

입자 크기 분포가 금 콜로이드의 광학성질에 미치는 영향에 대한 이론 연구

김효정* · Saha Leton Chandra · 장준경*
부산대학교 나노정보소재공학과
(2007. 8. 10 접수)

Theoretical Study on the Effects of Particle Size Distribution on the Optical Properties of Colloidal Gold

Hyojeong Kim*, Saha Leton Chandra, and Joonkyung Jang*
Department of Nanomaterials Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Republic of Korea
(Received August 10, 2007)

요 약. 크기 분포를 가진 금 나노 입자 콜로이드의 소광 스펙트럼을 미 이론으로 계산하고 실험과 비교하였다. 입자 크기 분포를 고려한 계산이 크기 분포를 고려하지 않은 계산보다 실험과 더 가까움을 확인하였다. 최소 자승법을 이용하여 실험에서 얻은 소광 스펙트럼으로부터 입자 크기 분포를 이론적으로 도출하였다. 이렇게 얻은 입자 크기는 입자 지름이 10에서 28 나노미터인 경우 투과전자현미경 분석 결과와 잘 일치하였다.

주제어: 표면 플라즈몬, 금 나노 입자, 소광 스펙트럼, 크기 분포, 미 이론

ABSTRACT. Mie theory has been used to calculate the extinction of a gold nanoparticle in water by varying its diameter from 1 to 1000 nm. Utilizing this size-dependent theoretical spectrum, we have calculated the extinction spectrum of a colloidal gold by taking into account the size distribution of particle. Such calculation is in better agreement with experiment than the calculation without considering the size distribution. A least-squares fitting is used to deduce the size distribution from an experimental extinction spectrum. For particles with their diameters ranging from 10 to 28 nanometers, the fitting gives reasonable agreement with the size distribution obtained from tunneling electron microscope images.

Keywords: Surface Plasmon Resonance, Gold Nanoparticle, Extinction Spectrum, Size Distribution, Mie Theory

서 론

외부 전자기장으로 인해 나노 입자의 전자들이 집합적으로 진동하는 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance, SPR)¹ 현상은 센서나 분자전자 소자 등 나노 과학기술 전반에서 폭넓게 응용되고 있다. 나노 입자의 SPR 측정은 대부분의 경우 많은 개수의 입자들의 집합체에 대해서 수행된다. 예를 들면, 나노 입자 콜로이드 용액의 소광 스펙트럼(extinction spectrum)을 얻는 경우, 스펙트럼은 여러 가지 크기를 가지는 입자들의 집합적인 광학 현상 발현이라고 보는 것이 타당할 것이다. 그럼에도 불구하고

하고 많은 경우의 스펙트럼 해석은 나노 입자가 단 하나의 크기만을 가진다는 가정에 바탕을 두고 있다.² 이러한 가정의 타당성을 조사하기 위해 우리는 입자 크기 분포를 고려한 경우와 고려하지 않은 경우에 대해 소광 스펙트럼을 계산하고 이를 Joo *et al.*³의 실험과 비교하고자 한다. 이를 통해 나노 입자의 크기 분포가 콜로이드 용액의 광학 성질에 미치는 영향을 연구한다.

나노 입자의 광학, 촉매, 전기 등 다양한 성질들은 그 크기에 민감하게 의존하므로 입자 크기를 정확히 결정하는 것은 매우 중요한 일이다. 현재 입자 크기를 측정하는 대표적인 비 파괴 방법은 동적 빛 산란법

(Dynamic Light Scattering, DLS)⁴이다. DLS법은 나노 입자에 의해 산란된 빛으로부터 입자의 확산 계수를 구하고 스톡스-아인슈타인(Stokes-Einstein) 관계식으로부터 입자 크기를 구하는 방법이다. 흥미롭게도 최근에 Mori et al.⁵은 소광 스펙트럼과 X선 산란의 두 가지 실험을 병행하면 콜로이드 나노 입자의 크기 분포를 얻을 수 있다고 보고하였다. 우리는 본 연구에서 자외-가시광(UV-VIS) 소광 스펙트럼 하나만으로 입자크기의 분포를 도출하는 것이 가능한지 이론적으로 검토하고자 한다. 이러한 연구가 성공적으로 수행된다면 입자 크기를 측정하는 아주 편리한 신기술 개발로 이어질 수 있을 것이다.

이론 및 전산 방법

나노 입자의 소광 스펙트럼 계산은 미(Mie) 이론⁶을 사용하였다. 미 이론은 구형 입자에 대한 맥스웰(Maxwell) 방정식의 정확한 해를 제공하는데 이에 대한 자세한 내용은 참고문헌 6으로 미루겠다. 미 이론에 따르면 외부 빛 파장이 λ 로 주어지면 반지름 r 을 가진 구형 입자의 소광 단면적 $C_{ext}(r, \lambda)$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$C_{ext}(r, \lambda) = 2\pi \left(\frac{r}{\alpha}\right)^2 \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \text{Re}(a_j + b_j) \quad (1)$$

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.

$$a_j = \frac{\alpha \psi_j'(\beta) \psi_j(\alpha) - \beta \psi_j'(\alpha) \psi_j(\beta)}{\alpha \psi_j'(\beta) \zeta_j(\alpha) - \beta \zeta_j'(\alpha) \psi_j(\beta)},$$

$$b_j = \frac{\beta \psi_j'(\beta) \psi_j(\alpha) - \alpha \psi_j'(\alpha) \psi_j(\beta)}{\beta \psi_j'(\beta) \zeta_j(\alpha) - \alpha \zeta_j'(\alpha) \psi_j(\beta)} \quad (2)$$

여기에서 $\beta = m\alpha$ 이고 m 은 금 나노입자의 굴절률(refractive index) n_m 과 용매의 굴절률 n_0 의 비율($m = n_m/n_0$, n_m 은 복소수)을 나타낸다. ψ_j' 와 ζ_j' 는 ψ_j 와 ζ_j 의 일차 미분 값을 의미하고 함수 ψ_j 와 ζ_j 는 다음과 같이 주어진다.

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

식 (3)에서 J_j 는 베셀(Bessel) 함수이며 $H_j^{(1)}$ 는 1차 행

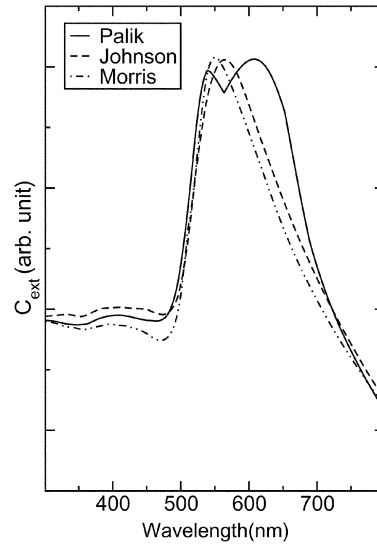


Fig. 1. 금에 대한 다양한 굴절률 데이터를 사용하여 계산된 소광 스펙트럼들. 금 나노 입자의 반지름이 49 nm인 경우에 대해 Palik(실선), Johnson-Christy(끊어진 선), Morris-Collins(실선 및 점선)이 보고한 굴절률을 사용하여 소광 단면적 C_{ext} 을 계산하고 이를 파장의 함수로 나타내었다.

켈(Hankel) 함수이다.⁷

식 (1)-(3)을 이용하여 소광 스펙트럼을 계산하기 위해서는 각 파장에 따른 입자(금)와 용매(물)의 굴절률이 필요하다. 물의 굴절률은 Hale와 Query가 보고한 데이터를 사용하였다.⁸ 금의 굴절률은 Morris와 Collins,⁹ Johnson과 Christy,¹⁰ Palik¹¹이 보고한 데이터들을 모두 사용하여 각각 스펙트럼을 계산한 다음 서로 비교해 보았다(Fig. 1). Morris-Collins 데이터의 경우 일부 파장에서 굴절률이 존재하지 않았고 Palik의 굴절률을 사용한 경우 Fig. 1에 나타난 것처럼 스펙트럼에 인위적인 이중 피크가 나타났다. 그러므로 우리는 이후의 모든 계산에서 Johnson-Christy의 굴절률을 사용하였다.

우리는 금 나노 입자의 반지름 r 을 1 nm부터 1000 nm까지 그리고 빛의 파장 λ 를 300 nm에서 800 nm까지 변화시키면서 주어진 반지름과 파장에서의 소광 단면적 $C_{ext}(\lambda, r)$ 을 계산하였다. 금 나노 입자의 크기 분포는 Joo et al.³ 투과전자현미경(Tunneling Electron Microscope, TEM) 이미지 분석으로부터 얻은 데이터를 이용하였다. Table 1은 7개의 서로 다른 금 콜로이드 용액들에 대해 입자 반지름의 평균 \bar{r} 과 표준편차 σ 를 TEM 이미지들로부터 측정된 값들이다.³

Table 1. TEM 이미지로부터 얻은 7개의 금 콜로이드 용액들의 입자 크기 분포

콜로이드 용액 번호	1	2	3	4	5	6	7
입자 반지름 평균 \bar{r} (nm)	3.2	5.4	7.6	13.5	17.4	21.6	48.5
입자 반지름 표준편차 σ (nm)	0.48	0.78	0.65	1.2	2.6	5.8	13.8

Table 1에서 입자 반지름이 커질수록 대체로 입자 크기 분포의 폭(표준 편차, σ)이 넓어짐을 볼 수 있다. 콜로이드 용액 1-5의 경우 입자 크기의 표준 편차가 평균값에 비해 15% 이하이지만 용액 6과 7의 경우 입자 반지름 표준 편차가 평균값의 25% 이상임을 알 수 있다.

콜로이드 용액의 입자 반지름 분포 $P(r)$ 은 다음과 같은 가우시안(Gaussian) 분포로 주어진다고 가정하였다.

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(r-\bar{r})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4)$$

식 (4)의 \bar{r} 와 σ 은 Table 1의 값들로 주어진다. 입자 크기 분포를 고려한 소광 스펙트럼 $C_{ext}(\lambda)$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$C_{ext}(\lambda) = \int_0^\infty dr P(r) C_{ext}(\lambda, r) \quad (5)$$

식 (5)에서 $C_{ext}(\lambda, r)$ 은 입자 반지름에 따른 소광 스펙트럼이며, 식 (5)의 수치적분을 위해 사다리 법칙(trapezoidal rule) 이나 심슨(Simpson) 법칙¹²을 사용하였다. 두 가지 수치 적분법들 중 어떤 방법을 쓰든지 비슷한 계산 결과를 얻었다.

실험에서 얻은 소광 스펙트럼 $C_{exp}(\lambda)$ 으로부터 입자 크기 분포 $P(r)$ 을 아래와 같이 도출하였다. 우선 식 (5)의 좌변 $C_{ext}(\lambda)$ 을 실험 스펙트럼 $C_{exp}(\lambda)$ 으로 대체하고 반지름 r 에 대한 적분을 다음과 같이 격자화하였다.

$$C_{exp}(\lambda) = \Delta r \sum_{i=1}^N P(r_i) C_{ext}(\lambda, r_i) \quad (6)$$

식 (6)에서 Δr 은 반지름의 격자 간격이고 $N \times \Delta r$ 은 계산에서 고려한 최대 입자 반지름이다. 우리는 $\Delta r = 1$ nm, $N = 1000$ 을 계산에 사용하였다. 주어진 실험 스펙트럼 $C_{exp}(\lambda)$ 와 이론으로 계산된 입자 크기에 따른 스펙트럼 $C_{ext}(\lambda, r)$ 을 이용하여 식 (6)을 $P(r)$ 에 관해서 푸는 것은 매우 어려운 수학적 문제로 알려져 있다.¹² 그 이

유는 주어진 $C_{ext}(\lambda, r)$ 에 대해서 식 (6)을 좌변을 만족시키는 $P(r)$ 의 해가 무수히 많이 존재하고 좌변의 $C_{exp}(\lambda)$ 가 조금만 변해도(노이즈 등으로 인해) $P(r)$ 의 해가 큰 폭으로 변할 수 있기 때문이다.

우리는 일반적인 $P(r)$ 에 대해 식 (6)을 푸는 대신 $P(r)$ 이 식 (4)와 같은 가우시안 분포로 주어진다고 가정하고 최소자승법(least squares method)을¹² 써서 $P(r)$ 을 구하였다. 즉, 다음과 같이 주어지는 자승차를 최소화하는 σ 와 \bar{r} 을 수치적으로 구하였다.

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \left| C_{exp}(\lambda) - \Delta r \sum_{i=1}^N [1/(\sqrt{2\pi}\sigma)] \exp[-(r_i - \bar{r})^2 / (2\sigma^2)] C_{ext}(\lambda, r_i) \right|^2 d\lambda \quad (7)$$

식 (7)에서 λ_{max} 와 λ_{min} 은 각각 실험 스펙트럼에서 측정된 최대와 최소 파장을 말한다. 실제 계산에서는 식 (7)에 나타난 파장에 관한 적분을 식 (6)과 같이 격자화하고 파장의 격자 간격은 0.5 nm로 잡았다.

결과 및 토론

입자 크기 분포가 소광 스펙트럼에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Table 1에 나타난 7개의 콜로이드 용액들에 대해 소광 스펙트럼을 계산하였다(Fig. 2). 입자 평균 반지름이 22 nm 이상인 경우, 입자 크기의 분포를 고려한 이론 스펙트럼(실선 및 점선)이 크기 분포가 없는 경우의 이론 스펙트럼(굵은 실선)과 그 모양이나 피크 위치에 있어서 확연히 차이를 알 수 있다. 그리고 크기 분포를 고려한 이론 스펙트럼이 실험(실선)에 더 근접함을 알 수 있다.

입자가 작은 경우(반지름 13 nm 미만)에는 입자 크기 분포가 있는 경우와 없는 경우의 스펙트럼이 큰 차이가 없으나 스펙트럼 피크의 위치가 조금씩 다른 것은 Fig. 2에서 쉽게 확인할 수 있다. 대체로 입자 크기 분포가 있는 경우의 피크 위치가 크기 분포가 없는 경우 보다 상대적으로 긴 파장에 있는 것도

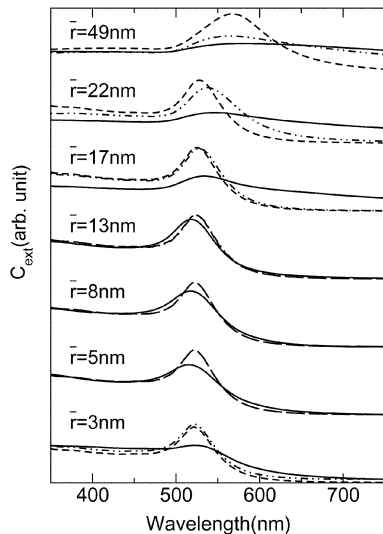


Fig. 2. 입자 크기 분포가 소광 스펙트럼에 미치는 영향. Table 1에 나타난 금 나노입자 크기 분포로부터 자외-가시 소광 스펙트럼을 이론적으로 계산하였다(실선 및 점선). 끊어진 선으로 나타난 것은 입자 크기 분포가 없는 경우의 이론 스펙트럼이며 실선으로 나타난 것은 실험 스펙트럼이다.

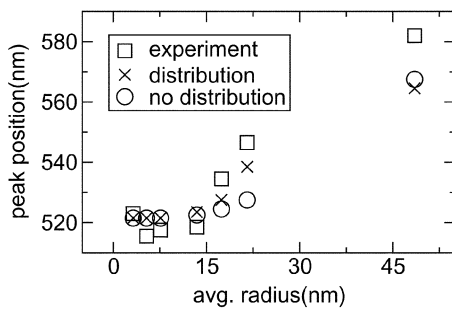


Fig. 3. 금 나노 입자의 평균 반지름 변화에 따른 스펙트럼 피크 위치 변화. 표 1에 나타난 7개의 콜로이드 용액에 대해 입자의 평균 반지름과 소광 스펙트럼의 피크 파장 사이의 관계를 나타냈다. 입자 크기 분포를 고려한 계산(X표)과 고려하지 않은 계산(동그라미) 결과를 실험 결과(네모)와 비교하였다.

알 수 있다.

스펙트럼의 피크 위치와 입자 크기 분포와의 관계를 정량적으로 보여주기 위해 Fig. 3에 실험(네모), 입자 크기 분포를 고려한 계산(X표), 크기 분포를 고려치 않은 계산(동그라미)으로부터 얻은 피크 위치를 평균 입자 반지름의 함수로 나타내었다. 대체로 입자 크기 분포를 고려한 계산에서 나온 피크 파장이 분포를 고려치 않은 계산에서 나온 피크 파장보

다 상대적으로 긴 파장을 가지며 실험에 더 가까운 것을 보여주고 있다.

Fig. 3에서 입자의 평균 반지름이 17 nm 이상인 경우, 입자 크기 분포를 고려한 계산과 고려치 않은 계산이 스펙트럼의 피크 위치를 예측하는데 상당한 차이를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 그리고 입자 크기의 분포를 고려하더라도 이론적인 계산이 실험과 완벽하게 일치하지는 않는다는 것도 알 수 있다. 실험과의 더 나은 일치를 위해서는 아마도 우리는 입자 반지름의 분포를 가우시안(식 (4))으로 가정하지 않고 다른 종류의 분포를 이용해야 될 것으로 보인다. 그러나 입자 평균 반지름이 49 nm인 경우를 제외하고는 가우시안 분포 만으로도 입자 크기를 고려하지 않은 경우에 비해 실험에 상당히 가까워진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 위에서 설명한 최소자승법을 써서 얻은 입자 반지름의 평균(위 그림)과 표준 편차(아래 그림)를 보여준다. 그림에는 TEM 이미지 분석을 통해 얻은 입자 반지름 평균과 표준 편차도 함께 나타내었다

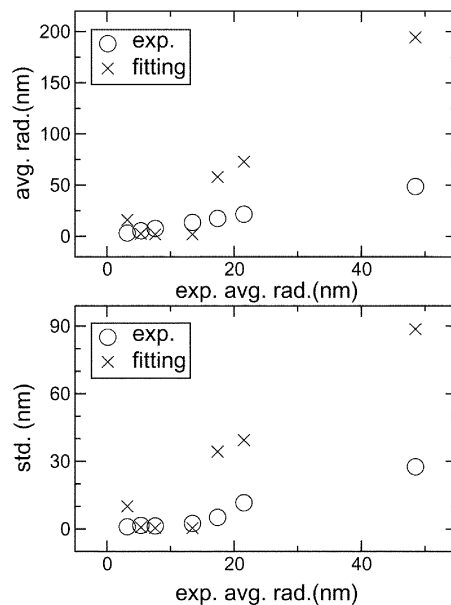


Fig. 4. 소광 스펙트럼으로부터 이론적으로 도출된 입자 크기 분포. 입자 크기에 따라 계산된 이론 스펙트럼을 이용하여 입자 반지름의 평균(위 그림)과 표준 편차(아래 그림)를 최소 자승법으로 얻었다. 최소자승법으로 얻은 이론값(X표)과 TEM 이미지 분석으로 얻은 값(동그라미)을 함께 나타냈다.

(Table 1의 값들). 그림에서 보듯이 입자 반지름이 5.4 nm에서 13.5 nm 사이의 경우 최소자승법으로 얻은 입자 크기 분포가 실험과 잘 일치하는 경향을 보인다. 그러나 입자 반지름이 아주 작은 경우(3.2 nm)와 반지름이 큰 경우(17.4 nm 이상) 최소자승법으로 얻은 값이 실험값과 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. 이것은 입자가 매우 작은 경우, 입자 반지름 분포의 폭이 매우 좁아 가우시안 분포 가정이 성립하지 않기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 입자 반지름이 17 nm 이상인 경우 입자 크기 분포의 폭이 너무 넓어서 또다시 가우시안 분포 가정이 성립하지 않아 최소자승법과 실험값이 큰 차이를 보인다고 생각된다. 하지만 평균 반지름이 5 nm에서 14 nm 사이의 용액은 입자 크기가 가우시안 분포로 잘 근사됨을 알 수 있다.

입자 크기가 가우시안 분포로 주어지지 않는 경우(입자 반지름이 3.2 nm 이하 또는 17.4 nm 이상인 경우) 우리는 일반적인 크기 분포에 대해서 식 (6)을 풀어야 할 것이다. 그러나 앞에서 지적한 대로 이것은 수학적으로 매우 어려운 문제일 수 있다. 이러한 수학적 어려움을 극복하기 위해 우리는 식 (7)에 $P(r)$ 의 해를 안정화시키는 규칙화(regularization) 항을 더하여 이들 두 항의 합을 최소화시키는 방법을 생각해 볼 수 있다.¹³ 향후 우리는 이러한 규칙화 방법을 이용하여 가우시안이 아닌 일반적인 크기 분포를 실험 스펙트럼으로부터 얻는 방법을 연구할 것이다.

결 론

금 콜로이드 용액의 입자 크기 분포를 고려하여 자외-가시광 소광 스펙트럼을 미 이론으로 계산하고 실험과 비교하였다. 입자 크기 분포를 고려하기 위해 금 나노 입자의 반지름을 1 nm부터 1000 nm까지 변화시키며 각 입자 크기에 따른 소광 스펙트럼을 계산하였다. 그런 다음 TEM 이미지 분석으로 얻은 입자 크기 분포를 이용하여 금 콜로이드의 소광 스펙트럼을 계산하였다. 이러한 입자크기 분포를 고려한 계산은 크기 분포를 무시한 계산보다 실험에 더 가

까운 것을 확인하였다. 입자 반지름 분포를 가우시안으로 가정하고 최소자승법을 사용하여 실험 스펙트럼으로부터 입자 반지름 분포를 도출하였다. 이러한 최소자승법은 나노입자 평균 반지름이 5 nm에서 14 nm 사이인 경우 TEM 이미지와 잘 일치함을 확인하였다. 그러나 입자 평균 반지름이 5 nm보다 작거나 14 nm보다 큰 경우에는 실험과 잘 일치하지 않았다. 이는 입자 크기 분포가 너무 좁거나 넓어서 최소자승법의 가우시안 분포 가정이 성립하지 않기 때문인 것으로 생각된다.

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

인 용 문 헌

- Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668.
- Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212.
- Jang, S.; Park, J.; Shin, S.; Yoon, C.; Choi, B. K.; Gong, M.; Joo, S. W. *Langmuir*, **2004**, *20*, 1922.
- Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover, NY, 2000.
- Nakamura, K.; Kawabata, T.; Mori, Y. *Powder Technology*, **2003**, *131*, 120.
- Bohren, C. F.; Huffman, D. F. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley: New York, 1983.
- Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*; Dover: New York, 1970.
- Hale, G. M.; Querry, M. R. *Appl. Opt.* **1973**, *12*, 555.
- Morris, R. H.; Collins, L. F. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3357.
- Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B* **1972**, *12*, 4370.
- Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic: New York, 1985.
- Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in Fortran*; Cambridge University Press: Cambridge, 1986.
- Tikhonov, A. N.; Arsenin, V. Y. *Solutions of Ill-Posed Problems*; Winston & Sons, Washington, D. C., 1977.