

TEM 관련 이론해설 (5): 원자집합체의 산란

이 학 주

한국표준과학연구원 물질량 표준연구부

Scattering from Assemblies of Atoms

Hwack Joo Lee

New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, 305-340, Daejeon, Korea

(Received October 27, 2004; Accepted November 18, 2004)

ABSTRACT

In this review, the kinematical scattering theorems are explained by means of Fourier transformation of the assemblies of atoms. The reciprocal space and the generalized Patterson function are introduced. The scatterings of real monatomic gas or liquid and the hydrogen atoms are described as examples.

Key words : Correlation function, Correlation in space and time, Kinematical scattering, Patterson function, Reciprocal space

서론 : The kinematical approximation

삼차원의 분포로부터 “kinematical” 또는 “single scattering”으로 알려진 산란에 관한 첫 번째 Born 근사식은 기술해설 (1)에서 소개되었다 (Lee, 2002a). 이 이론의 적용은 한 개의 원자의 산란에 제한된 것이 아니고 산란 물질의 어떠한 집합체에도 적용이 가능하다. 비록 X-ray에서는 $\Phi(r)$ 이 전자밀도 분포, $\rho(r)$ 로 대체되어도 결합에 의한 전자분포의 변화로 인하여 개개의 원자에 $\rho(r)$ 의 분리된 성분에 의미 있는 할당을 주기가 어렵다 할지라도, 보통, 우리는 구별할 수 있는 원자의 집합의 향으로 생각하게 된다. 전자 (electrons)의 경우에는 electrostatic potential distribution, $\Phi(r)$ 이 되고 산란이 보통의 이론적 근사인, 전체 결정이 한

상태에서 다른 상태로 excitation, 즉, 하나의 결정 전자의 non-localized wave function에서 다른 상태로 전이의 경우에는 원자들에의 할당은 더욱 어려워진다. 그러나 이러한 제한은 특별한 경우에만 중요하므로, 필요할 때에 따로 취급하기로 한다.

원자 집합체에서 전자 밀도는 다음과 같이 쓸 수 있다는 가정 하에 진행한다.

$$\rho(r) = \sum_i \rho_i(r) * \delta(r-r_i) \quad (1)$$

여기서, $\rho_i(r)$ 는 $r=r_i$ 에 중심을 둔 원자와 관련된 전자 밀도이고 자유 원자의 밀도와 같다고 가정할 필요가 없다. 편리하게 X-ray 회절에 적합한 기호를 사용하여 한 번의 산란 근사의 적용 범위에서 전자와 중성자 산란에 똑같은 고려를 할 수 있음을 이해하고자 한다.

본 연구는 과학기술부 NRL 연구사업에 의해 수행되었음.

* Correspondence should be addressed to Dr. Hwack Joo Lee, New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, 305-340, Daejeon, Korea. Ph.: (042) 868-5321, FAX: (042) 868-5032, E-mail: hjlee@kriss.re.kr

한 번의 산란 근사가 성립하려면 한 번 산란된 radiation의 진폭이 입사 빔의 진폭에 비하여 아주 작아야 함을 의미한다. 그러면, 2중 또는 다중 산란은 아주 작아서 한 번 산란에 비하여 무시할 만하게 된다.

특별한 방향으로 산란된 빔의 진폭은 아주 큰 영역에 걸쳐 원자가 규칙적인 배열을 이루는 것에서 협동적인 산란이 일어나는 가능성에 의존한다. 만약에, X-ray와 중성자의 경우처럼, 원자와의 반응이 약해서, 결정에서 회절된 에너지가 삼차원의 회절에 의하여 입사 빔의 많은 에너지를 잃기 전에 하나, 또는 두 개의 날카롭게 정의된 방향으로 집중된다면, 잘 정의된 빔의 다중 산란의 가능성을 고려할 수 있다. 만약, 회절 빔이 회절된 빔의 Bragg 회절에 적합하게 위치한 다른 결정 영역을 지난다면 재차 회절 된다. 이 조건은 항상 결함이 없는 완전한 단 결정에서 이루어지나 결함이나 grain boundary가 있으면, 그 가능성이 줄어든다. X-ray의 경우, 완전한 결정과 강한 결정 회절에서는 다중 산란은 $1\mu\text{m}$ 의 path length에서 현저해진다. 중성자의 경우, 필요한 경로 길이는 서너 배 더 크다. 만약, 원자들이 잘 정의된 회절 빔을 낼 수 있도록 잘 배열되어 있지 못하면, 임의의 방향으로 회절된 세기는 작아지고 다중 산란 효과는 덜 중요해진다.

반면에 전자에 있어서는 원자와의 반응이 아주 강하여 한 개의 heavy atom으로부터의 산란에서도 다중 산란은 아주 중요하다. 산란 진폭이 현저해지기 전까지는 잘 정의된 회절 빔이 발생되지 않는다. 따라서 다중 산란의 효과는 경 원소 원자의 경우, 100에서 200\AA 의 거리에서 중요하고 중 원자에서는 더 작아진다. 그리고 비정질 시료에서도 거의 결정 시료에서만큼 강하다.

임의의 방사선에 대하여 “coherent”와 “incoherent” 다중 산란을 구별할 필요가 있다. 여기서, 단어 “coherent”는 보통의 용어와 일치하여 입사 방사선이 아니라 원자 위치와의 correlation을 말하며 그래서 산란된 방사선의 위상(phase) 관계를 나타낸다. 따라서 이는 “correlated”와 “un-correlated” multiple scattering이라는 말을 쓰는 것이 더 좋다.

한 극단으로, 완전한 결정에서 원자의 위치는 잘 correlated 되어 주기적인 격자의 site와 잘 관련되어 있다. 그러면, 임의의 원자에 의해 산란된 파동의 상대

적인 위상은 유일하게 정의되고 파동의 진폭은 더해진다. 이 correlated multiple scattering을 “dynamical” scattering이라고 말한다.

또 다른 극단에서는 원자 위치의 correlation은 현저한 산란 진폭을 만드는 데 요구되는 거리만큼 차지하지 못한다. 강하게 correlated 원자 그룹에 의해 산란된 파동의 상대적인 위상은 결정 내에서 한 그룹에서 다른 그룹으로 무작위로 변하게 된다. 그러면, 다중 산란된 세기는 incoherently 더해진다. 이 경우를 “multiple elastic scattering”이라 부른다. 분명히, 실제로는 이들 경우의 중간 상황이 일어나므로, 산란의 적합한 묘사는 아주 복잡해진다. 다행으로, 많은 관습의 시료에서는 산란은 두 가지 극단의 경우인, kinematical 또는 dynamical 회절로 나타낼 수 있다. 여기서는 한 번의 산란이 일어나는 kinematical 회절을 고려한다.

제1 절 Real and reciprocal space

1) Reciprocal space distribution

Kinematical 산란 진폭은 real space에서의 분포의 Fourier 변환의 항으로 나타낼 수 있다. Real space에서 좌표 x, y, z 를 갖는 위치 벡터 \mathbf{r} 을 고려하고 reciprocal space에서는 좌표 u, v, w 를 갖는 위치 벡터 \mathbf{u} 를 고려한다. 그 다음, X-ray 용어로, 실 공간에서 분포 $\rho(\mathbf{r})$ 은 Fourier 변환에 의해 reciprocal space에서 $F(\mathbf{u})$ 와 관련된다.

$$F(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2)$$

또는,

$$F(u, v, w) = \iiint \rho(x, y, z) e^{2\pi i(xu + yv + zw)} dx dy dz, \quad (3)$$

만약에 전자밀도 분포, $\rho(\mathbf{r})$ 이 식(1)과 같이 개개의 원자에 기여하는 분포 $\rho_i(\mathbf{r})$ 의 합으로 나타내고 또한,

$$f_i(\mathbf{u}) \equiv \int \rho_i(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (4)$$

이러면, 식(1)의 Fourier 변환은

$$F(\mathbf{u}) = \sum_i f_i(\mathbf{u}) e^{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (5)$$

만약, 전자밀도 분포, $\rho_i(\mathbf{r})$ 가 고립된 자유 원자의 전자 밀도에 아주 가깝다면, $F(\mathbf{u})$ 의 값은 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 3에 주어진

atomic scattering factor의 표에서 얻을 수 있다.

함수 $\rho(r)$ 의 여러 가지 형태에 해당하는 $F(u)$ 의 형태는 Fourier 변환 예들의 3차원에서의 확장으로 알 수 있다. 예를 들어, 치수가 a, b, c 인 직육면체 box의 안에는 $\rho(r)=1$ 이고 밖에는 0이라고 하면,

$$F(u) = abc \frac{\sin(\pi au)}{\pi au} \frac{\sin(\pi bv)}{\pi bv} \frac{\sin(\pi cw)}{\pi cw} \quad (6)$$

이는 중앙의 peak height가 abc 이고 각각의 축을 따라 감소하는 진동을 갖는다. 이와 같이 하여 “shape function”과 “shape transform”을 정의하여 재료의 rectangular volume을 나타낸다.

2) The reciprocal lattice

기술해설(2)에서 Diffraction grating에 대한 결과를 3차원으로 확장하여 만약,

$$\rho(r) = \sum_n \sum_m \sum_p \delta(x-na, y-mb, z-pc)$$

이면,

$$F(u) = \sum_h \sum_k \sum_l \delta\left(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c}\right) \quad (7)$$

으로 나타낼 수 있다(Lee, 2002b). 따라서 주기 a, b, c 를 갖는 real space에서의 주기적인 격자는 reciprocal space에서 주기, $1/a, 1/b, 1/c$ 의 주기를 갖는 점의 격자가 된다. 이것은 직각좌표로 나타낸 특별한 경우의 “reciprocal lattice”이다.

만약, $\rho(r)$ 가 Fourier series로 주기적인 함수로 다음과 같이 나타낸다면,

$$\rho(r) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right)}, \quad (8)$$

$$F(u) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \delta\left(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c}\right) \quad (9)$$

으로, 각각의 reciprocal lattice point가 Fourier 계수 F_{hkl} 로 가중치를 갖는 역 격자를 나타낸다.

실 공간에서 주기적인 함수가 치수 A, B, C 를 갖는 rectangular shape-function으로 생겼다고 하면,

$$F(u) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \delta\left(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c}\right)^*$$

$$ABC \frac{\sin(\pi Au)}{\pi Au} \frac{\sin(\pi Bv)}{\pi Bv} \frac{\sin(\pi Cw)}{\pi Cw} \quad (10)$$

으로 가중치가 있는 역 격자의 각 점은 shape 변환으로 주어지는 연속 분포에 의하여 분산됨을 나타낸다.

3) Friedel's law and the phase problem

Fourier transform의 정의로부터 생겨나는 여러 가지 중요한 관계식들이 있다.

만약, 흡수효과가 중요하지 않다면, $\rho(r)$ 은 실(real) 함수로 가정할 수 있다. 그러면,

$$\begin{aligned} F(-u) &= \int \rho_i(r) e^{2\pi i(-u) \cdot r} dr \\ &= \int \rho_i(r) e^{-2\pi i u \cdot r} dr \\ &= F^*(u) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{그래서 } |F(-u)|^2 = |F(u)|^2,$$

그러면,

$$= |\int \rho(-r)|^2 = |\int \rho(r)|^2 \quad (12)$$

회절의 세기는 $|F(u)|^2$ 에 비례하므로, 이는 Friedel의 법칙의 편리한 진술이 된다. 즉, center of symmetry를 통한 결정의 inversion은 kinematical 근사에서 회절 세기를 변화시키지 않는다.

관계식 (2)의 Fourier inversion은

$$\rho(r) = \int F(u) e^{-2\pi i u \cdot r} du \quad (13)$$

만약, diffraction amplitude $\Psi(l, m, n)$ 을 측정하여 $F(u)$ 를 유도할 수 있다면, 분포 $\rho(r)$ 은 이 적분의 수치 해석으로 구할 수 있다. 그러나 파동 진폭의 측정은 우리가 고려하는 radiation에 있어서는 측정하기가 불가능하다. 단지, $\Psi\Psi^*$ 로 주어지는 세기만을 기록할 수 있다. 따라서 회절 빔의 상대적인 phase에 대한 정보는 잃어버리고 함수 $\rho(r)$ 은 직접적으로 구할 수가 없게 된다.

대부분의 실험 상황에서는 $\rho(r)$ 의 완벽한 지식이 필요하나 보통 요구되지는 않는다. 왜냐하면, 그것은 상대적인 위치와 시료의 모든 인자의 결합에 대한 정보만을 포함하고 취급하기 어려운 데이터 량을 나타내기 때문이다. 그러므로 우리는 관찰할 만한 세기로부터 직접적으로 유도할 수 있는 정보의 형태를 조사하

고자 한다.

제 2 절 일반화된 Patterson 함수

회절 된 방사선의 관찰할 만한 세기는 알려진 방법으로 $\Psi\Psi^*$ 에 관련되고 따라서 $|F(u)|^2$ 에 관련된다. 이 함수, $|F(u)|^2$ (가끔은 $J(u)$ 로 표기하는 데)는 역 공간에서 함수이다. 그것은 실수의 양의 함수이고, 식(11)에서 역 공간 원점에서 centro-symmetric이다. 특별한 경우의 함수 형태는 식(6)과 (9)에서 주어진 $F(u)$ 에 대한 관계식으로부터 쉽게 유도할 수 있다.

Inverse 변환으로 실 공간에서 해당되는 함수는

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}(|F(u)|^2) &\equiv P(r) \\ &= \rho(r) * \rho(-r) \\ &= \int \rho(R) \rho(r+R) dR \end{aligned} \quad (14)$$

실 공간의 이 함수를 결정 구조분석에서 사용되며 보통 주기적인 함수인 Patterson 함수와 구별하기 위하여 일반화된 (generalized) Patterson 함수라고 부른다. 혼동이 없을 경우에는 단순히 Patterson이라고 부른다. 그것은 또한, "self-correlation" 함수라고 부른다. 그것은 관찰 가능한 세기로부터 직접 유도할 수 있는 실 공간 함수이다.

$P(r)$ 의 가장 큰 값은 원점 $r=0$ 에서 일어난다. 왜냐하면,

$$P(0) = \int \rho^2(R) dR = \int |F(u)|^2 du \quad (15)$$

이기 때문이다. 그것은 r 이 높은 값의 $\rho(r)$ 를 갖는 점을 연결하는 벡터일 때, 상대적으로 큰 값을 갖는 경향이 있다. $\rho(r)$ 이 원자 집합체에 대한 전자밀도를 나타낼 때에는 앞서와 같이

$$\rho(r) = \sum_i \rho_i(r) * \delta(r-r_i) \quad (16)$$

그러면,

$$\begin{aligned} \rho(r) * \rho(-r) &= \sum_i \sum_j \rho_i(r) * \rho_j(-r) * \delta(r-r_i) * \delta(r+r_j) \\ &= \sum_i \sum_j \rho_i(r) * \rho_j(-r) * \delta[r-(r_i-r_j)] \end{aligned} \quad (17)$$

$\rho_i(r)$ 은 대략 gaussian으로 나타내는 $\int \rho_i(r) dr = Z_i$ 와 같은 피크를 이루는 함수이므로, convolution $\rho_i(r) * \rho_j$

$(-r)$ 는 integrated weight $Z_i Z_j$ 의 약간 더 넓은 gaussian like 피크를 나타낸다. 이것은 $P(r)$ 의 원점에 비하여 원자간 거리 벡터 $r_i - r_j$ 의 끝에 놓인다. $(r_i - r_j)$ 에 동일한 피크가 있게 된다. 그래서 $P(r)$ 은 존재하는 원자간 모든 벡터에 해당되는 피크들로 구성되어 있다. 각각의 피크의 가중치는 그 원자간 벡터를 갖는 원자 쌍에 대한 모든 곱, $Z_i Z_j$ 의 합에 해당된다. 이것은 Fig. 1의 간단한 경우로 두 개, 세 개 그리고 4개 원자 몰체에 대하여 나타냈다. $P(r)$ 의 원점에서 피크는 길이가 0인 원자의 중심사이의 모든 벡터에 해당되므로 $\delta(r) * \sum_i Z_i^2$ 이 된다.

만약, 길이와 방향이 같은 두 개의 벡터가 Fig. 1(c)와 같이 존재하면, 해당되는 Patterson 피크는 두 배로 커진다. 따라서 Patterson 함수는 두 개의 원자가 거리 r 떨어진 곳에서 발견될 가중치를 붙인 확률의 mapping으로 간주되며 가중치는 원자번호에 의해 정해진다. 또는, $P(r)$ 을 만약, 임의의 원자를 원점으로 잡으면, 그곳에서 거리 r 에 다른 원자가 존재할 확률을 나타낸다. 그래서 그것은 근본적으로 전자밀도의 공간적인 correlation을 나타내는 correlation 함수이다.

$P(r)$ 을 바라보는 다른 방법이 Fig. 2에 나타냈다. 여기서는 Fig. 1(b)의 3개 원자구조의 Patterson을 $\rho(r)$ 과 그의 inverse $\rho(-r)$ 의 "image"의 중첩으로 간주할 수 있음을 강조하기 위하여 두 가지 방법으로 나타냈다. 각각의 원자를 차례로 원점에 놓고 원점에서 원자에 대한 Z 로 주어지는 가중치를 더한 최종 "image"를 고려하였다. 다른 방법으로 $\rho(r)$ 의 분포를 이동시켜 원자 중 하나를 그림에서 P 로 표시한 $\rho(-r)$ 의 위치에 놓는다. 원자의 아주 많은 수 N 으로 구성된 시스템에서 Patterson 함수는 $N^2 - N + 1$ 피크를 갖는다. 왜냐하면, N 피크가 원점에서 중첩되기 때문이다. 그래서 아주 복잡해져 통계적인 방법으로 확률 밀도 또는 self-correlation 함수와 같은 방법 외에는 해석할 수가 없다. 이 개념의 응용을 나타내기 위하여 약간의 예를 고려하고자 한다.

제 3 절 Correlation 함수의 예

1) 유한 크기의 부피 제한

유한 크기 부피에서 원자의 분포는 무한 대의 분포 $\rho(r)$ 에 shape 함수 $s(r)$ 를 곱하여 나타낸다. 즉,

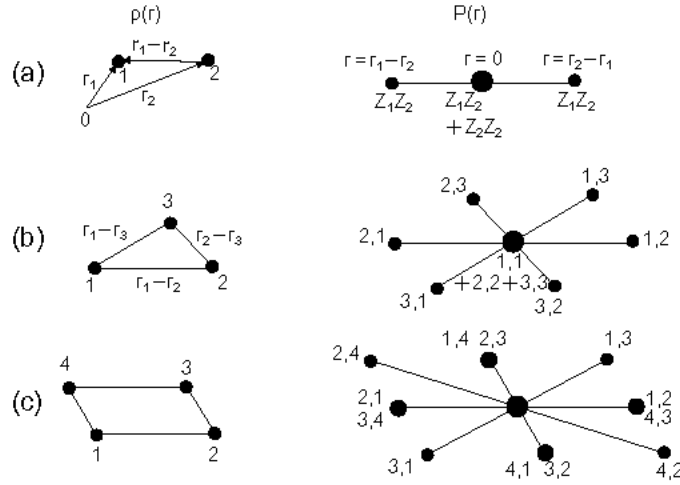


Fig. 1. Electron density distribution, $\rho(r)$, and the Patterson function, $P(r)$ for (a) two atoms (b) three atoms and (c) three atoms forming a parallelogram.

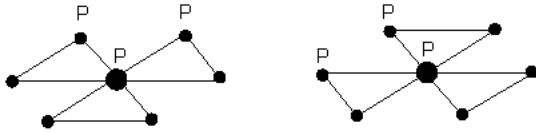


Fig. 2. Representation of the Patterson function for three atoms as a superposition of images of the object or its inverse

$$\rho(r) = \rho'(r) s(r)$$

이고, 역 공간에서는

$$F(u) = F'(u) * S(u)$$

으로 된다. 만약, $s(r)$ 이 원자 치수보다 아주 큰 치수를 가지면, $S(u)$ 는 관심 있는 $F'(u)$ 의 변화와 비교하여 아주 좁은 함수이므로 근사적으로

$$|F(u)|^2 = |F'(u)|^2 * |S(u)|^2 \tag{18}$$

으로 잡을 수 있다.

이 가정에서 가장 명백한 예러는 $F'(u)$ 가 부호가 바뀌는 곳에서 나타나며 $|F'(u) * S(u)|^2$ 은 0의 값을 가지나, $|F'(u)|^2 * |S(u)|^2$ 은 그렇지 못하다. 또한, $|F'(u) * S(u)|$ 는 거의 0에 가까운 값이 더 큰 영역을 가지나, 영향을 받는 영역은 $S(u)$ 의 반쪽으로 잡을 수 있다.

식(18)의 Fourier 변환은 실 공간에 대한 해당가정

을 나타내어

$$P(r) = P'(r)[s(r) * s(-r)] \tag{19}$$

으로 나타낸다. 즉, 사료의 공간상의 제한효과는 무한 크기의 결정에 대한 Patterson(단위 부피 당 Patterson)에 shape 함수의 self-correlation을 곱하는 것이다. 일차원에서 만약, $s(x)$ 가 다음과 같이 주어지는 slit 함수라면,

$$s(x) = \begin{cases} 1 & |x| \leq A/2 \\ 0 & |x| > A/2 \end{cases}$$

그러면,

$$s(x) * s(x) = \begin{cases} x+A & -A < x < 0 \\ A-x & 0 < x < A, A-x \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases}$$

이는 $|S(u)|^2$ 의 Fourier 변환이다(Fig. 3 참조).

유사하게, 3차원에서 만약,

시료가 면, $x = \pm \frac{A}{2}, y = \pm \frac{B}{2}, z = \pm \frac{C}{2}$ 로 제한되는 직사각형 블록이라면(여기서 A, B, C는 관심의 원자 그룹의 치수보다 무척이나 큰 치수이다.), 단위 부피 당 Patterson은 원점에서 ABC를 곱하고 x 방향으로의 거리 A, y 방향으로는 B, z 방향으로는 C에서 0이 되게 선형적으로 감소하여 원자간 벡터는 A, B, C보다 큰

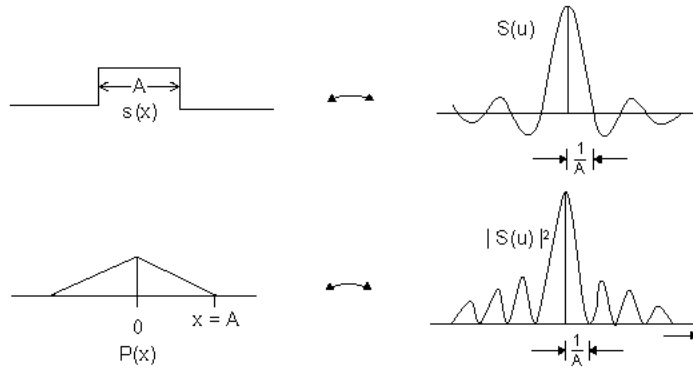


Fig. 3. Diagram of a shape function $s(x)$ and its Patterson function $P(x)$ and the corresponding Fourier transform.

값의 x, y, z 값을 가질 수 없음을 나타낸다.

보통은 A, B, C 는 관심의 임의의 원자간 벡터보다 아주 크다는 가정으로 “shape convolution”은 무시되거나 생략된다.

2) 유한 크기의 결정

간단한 모델로, 치수가 a, b, c 인 rectangular unit cell 내에 한 원자를 갖는 결정을 고려해보자. 결정은 치수, $A = N_1a, B = N_2b, C = N_3c$ 이고 이를 나타내면,

$$[\rho_o(r) * \sum_n \delta(r - R_n)] s(r) \tag{20}$$

여기서, $s(r)$ 은 치수 A, B, C 를 갖는 shape 함수이고 $R_n = N_1a + N_2b + N_3c$ 이다. 그러면, (a)의 고려에서 Patterson 함수는

$$\rho_o(r) * \rho_o(-r) * [\sum_n \sum_m \delta(r - R_n + R_m)] [s(r) * s(-r)] \tag{21}$$

$$= N \rho_o(r) * \rho_o(-r) * [\sum_n \delta(r - R_n)] [s(r) * s(-r)] \tag{22}$$

으로 된다. 왜냐하면, 두 개 세트의 델타 함수의 convolution은 격자점들 사이의 모든 벡터의 세트에 Fig. 4에 일차원에서 암시하는 바처럼, shape convolution과 곱한 N 배를 주게 된다.

그 다음, 식(22)의 Fourier 변환은 역 공간에서 해당되는 분포를 다음과 같이 주어진다.

$$F(u) \cdot |S(u)|^2 = N |f_o(u)|^2 \sum_{h,k,l} \delta(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c}) * |S(u)|^2 \tag{23}$$

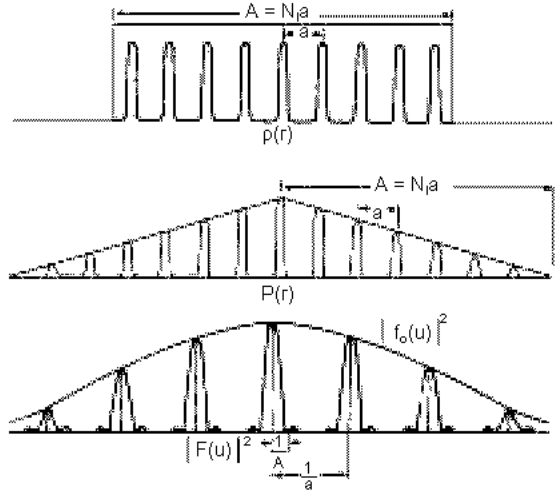


Fig. 4. Representation of a finite crystal as a product of a periodic object and a shape function.

이는 함수 $|f_o(u)|^2$ 로 가중치를 갖는 역 격자점으로 이루어진 간격, $\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c}$ 을 갖는 역격자이고 각각의 격자점은 다음의 함수와 convolution으로 분산된다. 즉,

$$|S(u)|^2 = A^2 B^2 C^2 \frac{\sin^2(\pi A u)}{(\pi A u)^2} \frac{\sin^2(\pi B v)}{(\pi B v)^2} \frac{\sin^2(\pi C w)}{(\pi C w)^2} \tag{24}$$

이는 함수 (6)의 제곱을 나타낸다.

이 경우는 shape correlation에만 제한되는 유한 크기의 부피 안에 원자의 완전한 규칙을 나타낸다. 이것과 최소 규칙을 나타내는 이상기체 사이의 중간상태의 규칙화가 많이 있다. 중간 단계의 규칙도, 특히 완전한 결정에 근사하는 것들에 대한 여러 가지 예들을 후의 장에서 고려할 것이다.

제 4 절 공간과 시간에서 correlation

1) 4차원 Patterson

공간에서 전자밀도의 분포에 대한 correlation 함수인 Patterson 함수의 개념은 확장하여 시간에 대하여 correlation을 포함시킬 수 있다. 공간에서는 한 개의 원자가 주어진 원자로부터 벡터 r 떨어져 있을 확률이 무엇일까 라고 묻게 된다. 유사하게 만약, 한 개의 원자가 시간 0에서 점 r에 있다면, 시간 t 후에 그 자리에 있을 확률은 무엇일까 묻게 된다.

그와 같은 correlation을 포함하는 함수는 4차원의 Patterson 함수이다.

$$P(r, t) \equiv \int \rho(R, T) \rho(r+R, t+T) dRdT$$

$$= \rho(r, t) * \rho(-r, -t) \tag{25}$$

Fourier 변환은 4차원 역 공간에서 함수를 주게 된다. 시간에 따른 변환은

$$|F(u, v)|^2 = \int \int P(r, t) e^{2\pi i(u \cdot r + vt)} dr dt \tag{26}$$

공간상의 관계에서, u는 회절실험의 q 벡터와 관련되고 파동 벡터, k의 변화, 또는 모멘텀 hk에 변화를 주는 데, 그래서 v는 입사 주파수, 즉, 입사 photon (또는 입자)의 에너지 hv에서의 변화와 관련된다.

이 형태의 공식이 입사 중성자의 모멘텀과 에너지의 변화가 측정되는 중성자 회절에서 특별한 값이다. 원자의 열적 진동 또는 좀 더 적합하게 photon의 분포를 갖는 결정에서 산란에 대하여 photon의 모멘텀과 에너지 모두를 도출할 수 있다.

2) 특별한 경우

약간의 특별한 경우로 함수 P(r, t)의 특성과 관계식을 나타내고자 한다. 점 r=0에 대하여

$$P(0, t) = \int \int \rho(R, T) \rho(R, t+T) dTdR \tag{27}$$

T에 대한 적분은 만약, 시간 t=0에서 R에 원자가 있다면, 시간 t에서 R에 원자가 있을 확률을 주고 이는 모든 점 R에 대하여 평균한 것이다. 이것은 원자가 초기 위치에서 확산 농도를 나타낸다.

순전히 탄성산란에 대하여 입사 방사선의 주파수 변화가 없어 v=0이다. 그러면, 관심의 역 공간 함수는

$$|F(u, 0)|^2 = \int \int P(r, t) e^{2\pi i(u \cdot r)} dr dt$$

$$= \int \left[\int P(r, t) dt \right] e^{2\pi i(u \cdot r)} dr \tag{28}$$

그래서 4 차원 역 공간 분포의 단면, v=0은 4차원 Patterson 함수의 시간-평균의 Fourier 변환에 해당된다.

만약, 모든 에너지에 대한 산란된 방사선의 세기가 함께 더해지도록 측정이 이루어진다면, 관심의 역 공간 함수는

$$\int |F(u, v)|^2 dv = \int \int P(r, t) e^{2\pi i(u \cdot r)} \delta(t) dr dt$$

$$= \int P(r, 0) e^{2\pi i(u \cdot r)} dr \tag{29}$$

따라서 전체 산란의 세기, 탄성과 비탄성은 P(r, 0)와 관련된다. 이는 시간에 차이가 없는 원자 위치의 correlation을 주는데, 이는 원자 배열의 한 순간의 "picture"에 대한 모든 correlation의 합에 해당된다.

그러나, 식(28)과 같은 표현은 그들이 나타낸 대로 만족스럽지 못한다. 왜냐하면, 그들은 무한대로 되기 때문이다. 만약, P(r, t)가 일정한 시스템을 나타낸다면, 즉, 시간에 주기적으로 되풀이된다면, $\int P(r, t) dt$ 는 무한대가 된다. 이 상황은 실험시스템을 적합하게 나타내지 못했기 때문에 야기된다.

세기의 측정은 항상 유한 크기의 분해능을 가진 장치로 행하여진다. 유한 크기의 에너지 분해능은 $|F(u, v)|^2$ 을 다음과 같이 치환하여 고려할 수 있다.

$$|F(u, v)|^2 * \frac{1}{\sqrt{\pi M^2}} e^{-v^2/M^2}$$

여기서 M은 포함된 frequency 범위의 측정이다. 이 함수의 Fourier 변환은

$$P(r, t) e^{-2\pi^2 M^2 t^2}$$

그러면, 모든 v 값에 대한 세기의 측정은 $M \rightarrow \infty$ 의 극한에서 Fourier 변환, $P(r, 0)$ 을 주게 된다. M 이 0이 되는 극한에서는 $|F(u, v)|^2$ 을 측정하고 Fourier 변환으로 $P(r, t)$ 을 얻는 이상적인 경우로 돌아간다.

거의 탄성산란만이 측정된 경우에는 원점 주변에 작은 범위의 주파수를 선택하여 나타낸다.

$$\int |F(u, V)|^2 e^{-V^2/M^2} dV$$

이것의 Fourier 변환은

$$P(r, t) * \sqrt{\pi} M e^{-2\pi^2 M^2 r^2}$$

극한의 경우 $M \rightarrow 0$, 이는 순수한 탄성산란을 나타내는 데, 이 적분은 $\langle P(r, t) \rangle_t$, 즉, $P(r, t)$ 의 시간 평균이다. 왜냐하면, $P(r, t)$ 는 폭이 무한대를 가지려 하나 적분 값은 항상 1인 함수와 convolution되기 때문이다. 다음에 하는 것은 좀 더 복잡한 공식으로 수학적으로 어렵지 않고 단지 단순화된 표현에서 야기되는 어려움은 이 방법으로 회피할 수 있다는 것을 기억하라.

3) 이상적인 monatomic gas 또는 액체

원자 위치의 분포는 완전히 무작위, 즉, 유한 크기의 부피 외에 원자 중심 위치의 부피 V 에 담겨 있는 N 개의 반응하지 않는 원자의 이상적인 경우를 고려한다. 각각의 원자는 전자밀도 분포 $\rho_0(r)$ 을 갖는다. 분리된 원자들의 전자분포는 현저하게 중복되지 않을 때는 보통의 실제적인 제한을 무시한다.

Patterson 함수 $P(r, t)$ 의 형태를 즉각적으로 쓸 수 있다. 일시적인 correlation 함수 $P(r, 0)$ 는 원점에서 $N\rho_0(r) * \rho_0(r)$ 의 피크를 갖게 된다. 임의의 non-zero 길이의 벡터에 대하여 주어진 원자로부터 그 벡터 거리에서 원자를 찾을 수 있는 확률은 유한 크기의 부피

효과를 제외하고 단지 gas나 액체 밀도에 의존하는 같은 값을 갖는다. 그래서 $r=0$ 근처를 제외하고 합리적인 근사로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P(r, 0) = \frac{N}{V} \int \rho_0(r) * \rho_0(r) dr [s(r) * s(r)] \\ = Z^2 \frac{N}{V} [s(r) * s(-r)]$$

$P(r, 0)$ 의 형태를 Fig. 5에 나타냈다. 이 함수는 모든 에너지에 대한 산란 power로부터 유도할 수 있다. 즉, $\int |F(u, v)|^2 dv$, 이는 식(30)의 Fourier 변환에서 오는 중앙 피크에 $P(r, 0)$ 의 원래 피크로부터 $N \int \rho_0(u)|^2$ 로 구성되어 있다. 그래서 그 산란은 한 개의 원자에 대한 산란의 N 배가 된다.

0이 아닌 r, t 에 대한 correlation $P(r, t)$ 는 같은 값이 된다. $r=0$ 에서 $P(0, t)$ 의 값은 만약, 한 개의 원자가 시간 0에서 한 점에 있다면, 시간 t 에서 원자가 그곳에 있을 확률을 나타낸다. 큰 시간에서 식(30)의 무작위 값이 된다. $P(0, t)$ 가 이 무작위 값에 접근하는 속도는 원자의 평균 속도, 즉, self-diffusion 계수에 의존한다.

좀 더 공식적이고 일반적으로 전자밀도 함수를 $\rho(r, t) = \rho_0(r) * g(r, t)$ 로 나타내면, 여기서

$$g(r, t) = \sum_n \delta[r - r_n(t)] \tag{31}$$

으로 $g(r, t)$ 는 분포함수로 공간과 시간에서 원자 중심의 위치를 나타내는 한 세트의 델타함수이다. 그러면,

$$P(r, t) = \rho_0(r) * \rho_0(-r) * g(r, t) * g(-r, -t) \tag{32}$$

Convolution은 공간과 시간에 걸친 것이다. $\rho_0(r)$ 은 시간에 의존하지 않으므로 첫 번째 convolution은

$$\iint \rho_0(R) \rho_0(r+R) dR dT$$

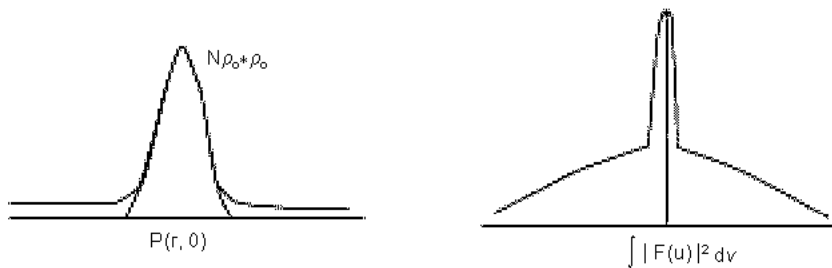


Fig. 5. Instantaneous correlation function, $P(r, 0)$ for an ideal monatomic gas and the corresponding distribution in reciprocal space.

여기서 normalizing factor로 $\int dt$ 가 무한대로 되는 것을 막는다. 분포함수 convolution은

$$G(r, t) = g(r, t) * g(-r, -t)$$

으로 이는 시간 $t=0$ 에서 $r=0$ 에 원자가 주어지면, 시간 t 에서 위치 r 에서 원자가 있을 확률이다. 많은 수의 원자를 취급한다고 가정하면, $G(r, t)$ 는 연속함수로 고려할 수 있다.

그러면, 모든 주파수가 같은 효율로 기록되는 회절 실험에서 관찰은 $\int |F(u, v)|^2 dv$ 로 측정하고 이것으로부터 다음 식에 의존하는 $G(r, 0)$ 을 도출할 수 있다.

$$\begin{aligned} G(r, 0) &= [g(r, t) * g(-r, -t)]_{t=0} \\ &= \int g(R, T) * g(r+R, T) dR dT \\ &= \langle g(r, t) * g(-r, -t) \rangle_t \end{aligned} \quad (33)$$

그리고 이것은 일시적인 분포 Patterson의 시간 평균이다.

순수한 탄성 세기, $|F(u, 0)|^2$ 은 $\int P(r, t) dt$ 을 주게 되는데, 이는

$$\begin{aligned} \int G(r, t) dt &= \iint \int g(R, T) g(r+R, t+T) dt dT dR \\ &= \int \langle g(R, t) \rangle_t \langle g(r+R, t) \rangle_t dR \\ &= \langle g(r, t) \rangle_t * \langle g(-r, -t) \rangle_t \end{aligned} \quad (34)$$

이것은 분포함수의 시간 평균의 self-convolution이다.

4) Real monatomic gas and liquids

제한점을 줄 땐, 식(33)과 (34) 사이의 중요한 차이가 나타난다. 원자는 현저하게 중복할 수 없는 경우, 즉, 특별한 시간 t 에서 분포 Patterson $g(r, t) * g(-r, -t)$ 그리고 $G(r, 0)$ 는 $|r|=0$ 와 $|r|=2r_0$ 사이에서 어떤 점을 포함할 수 없다. 여기서 r_0 는 원자의 효과적인 방법으로 $|r| > 2r_0$ 에서는 $G(r, 0)$ 에서 약간의 동요가 일어난다. 왜냐하면, 원자들은 보통 인력 반응을 갖기 때문이다. 가장 작은 최 인접 거리에서 여분의 원자가 있게 되고 그러면, 특히 액체의 경우, 원자들이 2차, 3차 등의 이웃거리에서 일어남을 감지할 만하나 덜 현저하게 일어나서 $G(r, 0)$ 는 Fig. 6(a)에서 일차원으로 나타낸 형태로 원점에서 델타함수를 갖는다. 그러면,

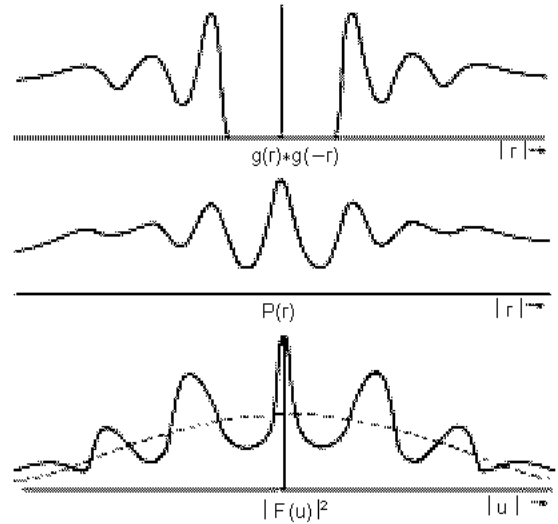


Fig. 6. Diagrams of a) the distribution Patterson, (b) the actual Patterson and c) the scattering power distribution for a real monatomic gas or liquid.

$P(r, 0)$ 의 형태는 Fig. 6(b)에서 제시되고 scattering power의 분포는 Fig. 6(c)에서 제시한 대로 $|u|$ 에 따라 진동하게 된다.

반면에, 순수한 탄성산란 $|F(u, 0)|^2$ 은 분포함수 $\langle g(r, t) \rangle_t$ 의 시간 평균의 self-convolution에서 유도된다. 그러나 모든 원자들이 움직이고 원자에 대한 모든 위치는 같게 가능하므로, 이 평균 분포함수는 시스템의 부피 안에서 상수이다. 식(34)와 $\int P(r, t) dt$ 의 convolution은 또한 상수이고 shape 함수 $[s(r) * s(-r)]$ 와 convolution에 의하여 곱해진다. 그러면, 순수 탄성산란은 한 개의 날카로운 피크 $|S(u)|^2$ 로 구성된다.

그래서 날카로운 중앙의 zero angle peak를 제외하고 모든 회절 된 세기는 비탄성임을 알 수 있다. 이것은 다소 X-선이나 전자회절에서는 학구적인 편이다. 왜냐하면, 시간에 따른 $P(0, t)$ 의 감소속도는 보통의 온도와 원자의 평균 에너지 kT (≈ 0.02 eV)에 대한 Boltzmann 분포와 commensurate이기 때문이다. 이 크기의 입사 방사선의 에너지 변화는 검출할 수 없고 정상적인 측정은 식(33)에 주어진 대로 Patterson $P(r, 0)$ 를 반영하게 된다. 그러나 중성자 회절에서는 에너지, 즉, 주파수의 그와 같은 변화를 검출할 수 있어 식(34)에서 나타낸 상황에 접근할 수 있다.

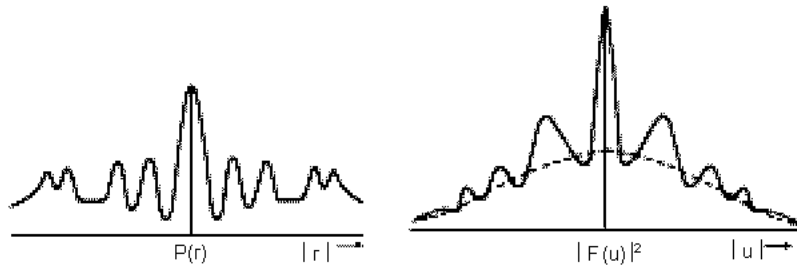


Fig. 7. Diagrams suggesting the Patterson function for a molecular gas and the corresponding variation of scattering power in reciprocal space.

만약에 gas와 액체가 독립된 원자라기보다는 분자로 구성되었다면, 좀 더 복잡한 단계로 된다. 그러면, 한 개의 원자에 대한 $\rho_o(r)$ 대신에 $\rho_o(r, \theta_n, \phi_n)$ 을 고려하여야 한다. 여기서, 각도, θ_n, ϕ_n 은 분자의 배열을 나타내고 시간의 함수이다. 전체적인 산란세기는 순간의 Patterson들의 시간 평균에 해당되어,

$$P(r, 0) = \langle \sum_n \sum_m \rho_o(r, \theta_n, \phi_n) * \rho_o(-r, \theta_m, \phi_m) * \delta(r - r_n + r_m) \rangle_t \quad (35)$$

만약에 첫 번째 근사로서 모든 분자들의 중심의 상대적인 위치가 완전히 random이라면, $n \neq m$ 인 모든 항들은 단지 연속적인 부드러운 배경을 주고 Patterson은 nonatomic gas에 대하여 같아지고 단지 원점 피크에만 예외로,

$$\langle \sum_n \rho_o(r, \theta_n, \phi_n) * \rho_o(-r, \theta_n, \phi_n) \rangle_t$$

로 대체된다.

각각의 배열, θ_n, ϕ_n 에 대하여 $P(r, 0)$ 는 분자 내에서 원자간 벡터에 해당되는 세트의 피크를 함유하게 된다. n 에 대한 합과 시간에 대한 평균을 구하면, 원점을 중심으로 같은 확률로 모든 가능한 방위에서 이 세트의 피크를 만든다. 그러면, radial 분포 $P(r, 0)$ 는 Fig. 7(a)에서와 같은 원자간 벡터에 해당되는 한 세트의 피크를 포함하고 Fig. 7(b)과 같은 부드러운 $|f_o(u)|^2$ 커브를 중심으로 동요를 보이게 된다.

5) 수소 원자

산란 물체의 여기에 대한 양자 과정을 다룰 때에는 현저한 주의가 요구되고 위에서 논한 간단한 고전적

인 고려가 수행된다고 만드시 가정할 수는 없다. 그러나 위의 이론의 직접적인 응용은 한 경우, 수소 원자에 대한 X-선의 산란, 즉 한 수소 원자의 전자에 의한 산란에 대한 적합한 처리를 해준다. 이 전자에 대하여 $P(r, 0)$ 는 원점에서 델타함수이다. 왜냐하면, 모든 순간적인 그림은 한 개의 간단한 점, 한 전자를 보여준다. 그러면, 전체 산란은 electron unit을 제공하여

$$\int |F(u, v)|^2 dv = 1$$

탄성 산란에 대하여 고려할 것은

$$\int P(r, 0) dt = \rho_e(r) * \rho_e(-r)$$

여기서 $\rho_e(r)$ 는 전자 위치의 시간 평균 분포, 또는 수소원자에서 전자에 대한 전자밀도 함수이다. 그러면, 역 공간에서

$$|F(u, 0)|^2 = f_e^2(u) \quad (33)$$

비탄성(Compton) 산란은 식(4.7)의 결과에 따라 전체에서 탄성 산란과의 차이에서 구한다. 즉,

$$1 - f_e^2(u) \quad (34)$$

이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 NRL 연구사업에 의해 수행되었음을 알립니다.

참 고 문 헌

- Buseck P, Cowley J, Eyring L: High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, Oxford Univ. Press, Oxford, 1988.
- Cowley JM: Diffraction Physics, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1981.
- Greenberg MD: Foundations of Applied Mathematics, Prentice Hall, 1978.
- Lee HJ: Fresnel Diffraction and Fraunhofer Diffraction. Korean J Electron Microscopy 32: 81-90, 2002a. (Korean)
- Lee HJ: Fourier Transformations. Korean J Electron Microscopy 32: 195-204, 2002b. (Korean)
- Lee HJ: Theory of Imaging and Diffraction. Korean J Electron Microscopy 33: 169-178, 2003a. (Korean)
- Lee HJ: Radiations and Their Scattering by Matter. Korean J Electron Microscopy 33: 251-259, 2003b. (Korean)
- Wang ZL; Elastic and inelastic scattering in electron diffraction and imaging, Plenum Press, 1995.

< 국문초록 >

물질을 이루고 있는 원자의 집합체에서 단 한번의 회절이 일어나는 경우의 회절이론의 개발을 소개하였다. Fourier transform으로 이루어지는 역 격자 공간에서의 역 격자 공간 분포와 실 공간에서의 패턴은 함수와의 관계를 유도하고 이어 여러 가지 물질을 예로 들어 고찰하였다.