext} , extinction cross section), 산란단면적(C_{sca} , scattering cross section)과 흡수단면적(C_{abs} , absorption cross section)은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} C_{\text{ext}} &= \frac{4\pi k}{|\vec{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\vec{E}_0^* \cdot \vec{P}_j) \\ C_{\text{abs}} &= \frac{4\pi k}{|\vec{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\vec{P}_j \cdot (\alpha_j)^{-1} \cdot \vec{P}_j^*) - \frac{2}{3} k^3 \vec{P}_j \cdot \vec{P}_j^* \\ C_{\text{sca}} &= C_{\text{ext}} - C_{\text{abs}} \end{aligned} \quad (8)$$

DDA계산을 하기 위해서는 금속입자의 유전율 함수와 금속입자 모양에 대한 정보를 넣어주게 된다. 그리고, 계산된 스펙트럼은 소광 단면적을 단면적 (πr^2)으

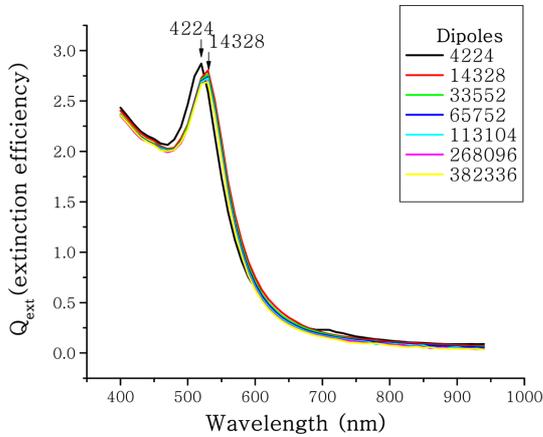


그림 1. 쌍극자 수에 따른 소광 효율의 변화 (쌍극자 수가 14328개 이상이면, 더 이상의 큰 변화는 없음.)

로 나눈 소광 효율(Q_{ext} , extinction efficiency)값을 나타내었다.

먼저 금속입자가 몇 개의 쌍극자로 되어있는지를 결정해야 하는데 이는, 쌍극자의 수를 변화시키면서 소광 효율을 계산했을 때, 거의 변화 없이 한 선에 집중되는 그래프가 나타나게 될 때의 수를 최적으로 해서 결정하였다. 그림 1은, DDA계산에 필요한 유전율 함수는 물의 경우 Hale과 Query가 보고한 값^[13]과 금의 경우 Johnson과 Christy가 보고한 값을 사용하여,^[14] 빛의 파장을 400 nm에서 900 nm까지 변화시키면서, 물속에 잠긴 반지름(r)이 40 nm인 구형의 나노입자의 소광 단면적이다. 따라서, DDA 계산에는 약 14000개의 쌍극자가 포함되었을 때, 수렴된 모양을 얻을 수 있었고, 이것은 가장 가까운 이웃 점들 사이 거리가 2 nm 정도이면 충분함을 의미한다.

3. 계산 결과

미(Mie) 이론을 사용한 계산결과와 비교해보면, DDA계산의 정확성을 확인할 수 있는데, 그림 2에서 보는 바와 같이 물속에 잠긴 반지름이 40 nm인 금 입자의 경우에 대해서 두 계산 결과가 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

금속 나노 막대 입자의 축과 입사하는 빛의 편광 (polarized light)이 평행일 때의 공명을 종파 공명(longitudinal resonance)이라 하고 긴 파장 영역 쪽에서 나타난다. 그리고 나노 입자의 축과 입사하는 빛의 편광이 수직인 경우는 횡파 공명(transverse resonance)이 일어나며, 좀 더 짧은 파장 영역에서 소광 스펙트럼을

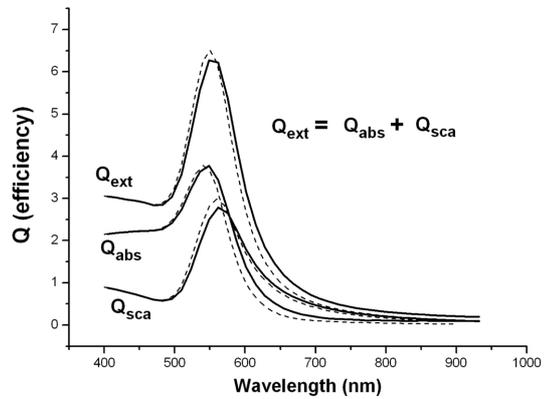


그림 2. DDA 계산(실선) 결과와 Mie 이론(점선) 계산결과 비교

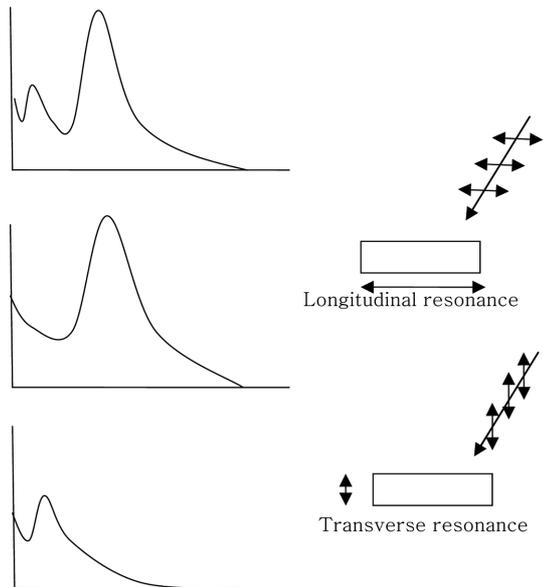


그림 3. 금속 나노 입자의 축과 입사하는 빛의 편광에 따른 소광 스펙트럼

나타낸다. 그림 3은 종파 공명과 횡파 공명의 모습을 도식적으로 보여주고 있다.

표면편재 플라즈몬 공명 주파수에 영향을 미치는 금속의 유전율 함수는 축전기의 두 전극 사이에 유전체를 넣었을 경우와 넣지 않았을 경우에 전기용량의 비율로서 유전체의 성질을 나타내는 기본상수이다. 금속의 유전율 함수는 실수부와 허수부로 이루어져 있는데, 이제부터는 각각이 어떤 영향을 미치는지 가상 모델을 사용하여 알아보려고 한다. 금 나노 입자와 비슷한 유전율 함수를 가지고 있는 반지름이 40 nm인 구가 물

속에 들어있다고 가정하고 Mie이론을 계산 하였다.

먼저 가상 모델의 유전율 함수의 허수부는 3으로 고정시키고, 실수부가 400 nm에서 1200 nm 까지 선형적으로 감소하는 경우에 대해서 계산하였다. 그 결과 그림 4(위)에서 보는 바와 같이 금속입자의 크기(반지름)가 커짐에 따라, 최대 소광 효율이 나타나는 피크 위치가 긴 파장 영역 쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 이 경우 크기가 작을 때는 하나의 쌍극자 피크(dipolar peak)가 나타나고, 크기가 커짐에 따라 둘 혹은 더 많은 사중극자 등의 더 높은 차수 피크가 나타남을 확인할 수 있었다.

또한 허수부 값에 따른 소광 효율의 변화를 알아보기 위해서 허수부 값을 1, 3, 6으로 각각 변화시켜서 계산해보았다. 그 결과 그림 5에서 보는 바와 같이 허수부가 증가함에 따라 흡광 효율(absorption efficiency)은 증가하고 최대 소광 세기(피크의 높이)는 감소하며

더 폭넓은 피크가 나타남을 알 수 있었다.

다음으로는 가상모델의 유전율 함수 실수부가

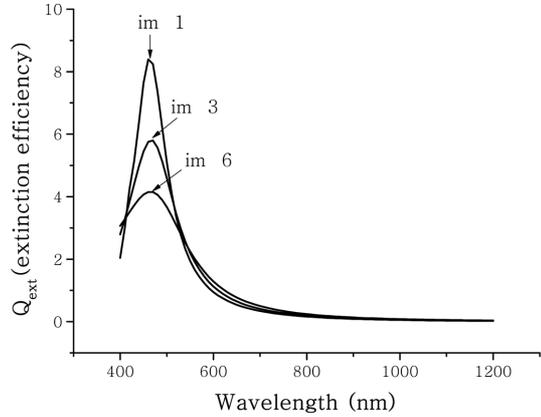


그림 5. 유전율 함수의 실수부 값이 감소하는 경우 허수부 값에 따른 소광 효율의 변화

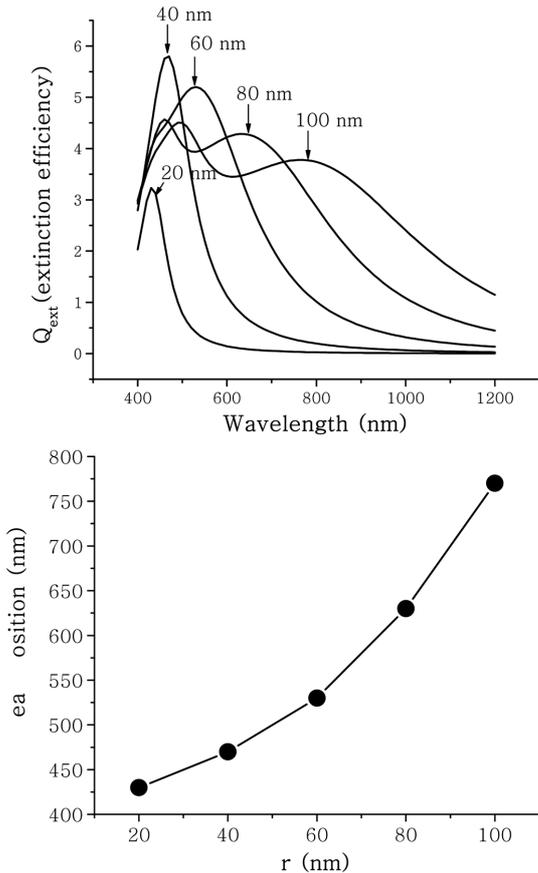


그림 4. 유전율 함수의 허수부는 3으로 고정시키고, 실수부가 400 nm에서 1200 nm 까지 선형적으로 감소하는 경우 금속입자의 크기에 따른 피크 위치 변화

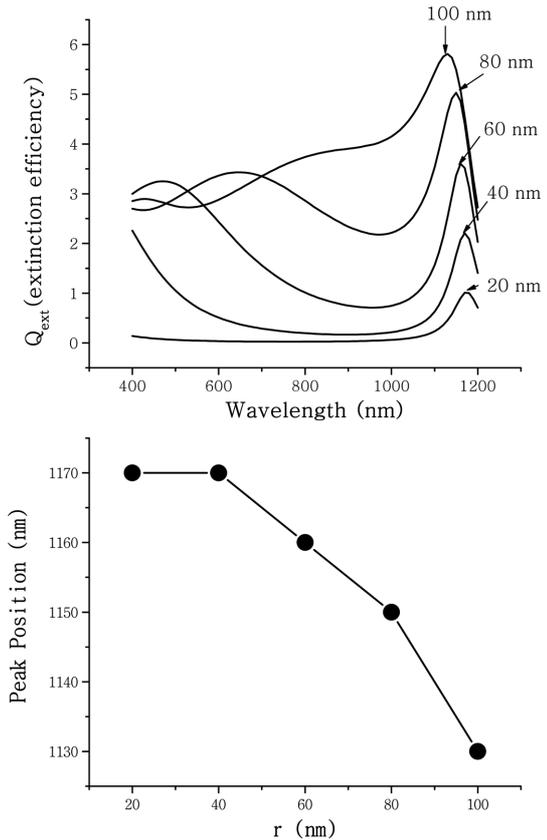


그림 6. 유전율 함수의 허수부는 3으로 고정시키고, 실수부가 400 nm에서 1200 nm 까지 선형적으로 증가하는 경우 금속입자의 크기에 따른 피크 위치 변화

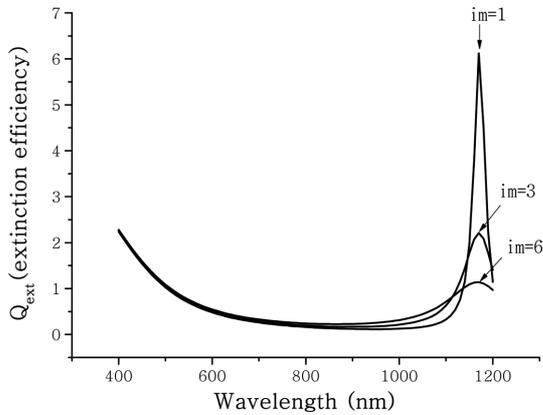


그림 7. 유전율 함수의 실수부 값이 증가하는 경우 허수부 값에 따른 소광 효율의 변화

표 1. 금속 입자의 크기가 증가할 때, 유전율 함수 실수부 값에 따른 최대 소광 피크의 위치 변화

금속 입자의 크기가 증가하는 경우	
유전율 함수의 실수부 (ϵ_r)	최대 소광 피크 위치
감소함수	긴 파장 영역 쪽으로 이동
증가함수	짧은 파장 영역 쪽으로 이동

400 nm 에서 1200 nm 까지 선형적으로 증가하는 경우에 대해서도 계산해보았다. 이 경우에도 가상 모델의 유전율함수 허수부는 3으로 고정시켰다. 그 결과 실수부가 선형적으로 감소 했을 때와는 반대로 금속입자의 크기가 커짐에 따라 최대 소광 효율이 나타나는 피크의 위치가 짧은 파장 영역 쪽으로 이동함을 알 수 있었다. (그림 6(위))

그러나 그림 7에서 보는 바와 같이 허수부 값의 변화에 따른 소광 효율의 변화는 동일하게 나타났는데, 허수부가 증가함에 따라 흡광 효율은 증가하고 최대 소광 세기는 감소하며 더 완만한 피크가 나타남을 확인하였다.

금속 입자의 크기가 커짐에 따라 유전율 함수의 실수부가 감소하는 경우에는 최대 소광이 나타나는 피크가 긴 파장 영역 쪽으로 이동하고, 유전율 함수의 실수부가 증가할 때는 반대로 짧은 파장 영역 쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 실제적인 시스템에서는 금속의 유전율 함수 실수부가 감소하는 경향을 띠는 경우가 많으므로 금속 입자의 크기가 증가함에 따라 최대 소광이 나타나는 피크가 긴 파장 영역 쪽으로 이동할 것이라는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

표면편재 플라즈몬 공명 주파수에 영향을 미치는 금속의 유전율 함수는 에너지를 많이 모을 수 있는 정도를 나타내는 실수부와 에너지를 얼마나 분산, 소실시킬 수 있는지에 대한 척도를 나타내는 허수부로 이루어져 있다. 유전율 함수의 가상 모델을 세워, 금속의 광학적 성질에 이들이 어떠한 영향을 미치는지, 이산 쌍극자 근사법을 이용하여 가늠해 보았다. 계산 결과는 유전율 함수의 실수부가 선형적으로 감소하는 경우에는 금속의 크기가 커짐에 따라 최대 소광이 나타나는 피크가 긴 파장영역으로 이동하고, 반대로 실수부가 선형적으로 증가하는 경우에는 최대 소광이 나타나는 피크가 짧은 파장영역으로 이동함을 알 수 있었다. 이로써 금속의 크기에 따라 최대 소광이 나타나는 파장영역의 이동은 금속의 유전율 함수의 실수부에 의존하는 값임을 확인 할 수 있었다. 허수부 값에 따른 변화를 알아보기 위해서 허수부 값을 증가시키면서 계산해 보았을 때에는, 실수부에 관계없이 허수부 값이 증가함에 따라 피크의 세기가 감소, 즉 공명 효과를 떨어뜨리는 효과를 나타내었다. 결론적으로, 실제 금속 나노 광학적 성질에 본 연구로부터 발견된 사실들을 적용한다면, 보다 쉬운 해석이 가능할 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] C. F. Bohren and D. F. Huffman, *Absorption and scattering of Light by Small Particles*; Wiley: New York, 1983.
- [2] G. Mie, *Ann. der Phys*, 1908, 25, 377.
- [3] (a) B. Wiley, Y. Sun, J. Chen, H. Cang, Z.-Y. Li, X. Li and Y. Xia, *Mater. Res. Soc. Bull.* 2005, 30, 356 and references therein.
 (b) F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall and P. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 3673.
 (c) Y. Sun and Y. Xia, *Science* 2002, 298, 2176.
 (d) R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, *Nature* 2003, 425, 487.
 (e) R. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng, *Science* 2001, 294, 1901.
 (f) L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* 2006, 6, 2060.
 (g) I. Washio, Y. Xiong and Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* 2006, 18, 1745.
 (h) C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi and T. Li, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13857.

- (i) Y. Sun and Y. Xia, *Adv. Mater.* 2002, *14*, 833.
(j) Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, *Chem. Mater.* 2002, *14*, 4736.
(k) D. Seo, C. I. Yoo, I. S. Chung, S. M. Park, S. Ryu and H. Song, *J. Phys. Chem. C* 2008, *112*, 2469.
- [4] R. P. Van Duyne, J. C. Hulteen, D. A. Treichel, *J. Chem. Phys.*, 1993, *99*, 2101.
[5] C.K. Chen, A. R. B. Castro and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 1981, *46*, 145.
[6] W.-H. Yang, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *J. Chem. Phys.* 1995, *103*, 869.
[7] F. J. García de Abajo and A. Howie, *Phys. Rev. Lett.* 1998, *80*, 5180.
[8] Novotny, L.; Bian, R. X.; Xie, X. S. *Phys. Rev. Lett.* 1997, *79*, 645.
[9] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 2003, *107*, 668.
[10] B. T. Draine and P. J. Flatau, *Opt. Soc. Am. A* 1994, *11*, 1491.
[11] E. Moreno, D. Erni, C. Hafner and R. J. Vahldieck, *Opt. Soc. A* 2002, *19*, 101.
[12] R. X. Bian, R. C. Dunn, X. Xie and P. T. Leung, *Phys. Rev. Lett.* 1995, *75*, 4772.
[13] G. M. Hale and M. R. Querry, *Appl. Opt.* 1973, *12*, 555.
[14] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* 1972, *12*, 4370.