

빔의 입사모드가 금 나노입자의 국소표면플라즈몬 산란광에 미치는 영향

Effects of Light Incident Mode on Optical Scattering of Au Nanoparticle by Localized Surface Plasmon Resonance

이택성^{1,a}, 이경석¹, 김원목¹, 이장교², 변석주²

(Taek-Sung Lee^{1,a}, Kyeong-Seok Lee¹, Won-Mok Kim¹, Jangkyo Lee², and Seok-Joo Byun²)

Abstract

Quantitative analysis of optical scattering intensities from a Au nanoparticle with a diameter of 100 nm, which is effected by the localized surface plasmon resonance (LSPR), were numerically carried out by using a dark-field detection scheme on prism basal plane for two different beam incident modes of reflectance (R-mode) and transmittance (T-mode). Two-dimensional finite difference time domain (FDTD) algorithm was adopted, and its applicability was verified by comparing the simulation results with the theoretical ones. Simulation results of the scattered light intensities from a Au nanoparticle revealed that the scattered intensity of the T-mode was much stronger than that of R-mode. Comparison of the calculated results with the theoretical intensity distribution on the prism showed that the scattered intensity is maximized when the evanescent field, which is generated from the interface of prism and air at TIR angle, is coupled with Au nanoparticle.

Key Words : Bio-sensor, LSPR, Au nanoparticle, Evanescent coupling, FDTD

1. 서론

유전체와 계면을 이루고 있는 금이나 은과 같은 귀금속 박막이나 나노입자에 빛을 입사시키는 경우 입사 빔에 의해 유전체와 금속 계면에 있는 전자들이 공진을 일으킨다는 사실이 알려진 이후 이러한 현상을 여러 분야에 응용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 금속 박막과 유전체의 계면에서 빛과 금속 표면 전자와의 상호작용에 의해 발생하는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 현상의 경우, 빛의 회절 한계 이하의 구조물에 적용하여 광자와 전자를 융합하려

는 광-전 소자 분야와[1] 금속 박막과 접촉하는 유전체의 굴절률에 따라 매우 민감하게 반응하는 반사율의 차이를 이용하는 바이오 센서가 대표적이다[2], 유전체 안에 놓여 있는 금속 나노입자에서 입사 빔과의 상호작용에 의해 발생하는 LSPR은 나노입자 주변에 발생하는 공진 에너지의 흡수나 산란을 이용하여 표면 증대 라만산란(surface-enhanced Raman scattering, SERS)이나[3] 바이오 센서 응용 연구에 많이 적용되고 있다[4].

이러한 다양한 응용 중에서 금이나 은 나노입자를 이용한 바이오 센서의 응용은 빛의 입사각이나 파장을 변화시켜 이에 따른 반사율을 감지하는 박막을 이용한 SPR 센서와는 달리, 입사빔에 따른 산란이나 흡수 변화를 검출하는 방식으로, SPR 센서에 비하여 검지 거리가 수십 나노미터 정도로 짧아서 아주 적은 양의 검출물로도 검지가 가능하며 단일분자 검지율이 높고 분해능이 우수한 장점이 있다. 하지만 SPR 센서에 비하여 주변 유전체

1. 한국과학기술연구원 박막재료연구센터

(서울 성북구 하월곡2동 39-1)

2. (주)인사이드옵틱스

a. Corresponding Author : tslee@kist.re.kr

접수일자 : 2009. 3. 6

1차 심사 : 2009. 3. 19

심사완료 : 2009. 3. 24

의 굴절을 변화에 따르는 감지율이 낮다는 단점이 있다[5]. 이러한 단점을 극복하고자 나노입자의 모양을 변화시켜 LSPR에 의한 구속력을 높여서 산란을 증대시키려는 노력이 계속되고 있으나[6,7], 나노 입자와 반응하는 빛의 입사 방식에 따른 금속 나노입자의 산란 증대와 같은 외부적인 요인에 관한 연구는 아직 체계적으로 이루어지지 않고 있는 실정이다.

금과 은과 같은 귀금속 나노입자의 빛에 의한 산란을 측정하는 경우 입사 빔을 제거하기 위하여 암시야 조명 방식이나[5] TIR 조명 방식 많이 사용되고 있다[8,9]. 암시야 조명은 입사 빔과 시편의 상호작용에 의한 산란된 빔만을 검출하고자 대물렌즈에 의해 형성되는 개구수(Numerical Aperture, NA)보다 큰 각도에서 빔을 입사시켜서 검출시 입사 빔이 제거되도록 하는 방식이고, TIR 조명은 프리즘과 같은 기판을 사용하여 기판면에서 프리즘과 공기 계면에 의해 형성되는 임계각 이상에서 형성되는 내부 전반사 각도에서 발생하는 에바네스cent 장을 이용하여 입사 빔이 투과하지 못하도록 하여 입사 빔을 제거하는 방식이다. 본 연구에서는 편의상 빔을 대물렌즈와 동일한 방향에서 입사시키는 경우를 반사모드(R-mode)라 부르고, 반대방향에서 입사시키는 경우를 투과모드(T-mode)라 부르기로 하면, 반사모드의 경우 측정하고자 하는 나노입자를 지탱하고 있는 기판이 반드시 투명할 필요가 없지만, 투과모드는 기판을 통해 입사한 빔이 금속 나노입자에 도달하기 위하여 입사 빔의 파장에 대하여 투명해야 한다는 제약이 존재한다. 하지만 반사모드는 TIR이 형성될 수 없으므로 TIR 조명을 이용할 수 없다는 단점이 있다.

본 연구에서는 동일한 입사 세기를 갖는 이러한 입사 빔의 조명 방식에 따른 산란 세기를 수치 해석적으로 분석하고 각각의 경우를 비교하고자 하였다. 특히, 투과모드의 경우, 임계각 이상에서 발생하는 에바네스cent 장과 입자의 상호작용에 의해 발생하는 산란 세기를 입사 각도에 따라 정량적으로 분석하고자 하였다.

2. 수치해석 기법 및 전산모사 방법

본 연구를 위한 수치해석으로 FDTD 기법을 사용하였다[10]. FDTD기법은 미분형태의 맥스웰의 curl 방정식을 시간 영역에서 유한차분법을 이용하

여 수치 해석적으로 전개하는 방식으로, 개념이 명확하고 전개 방식이 단순해서 수치 전개를 직관적으로 파악할 수 있고, 전기장과 자기장에 관한 curl 방정식을 서로 번갈아 가며 서로 다른 위치에서 교번으로 전개시키므로 알고리즘이 상당히 견고하다는 장점을 가지고 있지만, 계산량이 많아서 전개 시간이 많이 걸린다는 단점이 있다. 하지만 전자기 파동의 전파를 전개하는데 있어서 아무런 근사를 취하지 않기 때문에 파동의 회절 현상에 따른 분해능 이하의 미세 구조내 도파 현상을 기술 할 수 있고, 하드웨어 기술의 발전으로 과도한 계산시간이 점차로 극복되고 있으므로 본 연구에서 전개하고자 하는 나노구조체와 빛의 반응을 기술하는 나노포토닉스 분야에서 점차로 많이 사용되고 있다 [11-13].

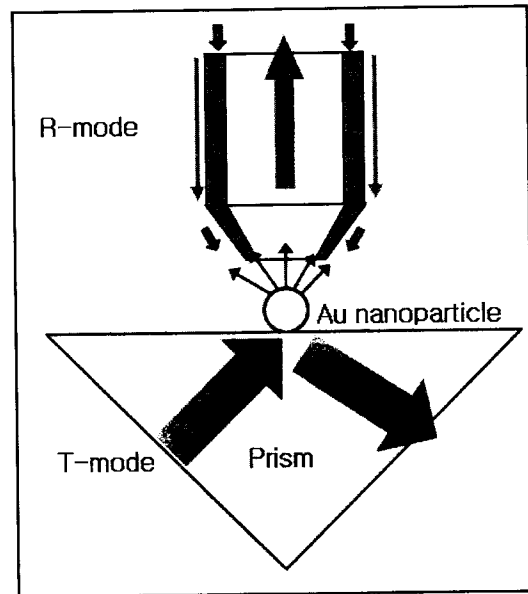


그림 1. 전산모사에 사용된 구조의 개략도. 반사모드는 수직축에 대하여 44.5°로 빔을 입사시키고 투과모드는 프리즘 안에서 45°로 빔을 입사시킨 다음 0.7 NA의 대물렌즈로 산란광을 측정.

Fig. 1. Schematic diagram of the simulation. In case of R-mode, incident angle of the beam is 44.5 degree, in case of T-mode, it is 45 degree. Scattered light was captured by 0.7 NA objective.

본 연구에서는 이러한 FDTD 기법을 이용하여 그림 1에서 보는 바와 같이 직경이 100 nm인 단일 구형의 금(Au) 나노입자가 굴절률이 1.5인 프리즘 위에 놓여 있다고 가정하고 파장이 400-900 nm인 백색광이 빔이 프리즘 위쪽에서 입사하는 반사모드와 프리즘의 안쪽에서 빛이 입사하는 투과모드를 전산모사 하였다. 입사 빔의 편광을 p파(TM 모드)로 하여 프리즘 위에 놓인 금 나노입자에 위와 같은 빛을 입사시키면 입사 빔과 나노입자의 상호 작용에 의하여 LSPR이 발생하는데, 이러한 산란광은 금 나노입자 위에 놓인 대물렌즈의 입사각 안으로 산란되는 빛을 검출하였다. 이때 사용되는 대물렌즈는 50배율의 NA가 0.7인 렌즈라고 가정하면 이에 해당하는 각도인 $88.85^\circ(2\sin^{-1}(0.7))$ 이내로 입사하는 빛만 검출할 수 있으므로 반사모드로 입사하는 빛이 렌즈에 의해 포집되는 것을 방지하기 위하여 입사각을 44.50° 로 하였다. 투과모드의 경우에는 굴절률이 1.5인 프리즘을 통하여 입사하므로 입사 빔이 렌즈로 입사하기 위한 입사각인 $29.67^\circ(44.50/1.5)$ 보다 큰 각도로 빔을 입사시켰다. 특히 TIR 각도(41.81°) 이상에서 입사각에 따른 에바네스cent 장과의 결합 정도를 정량적으로 분석하기 위하여 입사각을 변화시키면서 산란 세기를 분석하였다.

본 전산모사에서는 산란광의 검출시 입사 빔의 포집을 방지하고 입사 빔의 크기에 따른 산란광 효과를 비교하기 위하여 다소 넓은 계산 공간을 선택하였는데, 이에 따른 과도한 메모리 용량 문제에 따른 계산시간 문제와 구(sphere) 형태의 나노구조체 분석에 따른 구조의 단순함을 고려하여 2차원으로 축소된 원(circle) 형태의 금 나노 입자에 대한 이차원 FDTD 기법으로 계산하였다. 계산 공간의 크기는 입사되는 빔의 크기와 방향을 고려하여 프리즘과 공기의 계면 방향(그림 1의 가로축)으로 100-200 μm , 이에 수직인 방향으로 10-50 μm 를 선택하였고, 유한차분 방식으로 계산하기 위한 격자(grid)의 크기는 계산 시간을 줄이기 위하여 금 입자가 놓여 있는 부분과 나머지 부분을 구분한 비균일 격자 방식(non-uniform gridding)을 선택하였다. 여기에서 사용한 격자의 크기는 주변 부분의 경우 30-50 nm, 금 나노입자의 경우에는 10 nm로 사용하였다. 금 나노입자에 대한 광학성질을 이용하여 FDTD 기법으로 전산모사를 하는 경우 금 나노입자의 파장에 따른 분산성질과 가시광 영역에서의 금 나노입자의 광학 성질에 의하여 맥스웰 방정식의 직접적인 적용이 아닌 분산 매질 방

정식의 적용에 의한 FDTD 전개 방식을 사용하였다[14]. 그리고 본 전산모사에서 사용한 경계 조건으로는 FDTD에서 많이 사용하는 PML(perfectly matched layered) 기법을 사용하였고, 금 나노입자의 파장에 따른 분산에 의한 광학상수 데이터는 일반적으로 많이 사용하는 Palik 값을 사용하였다[15].

입사 빔과 나노입자의 상호작용에 의한 산란을 계산하기에 앞서서, 그림 1과 같이 원경장까지 포함하는 계산 공간 안에서 FDTD 기법에 의한 빔의 도파와 산란의 유효성을 검증하기 위한 전산모사를 실시하였다. 먼저, 프리즘 안에서 빔의 입사각에 따른 반사빔의 거동을 이론적인 계산 결과인 프레넬 방정식에 의한 계산 결과[16]와 비교하였다. 또한 분산 매질인 금속 나노 입자와 입사 빔에 의한 산란 분포를 이론적인 계산 결과인 Mie 산란 이론[17]에 의한 결과와 비교하였다.

나노 구조체 산란의 수치해석에 FDTD 기법의 유효성을 검증하기 위한 전산모사를 거친 후에 본 연구에서 본격적으로 알아보려고 하는 조명 방식에 의한 산란 세기를 비교하였다. 비교 대상은 반사모드의 경우 빔을 44.50° 의 입사각으로 하여 400-900 nm까지의 파장을 변화시켜 직경이 100 nm인 구형 금 나노입자로부터 산란된 세기와, 투과모드의 경우 프리즘에서 45° 의 각도로 동일한 나노입자에 빔을 입사시켜 산란 빔의 세기를 비교하였다. 마지막으로, 투과 모드의 전반사 조명의 경우, 임계각 이상에서 발생하는 에바네스cent 파와 구형 금 나노입자의 상호작용을 $45 - 70^\circ$ 까지 입사각을 변화시켜 그 세기를 이론적으로 구한 에바네스cent 파 세기의 거동[18]과 비교분석하였다.

3. 전산모사 결과 및 토의

그림 2는 본 전산모사에 사용한 이차원 FDTD 기법의 유효성을 검증하기 위한 전산 모사 결과중의 하나로써, 파장이 633 nm인 p파의 빔이 프리즘에 입사하는 경우, 프리즘과 공기층의 계면에 의해 반사되는 빔의 반사도를 프레넬 방정식에 의한 이론값과 비교한 결과이다. 굴절률이 1.5인 매질(프리즘)에서 입사하는 빔은 굴절률이 1인 공기층에서 반사되는데, 반사되는 빛의 세기는 입사각에 따라 달라진다. 특히 p파의 빔이 입사하는 경우, 이러한 상황을 분석적으로 기술하는 프레넬 방정식에 따르면 입사각이 33.69° 가 되는 Brewster 각도에서 반사도가 제로가 되며, 임계각인 41.81° 이상에서

는 TIR이 발생하여 반사도가 100 %가 된다. 이러한 특징은 그림 2의 그래프에서도 확인 할 수 있다. 한편, 이러한 상황을 FDTD 기법을 이용하여 전산모사 해 보면 그림에서 보는 바와 같이 전산모사에 사용한 입사 빔 폭(width)의 크기가 클수록 이론값에 접근하는 경향을 보인다. 이는 이론값인 프레넬 방정식을 전개하는데 있어서 빔의 크기가 무한대인 평면파(plane wave)를 가정한 데 반하여, 실제 전산모사에서는 유한한 빔의 크기를 가져야 함에 따른 차이로 해석할 수 있다. 또한 이러한 효과가 입사각 근처에서 크게 발생하는 것은 입사각 근처의 반사를 변화가 다른 각도에서보다 더욱 민감하기 때문으로 보인다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 빔의 크기가 크면 클수록 평면파에 근접하여 이론값에 잘 부합될 것으로 예상되지만, 빔 크기 증가에 따른 FDTD 계산 공간의 증가로 인하여 빔의 크기를 크게 하는 데에는 제약이 따른다.

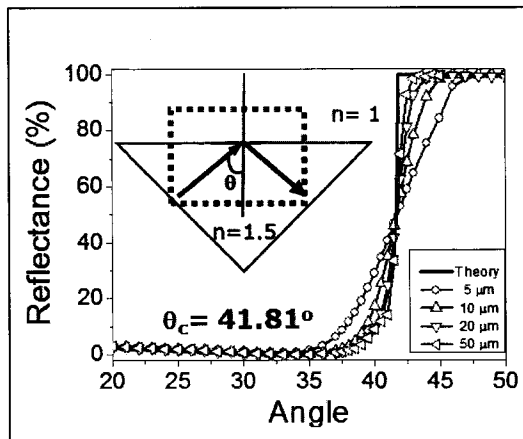


그림 2. 파장이 633 nm인 p파의 빔을 각도별로 프리즘에 입사시킨 경우 이론적인 값과 FDTD에 의한 계산 값의 비교 그래프.

Fig. 2. Comparison of reflectance between theoretical values and calculated values by FDTD method according to various incident angles. The input beam was p-wave of 633 nm.

다음으로는 나노입자와 빔의 상호작용에 의한 산란 측정에 대한 FDTD기법의 유효성을 검증하기 위한 전산모사를 실시하였다. 가시광과 근적외선 파장 영역(200-1000 nm)에서 10-200 nm의 크

기를 갖는 구형의 금 나노입자에 대한 Mie 이론에 기반한 산란특성 분석은 이미 잘 전개되어 있는데 [19], 본 논문에서는 이러한 Mie 이론에 기반한 modified Bohren and Huffman code[20]를 이용하여 직경이 100 nm인 금 나노입자에 대한 산란 곡선을 계산하였다. 이러한 Mie 이론으로 나노입자의 산란을 계산하는 경우에는 나노입자를 감싸고 있는 주변 유전체 매질이 균일해야 한다는 제약조건이 존재하는데, 본 연구에서는 기판 위에 존재하는 구형의 금 나노입자에서 발생하는 산란광을 분석해야 하므로 나노입자가 공기와 유리의 이중 매질로 구성되어 있는 경우가 되어 Mie 이론으로 정확하게 기술할 수 없다. 이러한 이중 매질로 둘러싸인 구형의 금 나노입자에서 산란되는 빛은 주변 매질이 공기만 존재하는 경우와 유리만 존재하는 경우의 중간에 위치할 것으로 기대할 수 있다. 그림 3은 직경이 100 nm인 구형의 금 나노입자가 주변 매질이 공기와 유리로 되어 있는 경우 Mie 이론으로 계산한 산란 빔 세기의 최대값으로 규격화된 그래프와 프리즘 위에 놓여 있는 금 나노입자를 2차원 FDTD로 계산한 결과를 나타낸 그래프이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, FDTD로 계산한 그래프가 Mie 이론으로 전개한 그래프의 사이에 존재하는 것으로 보아 FDTD 기법은 나노입자의 산란 전산모사에도 잘 적용됨을 알 수 있다.

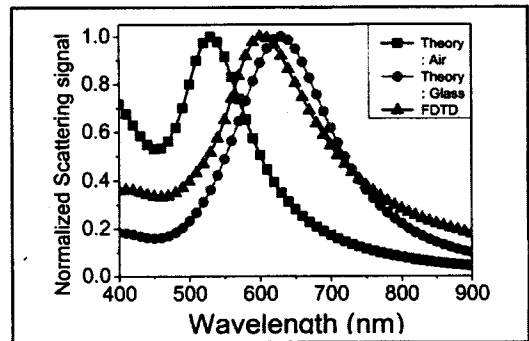


그림 3. 프리즘 위에 놓인 직경이 100 nm인 구형 금 나노입자에 대한 산란광 스펙트럼의 계산 값과 주변 매질이 공기와 유리로 되어 있는 경우에 해당하는 이론값의 비교 그래프.

Fig. 3. Normalized intensity curves of scattering spectrum from a 100 nm Au nanoparticle in air and glass (theoretical calculation), on the prism (FDTD simulation).

이러한 검증 전산모사를 바탕으로 프리즘과 금 나노 입자를 이용한 FDTD 기법의 검증 결과를 바탕으로 본 연구에서 본격적으로 규명하고자 했던 입사 방식의 차이에 따른 산란 빔 세기를 비교하였다. 그림 4는 반사 모드의 경우 입사각을 44.50°, 투과 모드의 경우에는 프리즘에 의한 임계각 이상인 45°에서 파장이 400-900 nm이고 세기가 1로 규격화 되고 직경이 20 nm인 빔이 입사한다고 가정하였을 때의 각각의 산란 세기 그래프이다. 투과모드의 경우 입사각을 에바네스cent 파의 세기가 최대가 되는 임계각 (41.81°)이 아닌 45°로 선택한 이유는 앞의 그림 2의 결과에서 설명한 바와 같이 본 전산모사에 사용한 입사 빔이 평면파가 아닌 유한한 크기를 가짐으로 인해 생기는 주변부 효과를 배제하기 위함이다. 그림에서 보는 바와 같이 투과 모드의 경우 산란세기가 반사 모드에 비하여 훨씬 더 큼을 알 수 있다.

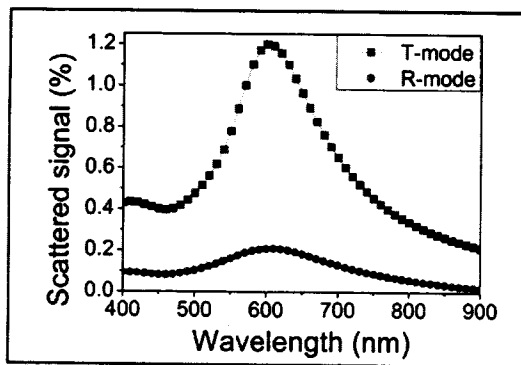


그림 4. 반사모드와 투과모드로 빔이 입사하는 경우의 산란광 세기 비교 그래프.

Fig. 4. Comparison of scattered intensity between R-mode and T-mode.

이러한 산란 세기의 차이는 프리즘과 공기의 계면에서 형성되는 전기장 세기의 차이로 설명할 수 있다. 굴절률이 큰 프리즘에서 계면으로 p파인 빔이 입사하는 경우, 유리의 굴절률 n , 입사각 θ 에 관한 전기장의 세기는 맥스웰 방정식과 계면의 경계조건에 의하여 다음과 같은 수식으로 표현할 수 있다[18].

$$\vec{E} = E \frac{2 \cos \theta}{n^2 \cos \theta + j \sqrt{\sin^2 \theta - n^2}} [-j \sqrt{\sin^2 \theta - n^2} \hat{e}_x + \sin \theta \hat{e}_z]$$

여기에서 E 는 입사 빔의 전기장, \hat{e}_x , \hat{e}_z 는 각각 x, z 방향 벡터를 나타낸다. 이러한 수식에서 입사 빔 전기장을 1로 놓고 전기장의 입사각에 따른 세기를 계산하여 그래프로 그리고, 이 그래프와 입사각이 45°에서 70° 사이로 빔이 입사하는 경우 전산모사에 의해 계산된 산란 세기와 비교해 보았다. 그림 5에 그려진 각 점은 그림 4와 같은 파장 변화에 따른 산란 세기의 그래프에서 산란 세기가 최대인 파장 (610 nm)에서 그 값을 구한 다음 입사각에 따른 산란 세기의 피크 값을 다시 한 번 규격화시켜서 앞에서 구한 이론적인 전기장 세기의 규격화 그래프와 함께 비교한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 전산모사로 구한 산란 세기의 피크 값은 이론값으로부터 얻은 전기장의 세기에 따라 변화하는 경향을 보이고 있지만, 전기장 세기 그래프와 입사각에서 일정한 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는 앞의 그림 2의 전산모사 결과에서 유추할 수 있듯이 유한한 입사 빔 크기에 따른 효과로 해석할 수 있다. 하지만, 좀 더 정확한 분석을 위해서는 추가적인 전산모사 및 해석이 필요할 것으로 사료된다.

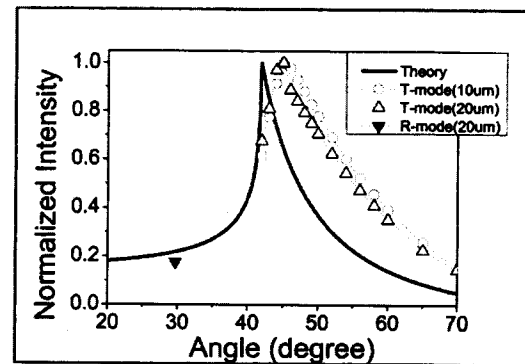


그림 5. 공기와 프리즘 계면에서 형성되는 각도별 전기장 세기에 대한 이론적인 그래프(실선)와 이에 해당하는 각도에서 계산한 최대 산란광 세기 비교 그래프(심볼).

Fig. 5. Normalized intensity curve of the electric field which is generated at the interface of air and prism with angle of incidence(Solid line) and calculated points which is extracted from the scattered intensity at peak position (Symbols).

또한 그림 5에서는 그림 4에서 계산한 반사 모드의 값을 프리즘 안에서 입사하는 경우인 29.67° ($44.50/1.5$)로 환산하여 함께 표시하였는데, 임계각 근처의 전반사 조명에 의해 얻을 수 있는 산란 세기의 값에 비하여 훨씬 더 작은 값이 됨을 확인할 수 있다.

4. 결 론

지금까지 금속 나노입자와 입사 빔의 상호작용에 의해 발생하는 LSPR에 의한 산란광의 세기를 측정하기 위한 암시야 조명과 TIR 조명 방식에서 반사 모드와 투과 모드의 산란 세기를 FDTD 기법의 전산모사를 이용하여 정량적으로 비교, 분석하였다. 이러한 산란광 세기의 차이는 나노입자를 지탱해 주는 기판과 공기의 계면에서 존재하는 전기장의 세기에 의존함을 이론적인 수식의 비교로 알 수 있었으며, 특히 투과모드로 빔이 입사하는 경우, TIR이 시작되는 임계각 이상에서 발생하는 에바네스cent 장이 금속 나노입자에 의한 산란광의 세기를 증대시키는데 주요한 역할을 하고 있음을 알 수 있는데, 이러한 에바네스cent 장은 반사모드에 의해서는 생길 수 없으므로 투과모드에서 TIR 조명 방식에 의한 빔의 입사가 금속 나노입자의 산란광 검출에서 산란광의 세기를 증대시키는데 유리함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재 기술 개발 사업단'의 지원(과제번호: 08K1501-01910)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, and H. A. Atwater, "Plasmonics - A route to nanoscale optical devices", *Adv. Mater.*, Vol. 13, No. 19, p. 1501, 2001.

[2] X. D. Hoa, A. G. Kirk, and M. Tabrizan, "Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress", *Biosensors and Bioelectronics*,

Vol. 23, p. 151, 2007.

[3] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 58, p. 267, 2007.

[4] N. Nath and A. Chilkoti, "Label free colorimetric biosensing using nanoparticles", *J. Fluorescence*, Vol. 14, No. 4, p. 377, 2004.

[5] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, "A unified view of propagating and localized surface Plasmon resonance biosensors", *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 379, p. 920, 2004.

[6] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, and D. A. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles", *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, No. 15, p. 6755, 2002.

[7] K. S. Lee and M. A. El-Sayed, "Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 39, p. 19220, 2006.

[8] C. Sonnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, V. Von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z.-H. Chan, J. P. Spatz, and M. Moller, "Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, No. 19, p. 2949, 2000.

[9] W. P. Hall, G. Hartland, R. Van Duyne, and G. Mentor, "Single nanoparticle spectroscopy: An analysis of sample preparation and microscopy techniques", *Nanoscope*, Vol. 2, No. 1, p. 35, 2005.

[10] D. M. Sullivan, "Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method", IEEE Press, p. 1, 2000.

[11] C. Oubre and P. Nordlander, "Optical properties of metalodielectric nanostructures calculated using the finite difference time domain method", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 46, p. 17740, 2004.

[12] L. J. Sherry, S. H. Chang, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, and Y. Xia, "Localized

- surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes", *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 10, p. 2034, 2005.
- [13] S. A. Love, B. J. Marquis, and C. L. Haynes, "Recent advances in nanomaterial plasmonics: Fundamental studies and applications", *Appl. Spectroscopy*, Vol. 62, No. 12, p. 346A, 2008.
- [14] A. Taflove and S. C. Hagness, "Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method", Artech House, Inc., p. 353, 2005.
- [15] E. D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press, Inc., p. 286, 1985.
- [16] G. R. Fowles, "Introduction to Modern Optics", 2nd edition, Holt, Rinehart and Winston, p. 38, 1975.
- [17] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley & Sons, Inc., p. 57, 1983.
- [18] F. Fornel, "Evanescent Waves", Springer-Verlag, p. 3, 2001.
- [19] D. L. Feldheim and C. A. Foss, Jr., "Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications", Marcel Dekker, Inc., p. 89, 2002.
- [20] K. S. Lee and M. A. El-Sayed, "Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 43, p. 20331, 2005.