7-2 Diffraction of Waves

조리개의 투과함수를 아래와 같이 둘 때

$$\phi(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{a}{2} \le x \le \frac{a}{2} \\ 0, & x < -\frac{a}{2},\ x > \frac{a}{2} \end{cases} \tag{7-45}$$

이다. 그리고 조리개를 투과한 파의 진폭이 항상 단위 진폭이 되도록 입사 평면파의 진폭을 조절했다고 생각하자. 입사파가 수직으로 입사한다고($\phi = 0$) 가정하고 경사 인자를 무시하면, 프라운호퍼 회절파의 진폭은

$$\begin{aligned}
\psi(\Delta k_x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \exp(-2\pi i \Delta k_x x)\, dx \\
&= \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} 1 \exp(-2\pi i \Delta k_x x)\, dx \\
&= \frac{1}{-2\pi i \Delta k_x} \exp(-2\pi i \Delta k_x x)\Big|_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \\
&= \frac{1}{-2\pi i \Delta k_x} \{\exp(-\pi i \Delta k_x a) - \exp(+\pi i \Delta k_x a)\} \\
&= \frac{1}{-2\pi i \Delta k_x} (-2i) \sin(\pi \Delta k_x a) \\
&= \frac{\sin(\pi \Delta k_x a)}{\pi \Delta k_x} \\
&= a\frac{\sin(\pi \Delta k_x a)}{\pi \Delta k_x a}
\end{aligned} \tag{7-46}$$

7-2 Diffraction in crystals

보통 **결정은 격자와 기저로 구성할 수 있다.** 기저는 원자 한 개 또는 그 이상으로 이루어진 것이므로 기저 자체의 투과 함수를 가지고 있다. 그러므로 **결정의 투과 함수는 격자와 기저의 투과 함수로 나타낼 수 있다.** 앞에서 언급했던 콘볼루션의 개념을 이용하면 결정 전체의 투과 함수는 격자를 나타내는 투과 함수인 델타 함수와 기저의 투과 함수의 콘볼루션으로 표시할 수 있다. 단위포의 원점 격자를 나타내는 투과 함수인 델타 함수를 $D(\vec{r})$, 기저를 단위포로 잡아 단위포를 나타내는 투과 함수를 $m(\vec{r})$이라 하면, 결정 전체의 투과 함수는,

$$\phi_{\text{crystal}} = D(\vec{r}) * m(\vec{r}) \tag{7-48}$$

로 나타낼 수 있다.

따라서 회절파의 진폭은

$$\psi(\Delta\vec{k}) = \widetilde{D}(\Delta\vec{k})\widetilde{m}(\Delta\vec{k}) \tag{7-49}$$

가 된다. 여기서 $\widetilde{D}(\Delta\vec{k})$는 역격자를 나타내고 $\widetilde{m}(\Delta\vec{k})$는 단위포의 투과 함수를 푸리에 변환한 것이다. **단위포의 투과 함수를 푸리에 변환한 것을 $F(\Delta\vec{k})$로 정의하여 구조 인자 (structure factor)라 한다.** 따라서 결정에서 회절된 파의 진폭은,

$$\psi(\Delta\vec{k}) = \widetilde{D}(\Delta\vec{k})F(\Delta\vec{k}) \tag{7-50}$$

$$\phi_{\text{unit cell}}(\vec{r}) = \sum_j \phi_j * \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \tag{7-53}$$

과 같이 표시한다.

단위포에서 프라운호퍼 회절파의 진폭은 투과 함수의 푸리에 변환이므로,

$$F(\Delta\vec{k}) = \tilde{\phi}_{\text{unit cell}} \tag{7-54}$$

또는,

$$F(\Delta\vec{k}) = \sum_j \tilde{\phi}_j(\Delta\vec{k}) \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j)\,. \tag{7-55}$$

여기서 $\tilde{\phi}_j(\Delta\vec{k})$는 한 원자에서 회절된 파의 진폭인데 전자의 경우 $f_j^{el}(\Delta\vec{k})$로, x-선의 경우 x-선 산란 계수와 전자 하나에 대한 회절 진폭을 곱하여 $f_j^x(\Delta\vec{k})\psi_e$로 표시한다. 원자 하나에서 회절된 파의 진폭 $\tilde{\phi}_j(\Delta\vec{k})$를 $f_j(\Delta\vec{k})$라 하면 단위포에서의 회절파의 진폭, 즉 구조 인자는

$$F(\Delta\vec{k}) = \sum_j f_j(\Delta\vec{k}) \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \tag{7-56}$$

이 된다.

전파 인자를 무시하고 식 (7-51)을 다시 쓰면 결정에서 회절파의 진폭은

$$\begin{aligned} \psi(\Delta k) &= F(\Delta k)\sum_n \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \\ &= \sum_j f_j(\Delta k) \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \sum_n \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \end{aligned} \tag{7-57}$$

격자 병진 벡터로

$$\vec{r}_n = u\vec{a} + \upsilon\vec{b} + w\vec{c} \tag{7-58}$$

로 표시한다. 여기서 u, υ, w는 정수이다. 이 3차원 격자를 델타 함수로 표시하면, $\sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n)$ 이고, 이 3차원 격자에서 회절된 파의 진폭은 델타 함수의 푸리에 변환이므로,

$$\sum_n \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_n) = \sum_{u\upsilon w} \exp\{-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot (u\vec{a} + \upsilon\vec{b} + w\vec{c})\}$$

지수의 합이기에 곱으로 나타냄

$$= \sum_u \exp(-2\pi i u \Delta\vec{k} \cdot \vec{a}) \sum_\upsilon \exp(-2\pi i \upsilon \Delta\vec{k} \cdot \vec{b}) \sum_w \exp(-2\pi i w \Delta\vec{k} \cdot \vec{c}) \tag{7-59}$$

이다.

윗식에서 각 합계는 격자가 무한대로 배열되어 있으므로 u, υ, $w \to \infty$라 생각하면 각각

$$\sum_u \exp(-2\pi i u \Delta\vec{k} \cdot \vec{a}) \cong \frac{1}{1 - \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{a})} \tag{7-60}$$

무한등비함수

의 형식으로 표시할 수 있다. 따라서 단위포가 무한대로 배열되어 있는 결정인 경우,

$$\sum_n \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \cong \frac{1}{1 - \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{a})} \frac{1}{1 - \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{b})} \frac{1}{1 - \exp(-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{c})} \tag{7-61}$$

n_1, n_2 와 n_3 가 정수일 때

$$\Delta\vec{k}\cdot\vec{a} = n_1, \quad \Delta\vec{k}\cdot\vec{b} = n_2, \quad \Delta\vec{k}\cdot\vec{c} = n_3 \tag{7-62}$$

이면,

$$\begin{aligned}\exp\,(-2\pi i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}) &= \exp\,(-2\pi i\Delta\vec{k}\cdot\vec{b}) \\ &= \exp\,(-2\pi i\Delta\vec{k}\cdot\vec{c}) \\ &= 1\end{aligned} \tag{7-63}$$

이 되어 식 (7-61)에서 $1/\{1-\exp\,(-2\pi i\Delta\vec{k}\cdot\vec{a})\}$ 의 값 등이 무한대로 올라가고, 나머지 부분에서의 작은 값을 무시하면 $\Delta\vec{k}$ 공간에서 델타 함수가 배열되어 있는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 식 (7-61)은

$$\begin{aligned}\sum_n \exp\,(-2\pi i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}_n) &= \sum_h \delta\left(\Delta\vec{k}-\frac{h}{\vec{a}}\right)\sum_k \delta\left(\Delta\vec{k}-\frac{k}{\vec{b}}\right)\sum_l \delta\left(\Delta\vec{k}-\frac{l}{\vec{c}}\right) \\ &= \sum_h \delta(\Delta\vec{k}-h\vec{a}^*)\sum_k \delta(\Delta\vec{k}-k\vec{b}^*)\sum_l \delta(\Delta\vec{k}-l\vec{c}^*) \\ &= \sum_{h,k,l} \delta(\Delta\vec{k}-\vec{g}^*)\end{aligned} \tag{7-64}$$

또한 만족한다. 윗식 (7-64)와 (7-67), (7-68)에서 $\Delta\vec{k} = \vec{g}^*$ 이면, 역격자 공간에서 회절파의 진폭이 항상 무한대로 되어, 회절파의 강도가 강한 회절이 일어난다.

앞에서 1차원 격자의 푸리에 변환이 역격자가 되듯이 3차원 격자도 푸리에 변환시 역격자가 된다.

$$|\Delta\vec{k}| = 2k' \sin\frac{\theta}{2} \tag{7-69}$$

이므로,

$$|\Delta\vec{k}| = 2\frac{1}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \tag{7-70}$$

또는

$$|\Delta\vec{k}| = 2\frac{1}{\lambda} \sin\theta_B \tag{7-71}$$

로 쓴다. 역격자 벡터의 크기는 면간 거리의 역수이므로,

$$|\vec{g}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{3-52}$$

이고 $\Delta\vec{k} = \vec{g}^*$ 이면 회절파의 진폭이 무한대로 되어 회절이 일어나므로 이것을 식 (7-71)에 대입하여 정리하면

$$2\frac{1}{\lambda} \sin\theta_B = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{7-72}$$

또는

$$2d_{hkl} \sin\theta_B = \lambda \tag{7-73}$$

§ 7-2-3 구조 인자

앞에서 라우에 조건인 $\Delta\vec{k} = \vec{g}^{*}_{hkl} = h\vec{a}^{*} + k\vec{b}^{*} + l\vec{c}^{*}$ 를 만족하는 경우 회절이 일어나는

을 알았다. 그러면 결정 구조에 따라서 어떻게 회절이 일어나는지 라우에 조건을

알아보기로 하자. 식 (7-56)에서 구조 인자를

$$F(\Delta\vec{k}) = \sum_{j} f_{j}(\Delta\vec{k}) \exp\left(-2\pi i \Delta\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}\right)$$

로 나타내었다. 여기서 기저인 단위포 내의 원자 위치를 나타내는 $\vec{r}_j$ 를

$$\vec{r}_j = u\vec{a} + \upsilon\vec{b} + w\vec{c}, \quad (u, \upsilon, w < 1)$$

로 표시하고, 회절이 일어나기 위한 라우에 조건, $\Delta\vec{k} = \vec{g}^{*}_{hkl} = h\vec{a}^{*} + k\vec{b}^{*} + l\vec{c}^{*}$ 를

$$F = \sum_{j} f_{j} \exp\left\{-2\pi i(hu + k\upsilon + lw)\right\}$$

로 나타낼 수 있다.

먼저 간단한 결정 구조에 대해 구조 인자를 알아보기로 하자. 단순 입방의 경우, 기저는 000 위치에 있는 원자 하나이다. 따라서 구조 인자를 나타내는 식 (7-77)에서 u, v, w에 각각 0, 0, 0을 대입하면,

$$\begin{aligned} F &= \sum_i f_i \ \exp\{-2\pi i(hu + kv + lw)\} \\ &= f_A \ \exp\{-2\pi i(0+0+0)\} \\ &= f_A \end{aligned} \tag{7-78}$$

을 얻을 수 있다. 회절 강도는 구조 인자의 공액 복소수 곱에 비례하므로

$$I = F^2 = f_A^2 \tag{7-79}$$

가 되어 $h\,k\,l$에 상관없이 모든 $h\,k\,l$ 면에 대해 회절 강도를 지닌다.

체심 입방의 결정 구조는 기저가 0 0 0, 1/2 1/2 1/2 에 있는 두 개의 원자로 구성되므로 식 (7-77)의 u, v, w 대신에 각각 0 0 0, 1/2 1/2 1/2 을 대입하면,

$$\begin{aligned} F &= \sum_i f_i \ \exp\{-2\pi i(hu + kv + lw)\} \\ &= f_A[\exp\{-2\pi i(0+0+0)\} + \exp\{-2\pi i(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2})\}] \\ &= f_A[1+\exp\{-\pi i(h+k+l)\}] \end{aligned} \tag{7-80}$$

이 된다. $(h+k+l)=$(짝수)일 경우,

$$
\begin{aligned}
F &= f_A[1+\exp\{-\pi i(2n)\}] \\
&= f_A(1+1) \\
&= 2f_A
\end{aligned}
\tag{7-81}
$$

이 되어 회절 강도가 있게 된다. 이 때 회절 강도는

$$
\begin{aligned}
I &= F^2 = (2f_A)^2 \\
&= 4f_A^2
\end{aligned}
\tag{7-82}
$$

가 된다. 만약 $(h+k+l)=$(홀수)라면 구조 인자 F는

$$
\begin{aligned}
F &= f_A[1+\exp\{-\pi i(2n+1)\}] \\
&= f_A(1-1) \\
&= 0
\end{aligned}
\tag{7-83}
$$

$$
I = F^2 = 0 \tag{7-84}
$$

면심 입방의 결정 구조일 때, 기저는 0 0 0, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 그리고, 0 1/2 1/2 에 있는 네 개의 원자로 구성되므로 식 (7-77)의 u, υ, w 대신에 각각을 대입하면,

$$
\begin{aligned}
F &= \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(hu + k\upsilon + lw)\} \\
&= f_A [\exp\{-2\pi i(0+0+0)\} + \exp\{-2\pi i(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+0)\} \\
&\quad + \exp\{-2\pi i(\frac{h}{2}+0+\frac{l}{2})\} + \exp\{-2\pi i(0+\frac{k}{2}+\frac{l}{2})\}] \qquad (7\text{-}85) \\
&= f_A [1+\exp\{-\pi i(h+k)\} + \exp\{-\pi i(h+l)\} + \exp\{-\pi i(k+l)\}]
\end{aligned}
$$

가 된다. 만약 h, k, l 이 모두 짝수거나 모두 홀수라면 이들의 세 가지 합인 $(h+k)$, $(h+l)$, $(k+l)$이 모두 짝수가 되어 윗식의 모든 항의 값이 1 이 된다. 따라서 구조 인자 F는

$$F = 4f_A \qquad (7\text{-}86)$$

이 된다. 따라서 회절 강도는

$$
\begin{aligned}
I &= F^2 = (4f_A)^2 \\
&= 16f_A^2 \qquad (7\text{-}87)
\end{aligned}
$$

면심 입방의 결정 구조일 때, 기저는 0 0 0, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 그리고, 0 1/2 1/2 에 있는 네 개의 원자로 구성되므로 식 (7-77)의 u, υ, w 대신에 각각을 대입하면,

$$
\begin{aligned}
F &= \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(hu + k\upsilon + lw)\} \\
&= f_A [\exp\{-2\pi i(0+0+0)\} + \exp\{-2\pi i(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+0)\} \\
&\quad + \exp\{-2\pi i(\frac{h}{2}+0+\frac{l}{2})\} + \exp\{-2\pi i(0+\frac{k}{2}+\frac{l}{2})\}] \\
&= f_A [1+\exp\{-\pi i(h+k)\} + \exp\{-\pi i(h+l)\} + \exp\{-\pi i(k+l)\}]
\end{aligned} \tag{7-85}
$$

가 된다. 만약 h, k, l 이 모두 짝수거나 모두 홀수라면 이들의 세 가지 합인 $(h + k)$, $(h + l)$, $(k + l)$이 모두 짝수가 되어 윗식의 모든 항의 값이 1 이 된다. 따라서 구조 인자 F 는

$$F = 4f_A \tag{7-86}$$

이 된다. 따라서 회절 강도는

$$
\begin{aligned}
I &= F^2 = (4f_A)^2 \\
&= 16f_A^2
\end{aligned} \tag{7-87}
$$

이 되어 회절 강도가 있게 된다. 만약 h, k, l 이 두 개가 짝수이고 하나가 홀수이거나, 한 개가 짝수이고 두 개가 홀수로 짝수와 홀수가 섞여 있다면 모든 항의 합은 0 이 된다. 예를 들어 h 와 l 이 홀수이고 k 가 짝수인 112 라 하면

$$F = 0 \tag{7-88}$$

$$I = F^2 = 0 \tag{7-89}$$

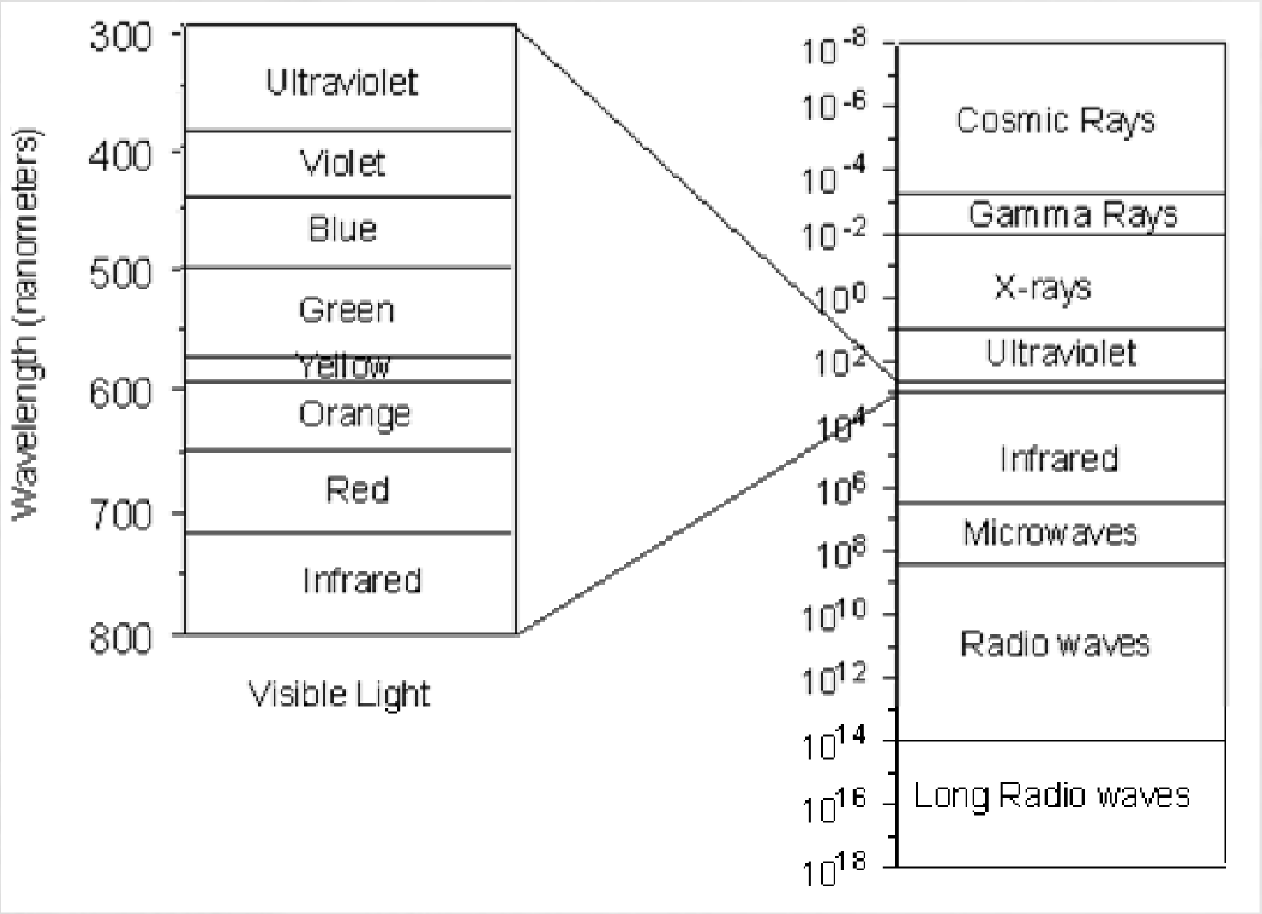
Chapter. 8 X-ray and interaction with solid

X-Ray Crystallography

- Prior to the discovery of X-rays by Conrad Roentgen in 1895, crystallographers had deduced that crystals are made of an orderly arrangement of atoms.
- And crystallographers could infer something about this orderly arrangement from measurements of the angles between crystal faces.
- The discovery of X-rays gave crystallographers a powerful tool that could "see inside" of crystals and allow for detailed determination of crystal structures and unit cell size.
- Here we discuss the application of X-rays, not so much in terms of how they are used to determine crystal structure, but how they can be used to identify minerals.

X-rays and the Production of X-rays

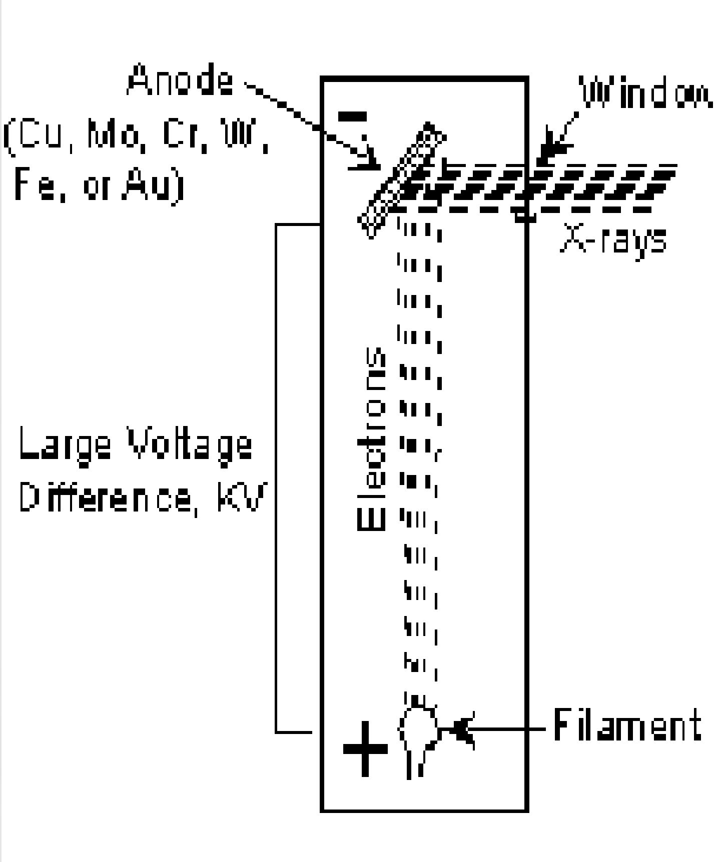
- X-rays are electromagnetic radiation with wavelengths between about 0.02 Å and 100 Å (1Å = 10^{-10} meters).
- They are part of the electromagnetic spectrum that includes wavelengths of electromagnetic radiation called visible light which our eyes are sensitive to (different wavelengths of visible light appear to us as different colors). Because X-rays have wavelengths similar to the size of atoms, they are useful to explore within crystals.



300
400
500
600
700
800
Wavelength (nanometers)
Ultraviolet
Violet
Blue
Green
Yellow
Orange
Red
Infrared
Visible Light
10^{-8}
10^{-6}
10^{-4}
10^{-2}
10^{0}
10^{2}
10^{4}
10^{6}
10^{8}
10^{10}
10^{12}
10^{14}
10^{16}
10^{18}
Cosmic Rays
Gamma Rays
X-rays
Ultraviolet
Infrared
Microwaves
Radio waves
Long Radio waves

- The energy of X-rays, like all electromagnetic radiation, is inversely proportional to their wavelength as given by the Einstein equation: $E = h\nu = hc/\lambda$
- where E = energy
  h = Planck's constant, 6.62517×10^{-27} erg·sec
  ν = frequency
  c = velocity of light = 2.99793×10^{10} cm/sec
  λ = wavelength
- Thus, since X-rays have a smaller wavelength than visible light, they have higher energy. With their higher energy, X-rays can penetrate matter more easily than can visible light.
- Their ability to penetrate matter depends on the density of the matter, and thus X-rays provide a powerful tool in medicine for mapping internal structures of the human body (bones have higher density than tissue, and thus are harder for X-rays to penetrate, fractures in bones have a different density than the bone, thus fractures can be seen in X-ray pictures).

- X-rays are produced in a device called an ***X-ray tube***. Such a tube is illustrated here.
- It consists of an evacuated chamber with a tungsten filament at one end of the tube, called the cathode, and a metal target at the other end, called an anode.
- Electrical current is run through the tungsten filament, causing it to glow and emit electrons. A large voltage difference (measured in kilovolts) is placed between the cathode and the anode, causing the electrons to move at high velocity from the filament to the anode target.
- Upon striking the atoms in the target, the electrons dislodge inner shell electrons resulting in outer shell electrons having to jump to a lower energy shell to replace the dislodged electrons.



These electronic transitions results in the generation of X-rays. The X-rays then move through a window in the X-ray tube and can be used to provide information on the internal arrangement of atoms in crystals or the structure of internal body parts.