자성 X-선 산란

DOI: 10.3938/PhiT.24.043

구 태 영

Magnetic X-ray Scattering

Tae-Yeong KOO

Magnetic materials research based on X-ray scattering is introduced by reviewing its history and current status. The prospect of using resonant X-ray scattering as a new core-level spectroscopic tool is briefly discussed.

빛과 물질의 상호작용

양자역학이 1930년 이전에 슈뢰딩거, 하이젠베르크, 그리고 디랙 등에 의해 미시세계를 지배하는 물리원리로서 완성되고, 그 후 20년이 지난 1950년 바로 직전에 슈윙거, 파인만, 토모나가에 의해서 양자 전기동역학의 양자장이론이 정립되면서 빛과 물질의 상호작용에 관한 이해의 근본적인 틀은 일단락되었다.^[1] 여기에는 거시적 세계의 현상 기술을 위한 미시적 세계의 근본 상호작용 원리가 포함되어 있기 때문에 모든 물질 세계의 거동을 이해하기 위한 출발점으로 볼 수 있다. 20세기 물질과학의 화두라 할 수 있는 물질의 결정구조와 전자 에너지구조, 그리고 나아가서 전자간 강상작용에 따른 기존 이해들의 확장 및 이를 바탕으로 새롭게 특성이 설계된 물질합성이라는 관점에서 볼 때, 빛 특히 X-선 영역의 빛은 물질 자체의 운동량 및 에너지 영역을 고려할 때 매우 중요한 역할을 해 왔다. 이는 빛의 분산 특성상 X-선 영역의 파장이 물질의 원자수준의 기하학적 구조를 결정짓는 거리에 해당될 뿐만 아니라, 또한 X-선 영역의 에너지가 특정 원자들의 안쪽 준위 (Inner Shell) 에너지에 해당되어 분광학적 연구도 동시에 가능해진다는 장점 때문이었다.

고전적으로 혹은 양자역학적으로도 물질은 한 마디로 4차원 전류밀도로 기술된다. 즉 시간 성분인 전하밀도와 공간성분인 3차원 벡터 전류밀도가 다른 아닌 우리가 기술하고자 하는 물질의 수학적 나뭇(representation)이다. 빛은 질량이 없는 스핀 1인 게이지 입자이고, 또한 말 그대로 빛의 속도로 달려간다는 제약조건에서 3개의 스핀 자유도 가운데 두 개만이 독립적으로 나타나서 편광상태를 정의하게 된다. 편광은 광자의 스핀 각운동량에 해당되는 자유도다. 물질의 구조, 단지 기하학적인 구조가 아닌 확장된 개념으로서의 일반적 구조를 살펴보기 위한 가장 자연스럽고 또한 강력한 방법 가운데 하나가 빛과 물질간의 상호작용을 설명하는 양자 전기동역학에 기반을 둔 산란실험일 것이다. 우리가 살펴보고자 하는 물질, 일반적으로 원자들의 집단으로 응집되어 있는 상태의 물질을 빛이 가지는 자유도인 에너지, 운동량 그리고 각운동량, 이 세 가지 물리량으로 잘 정의된 초기상태를 가진 빛을 물질과 상호작용을 일으킬 수 있게 물질에 조사한 뒤에 물질로부터 산란되어 나오는 빛의 특성, 역시 에너지, 운동량 그리고 각운동량을 측정한다면, 측정된 변화량의 투영된 부분 내에서 우리는 물질의 상태를 알고 있다고 말할 수 있다. 실제로 일반적인 산란실험에서 측정하는 미분산란단면적(Differential Scattering Cross Section)은, 가장 기여도가 큰 부분만 고려해 보면, 각각의 변화량에 해당되는 성분별 상관함수가 된다. 가장 커다란 산란단면적 기여도인 전하밀도성분에 해당되는 산란단면적은 다른 아닌 전하밀도의 두 점 상관함수의 운동량 변화량에 해당되는 푸리에 성분이라는 것이다. 다시 말해서 임의로 선택된 한 점에서의 밀도와 그렇게 선택된 점으로부터 특정한 위치방향에 놓여있는 점에서의 밀도간의 상관함수에 물질의 공간분포에 관한 규칙성의 정보가 들어 있다는 말이 된다. 따라서 운동량 변화량 성분으로 측정된 산란분포 실험결과에 등방적이지 않으면

저자약력

구태영 박사는 포항공과대학교 물리학과 이학박사(1998)로서 2002년부터 포항공속기연구소의 공명X-선 산란 빔라인 매니저로 재직 중이다. (ktypmk@postech.ac.kr)

REFERENCES

- [1] J. Schwinger, Phys. Rev. **74**, 1212 (1948); R. Feynman, Phys. Rev. **76**, 769 (1949); S. Tomonaga, Phys. Rev. **74**, 224 (1948); Phys. High Hightech. **24**(5), 2-29 (2015).

서 일정한 규칙성을 가진 법칙을 부여할 수 있다는 사실 자체가 다른 어떤 물질 내부구조의 기하학적 배치를 나타내는 것이고, 이를 정량화 시킨 것이 X-선 회절실험을 통한 물질의 결정학적 구조분석이라 할 수 있다.^[2] 대부분의 산란 실험은 위의 범주에서 논의되어왔다.

일반적으로 X-선 회절을 활용한 물질연구는 물질을 구성하는 원자들의 공간배치의 규칙성에 초점을 맞추어 왔기 때문에, 입사 X-선의 에너지를 물질을 구성하는 특정 원자의 흡수단에서 되도록이면 멀리 떨어져 있는 특정 에너지에 맞추고 (물론 Characteristic X-ray Line을 사용하면 자연스럽게 그 같은 방식이 되겠지만 방사광을 이용하는 실험의 경우에는 연속적인 스펙트럼 상에서 임의로 하나를 선택해야 하기 때문에), 산란된 X-선 에너지 성분은 준탄성산란형태(즉 산란된 X-선의 에너지를 비교적 넓은 영역, 예를 들어 수백 전자볼트에서 측정할 수 있게 만든 다음, 별도의 에너지 분석을 하지 않는 경우를 말함)로 추려서 활용되어 왔다. 그리고 입사 X-선의 편광조건도 광원에 따라서 다양하게 정의될 수 있겠지만, 이 역시 별도의 산란 X-선의 편광분석 없이 이용되어 왔다. 하지만 물질의 특성에 따라서 빛의 편광상태를 바꾸는 상황도 일어나고, 광학 라만 실험에서와 같이 에너지 변화를 겪는 상황도 발생할 수 있다. 설사 에너지 변화에 초점을 맞추는 비탄성 X-선 산란이 아니더라도, 입사되는 X-선의 에너지가 물질 내의 특정원자의 흡수단과 같이 특별한 에너지영역에 놓이게 되면 탄성영역이라 할지라도 매우 비정상적인 산란단면적의 변화를 야기시킬 수 있다. 따라서 복잡해지는 물질구조와 미묘한 물질거동의 변화를 매우 큰 산란대비를 가지고 부각시켜서 살펴볼 수 있기 위해서는 X-선의 모든 특성을 적극 활용하는 X-선 산란 실험기법이 필수적이라 할 것이다.

자성물질

물질의 자기적 특성은 자기모멘트의 존재에 의해서 발현된다. 자기모멘트는 전체 각운동량에 비례해서 나타나는 것은 아니지만, 여하튼 Lande g-factor에 따라서 오비탈 및 스핀 각운동량 각각의 기여도를 가지게 된다. 자성을 가지는 원소들은 일반적으로 전이 금속과 희토류 금속과 같이 완전히 채워지지 않은 d 및 f 오비탈의 전자를 가지게 된다. 전이금속 $3d$ 의 경우에는 결정구조 속에서 주위 결정장의 영향을 받아서 오비탈이 자유도를 가지지 못하고 소멸되는 소위 말하는 Orbital Quenching 효과로 스핀성분만의 기여도가 주를 이루는 반면, 희토류 금속의 경우에는 $4f$ 전자들이 주위의 결정장의 영향을 작게 받을 수 있는 국소화된 상황에 놓여있기 때문에 오비탈의 영향까지 고려해 주어야만 전체 자기모멘트의 양을 올바르게

게 예측할 수 있다.

일단 특정 원자가 각운동량에 기인하는 자기 모멘트를 가지게 되면 물질 내에 전류밀도가 생기게 되고, 이 전류밀도는 전자밀도와 같이 X-선과 상호작용을 하게 된다. 특히 전자의 스핀은 전적으로 상대론적 논의의 결과물이다. 디랙이 상대론적 양자 방정식을 구축하려는 노력의 결과로 자연스럽게 나온 부수적인 자유도가 스핀이다.^[3] 따라서 자성을 띠는 물질과 X-선의 상호작용을 논하는데 있어서 상대론적 양자이론의 도입은 필수적인 것이다. 설사 비상대론적인 관점에서 시작해서 문제를 다룬다고 하더라도 상대론적 보정을 위해서는 결국 스핀과 관련된 상호작용들을 부자연스럽게 인위적으로 집어넣을 수밖에 없다.^[4] 따라서 스핀과 X-선의 상호작용에서 나타나는 현상에서는 상대론적 보정이라는 특성으로 인해 항상 X-선의 에너지와 전자의 정지질량의 에너지 비에 해당되는 값이 붙게 되는데, 이 값은 일반적인 X-선 산란실험의 에너지 영역을 10 keV로 놓고 전자의 정지 질량에 해당하는 에너지 값이 511 keV인 것을 고려하면, 대략 0.02 정도이고, 또한 자기모멘트를 만드는 쌍을 이루지 않는 전자의 개수가 일반적인 전하밀도 산란에 기인하는 전체 전자의 개수에 비해서도 매우 적은 값에 해당되므로, 전하와 X-선의 상호작용에 기인하는 일반적인 산란에 비교해 볼 때, 자성산란기여도가 더더욱 줄어들게 되는 것이다. 이러한 이유로 대개 X-선 산란현상에서의 자기효과는 무시 가능한 것으로 받아들여져 왔다.

X-선 원자산란인자

물질과의 상호작용을 통해서 산란된 X-선의 세기를 기술하는 방식은 다른 여타의 분야에서와 같이 철저하게 환원론(Reductionism)의 관점에 그 뿌리를 두고 있다. 물론 여러 대가들의 언급과도 같이 우리가 관심을 가지고 있는 많은 현상들이 이를 파괴하고 있는 상황을 쉽게 발견할 수 있기는 하지만 말이다.^[5] 서로 간의 상호작용이 없는 혹은 무시할 수 있을 정도로 작다고 가정할 수 있는 기본적인 빌딩 블록을 생각하는 것은 자연과학 현상기술의 가장 기본적인 접근법이라 할 수 있다. X-선 물리에서 말하는 특정 원자 혹은 이온의 산란인

REFERENCES

- [2] B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (Dover Pub., New York, 1990); B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction* (Addison-Wesley Pub. Co., c1978); J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics* (Wiley, New York, c2001).
- [3] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society A* **117**, 601 (1928).
- [4] M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57**(1), 3615 (1985).
- [5] P. W. Anderson, *Science* **177**, 393 (1972).

자(atomic scattering factor)가 바로 거기에 해당된다. 이는 매우 강력한 개념으로 문제를 단순하게 만들어 주어서 X-선을 주로 응용의 목적으로 활용하는 여러 분야의 획기적인 발전의 이유가 바로 여기에 있다고 볼 수 있다. 정리해 보면 주어진 원자나 이온을 구성하고 있는 각 에너지 준위의 전자의 파동 함수에서 확률밀도를 계산하고 전부 더해서 전체 전자밀도를 만들고 이를 푸리에 변환을 통해서 특정 운동량 성분을 계산하게 되면 이것이 다름 아닌 원자산란인자가 된다. 물론 일반적인 경우에는 자유원자의 상황을 가정해서 완벽한 구대칭의 등방적 특성을 가지게 되므로 스칼라로 기술되는 물리량이 된다. 이 또한 활용도를 극대화시킬 목적으로 아무런 물리적 근거는 없지만 5개의 가우스 함수와 상수항을 가진 형태의 현상론적 함수로 원자 및 이온산란단면적의 실험 및 이론 데이터에 맞추고, 이 과정에서 나타나는 11개의 매개변수 값을 모든 원자 및 이온에 관해서 표로 만들어 놓았다.^[6] 그리고 여기에 더해서 함수에 따른 보정을 위해 소위 말하는 분산보정을 에너지의 함수로 고려해 주는 표를 포함시키면,^[7] 일반적으로 물질의 X-선 구조분석을 위한 기본적인 최소한의 재료가 완성되는 것이다.

하지만 이것으로 설명할 수 있는 것은 평균적이고 개략적인 정도에 해당되는 전자밀도 분포에 관한 것이라, 마치 전자구조 계산을 위한 Density Functional Theory의 경우처럼, LDA+DMFT와 같은 좀 더 복잡하고 정교한 구조분석을 위한 준비단계를 마련해 주는 정도의 역할을 하고 있다고 볼 수 있다.^[8] X-선 물리의 최고의 관심사는 앞에서 언급한 등방성을 가지는 스칼라량으로서의 원자산란단면적의 가정을 재검토하고, 그 결과로 나타나는 비등방성 특성이 X-선 산란결과에 미치는 새로운 현상의 연구에 있다고 하겠다. 물질의 결정 내의 특정한 원자가 가질 수 있는 비등방성의 원인은 대표적으로 두 가지가 있는데, 하나가 주위의 결정환경에 기인하는 비등방성이다. 이는 흔히 화학적인 용어를 빌어 주위의 원자들과의 결합에서 오는 비등방성 혹은 고체상의 환경에 기인하는 효과로 불리기도 하는데, X-선 연구자들 사이에서는 ATS(Anisotropic Tensor Susceptibility)로 언급되는 부분이기도 하다.^[9] 그리고 또 다른 하나가 바로 여기에서 다루고 있는 자성효과다. 특정원자가 전자밀도의 관점에서는 등방적일지라도 자기모멘트라는 Axial Vector에 의해 부여된 특성에 의해서 비등방성을 가지게 된다는 것이다.

19세기 말에 완성된 결정구조의 분류를 위한 230개의 공간군에 나타나는 회절조건은 철저하게 앞에서 언급한 각 구성원자들의 등방성의 가정에 근거하고 있다.^[10] 만약 이러한 가정이 성립되지 않는다면, 특히 Screw Axis나 Glide Plane에 기인하는, 회절조건에 따라서 나타나지 말아야 하는 Forbidden

Fig. 1. Magnetic superlattice peaks of an antiferromagnetic NiO. Left: (1/2, 1/2, 1/2), Right: (3/2, 3/2, 3/2).^[12]

Peak에 관한 조건들은 더 이상 성립되지 않게 된다. 그리고 시간반전 대칭 연산자까지 포함시켜 기존의 공간군을 확장한 Shubnikov 자성군의 경우, 가장 단순한 경우로서 특정한 방향으로 자성의 방향이 결정된다는 Ising 조건 혹은 두 색(Two Color) 문제에서조차도 자성 공간군의 개수가 무려 1651개로 늘어나게 되어 문제의 복잡성과 다양성을 실감할 수 있게 된다.^[11]

비 공명 자성 X-선 산란

응집물질 내의 원자 혹은 이온이 자기 모멘트를 가지고, 또한 특정 온도 아래에서 이들 자기 모멘트 간의 상호작용의 결과로 자발적 대칭성 붕괴에 따른 질서인자가 생겨나게 되면, 물질은 자기 상전이의 결과로 새로운 자성구조를 가지게 된다. 이 경우에는 지금까지 일반 X-선 회절실험에서는 고려하지 않았던 장거리 질서인자로서의 자기 모멘트의 규칙적인 배열에 따른 자성 X-선 Bragg 픽이 창발한다. 반강자성 구조 하에서는 결정학적 단위 셀보다 더 큰 구조의 자성 규칙성으로 인해 초격자 형태의 자성픽이 나타나는데, 이는 전하산란에 기인하는 일반 Bragg 픽의 위치에 중첩되어 나타나는 강자성 시료의 자성픽에 비해 비교적 쉽게 그 존재를 확인할 수 있기 때문에, 최초의 X-선 자성픽 연구에 사용된 시료는 다름 아닌 반강자성 NiO 단결정이었다.^[12] 1972년 F. De Bergevin과 M. Brunel이 이 실험을 수행하기 위해서 사용한 X-선 광원이 불과 1 kW도 채 되는 얇은 봉해진 튜브 광원이었고, 우주선에 기인하는 배

REFERENCES

- [6] D. Waasmaier and A. Kirfel, *Acta Cryst. A* **51**, 416 (1995).
- [7] D. T. Cromer and D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [8] V. Anisimov and Y. Izyumov, *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials* (Springer, 2010).
- [9] D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Cryst. A* **38**, 62 (1982); V. E. Dmitrienko, *Acta Cryst. A* **39**, 29 (1983); P. Carra and B. T. Thole, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1509 (1994).
- [10] *International Tables for Crystallography A*, edited by T. Hahn, Fifth Edition (2005).
- [11] D. B. Litvin, *Magnetic Group Table, Part 1 & 2* (2014). Available from the International Union of Crystallography.
- [12] F. de Bergevin and M. Brunel, *Phys. Lett. A* **39**, 141 (1972).

경복사의 세기를 줄이기 위해서 무려 10 cm 두께의 납으로 측정에 사용된 검출기 주위를 둘러쌌다. 자성 초격자 픽으로는 (1/2, 1/2, 1/2)와 (3/2, 3/2, 3/2) 두 개를 선택했고, 자기 상전이와 직결된 픽이라는 사실을 확인하기 위해서 두 개의 온도, 즉 상자성 온도와 반강자성 온도에서 각각 실험을 비교 진행했다. 스캔을 구성하는 각각의 각도 한 점에서 25분을 측정하였고, 하나의 스캔에 소요된 시간은 3일 가량이었다. 이렇게 해서 얻어진 실험결과를 그 역사적인 의미를 중시해서 그림 1에 나타내었다. 눈부시게 발달된 여러 실험환경에서 형성된 최근의 일반 실험상식에 비추어 볼 때 참으로 시사하는 바가 크다고 하겠다. 분자 혹은 고체 내의 전자에 기인하는 자성 X-선 산란에 대한 구체적인 언급은 1970년 P. M. Platzman과 N. Tzoar의 논문에서 명확하게 나타나지만,^[13] 이미 완성된 빛과 물질의 상호작용을 기술하는 전기동역학의 범주 내에 속하는 것이라, 이론적인 측면에서는 새로운 것을 언급하는 것이라 볼 수는 없다. 단지 그것이 구체적인 자성물질을 연구하는 실험 X-선 물리학자들의 일상생활의 범위로 들어왔다는 데에 그 의미를 둘 수 있을 것으로 본다.

한 개의 전자가 X-선과 상호작용하는 상황에서 상대론적 효과를 보정하는 방식으로 표현된 소위 말하는 Kramers-Heisenberg Hamiltonian $H = H_0 + H_1$ 은 아래와 같이 주어진다.^[4] 원자의 경우에는 구성하는 모든 전자에 관한 항을 포함시키고, 또한 결정의 경우에는 단위세포 내의 모든 원자들의 기여도를 포함시켜야 하지만, 여기서는 단일전자의 경우로 단순하게 표현하고, 단지 이 표현법을 상징적으로 받아들이는 것으로 하겠다.

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V,$$

$$H_1 = \left(-\frac{e\vec{A} \cdot \vec{p}}{mc} - \frac{eg}{2mc} \vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A} \right) + \left(\frac{e^2 \vec{A}^2}{2mc^2} - \frac{eg}{(2mc)^2} \vec{s} \cdot \left(-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) \times \left(-\frac{e}{c} \vec{A} \right) \right). \quad (1)$$

H_1 의 첫 번째의 항과 두 번째 항은 X-선과 관련된 벡터 포텐셜의 1차항 $O(A)$ 이고, 세 번째 및 네 번째 항은 벡터포텐셜의 2차항 $O(A^2)$ 에 해당된다. 산란실험의 경우, 초기조건과 최종 조건에서는 항상 한 개의 광자상태가 존재해야 하므로, $O(A)$ 에 해당하는 부분은 제2차 섭동이론에서, $O(A^2)$ 에 해당하는 부분은 제1차 섭동이론에서 다루어지게 된다. 제1차섭동이론에서 다루어지는 첫 번째 부분 $O(A^2, 1)$ 이 전자의 전하에 의한 X-선 산란을 기술하는 부분으로 일반적으로 Thomson Scattering으로 알려져 있는 부분인데, 대부분의 X-선 회절실험에서 유일하게 고려하는 항이 바로 이 부분이다. 그리고 두 번째 부분

Fig. 2. Feynman diagrams for the description of an interaction between X-ray and electron. Charge contribution (a) and spin contribution (b) in the first order perturbation theory and resonant part (c) and non-resonant part (d) in the second order process.

$O(A^2, 2)$ 이 전자의 스핀에 의한 X-선 산란을 기술하는 항이다. 이는 원자물리에서 핵의 전기장에 의해 속박된 전자를 기술하려 할 때 나타나는 스핀-오비탈 상호작용에 해당되는 부분이기도 하다. 제2차섭동의 경우에도 역시 전하에 해당되는 첫 번째 항 $O(A, 1)$ 과 스핀의 의존성을 가지는 두 번째 항 $O(A, 2)$ 으로 구성되는데, 두 번째 항은 일반적으로 Zeeman항으로 알려져 있는 부분이다. 제2차섭동의 경우에는 기저상태의 에너지와 중간 전이상태의 에너지 차이가 분모로 들어가는, 소위 말하는 Green 함수 혹은 Propagator 부분으로 인해 좀 더 복잡해지기는 하지만 이것으로 인해 다음 절에서 다루게 될 공명현상에 기인하는 자성산란 증폭이 발생하게 되는 매우 중요한 항이다. 각 항의 물리적인 원인이 명확한 것들이므로 개념적 복잡성은 없을 것으로 본다. 이들 상호작용을 고려해서 산란단면적 계산을 위해 직접적으로 활용되는 Feynman Diagram을 그림 2에 나타내었다. 공명부분, 즉 그림 2의 (c) 부분만을 제외시킨 자성산란 부분이 비공명 자성산란 영역에서 다루고 있는 부분인데, 이는 비교적 복잡한 X-선 편광의존성을 가지고 있다. 비공명 자성산란에서 스핀에 기인하는 부분은 그림 2의 (b)와 (d)에서, 그리고 오비탈에 기인하는 부분은 그림 2의 (d)를 통해서 들어오게 된다. 이 모든 것을 일반적인 방사광 실험조건과 직결되는 X-선의 선편광상태조건, 즉 입사광과 산란광이 이루는 산란평면 내에 편광벡터가 놓이는 π 편광상태와, 산란평면에 수직인 방향으로 편광벡터가 놓이는 σ 편광상태를 기준으로 2×2 형식의 행렬로 원자산란인자를 정리할 수 있는데, 각 벡터성분은 그림 3에 나타난 산란실험 좌표계를 도입하면 다음과 같이 실험결과 해석에 바로 활용될 수 있는 형태로 주어진다.^[14]

$$f_{mag}(\vec{q}) = -i\tau \frac{2\vec{S}(\vec{q}) \cdot \vec{\epsilon}_S + \vec{L}(\vec{q}) \cdot \vec{\epsilon}_L}{2}$$

REFERENCES

- [13] P. M. Platzman and N. Tzoar, Phys. Rev. B **2**, 3556 (1970).
- [14] M. Blume and D. Gibbs, Phys. Rev. B **37**, 1779 (1988).

Fig. 3. The coordinate system used in calculating the polarization dependence of X-ray scattering.

$$= -i\tau \begin{pmatrix} S_2 \sin 2\theta & -2\sin^2\theta [\cos\theta(L_1 + S_1) - S_3 \sin\theta] \\ 2\sin^2\theta [\cos\theta(L_1 + S_1) + S_3 \sin\theta] & \sin 2\theta (2L_2 \sin^2\theta + S_2) \end{pmatrix}. \quad (2)$$

여기에서 산란인자는 전자의 고전반경($r_e = \frac{e^2}{mc^2}$) 단위로 표현하였고, $\vec{S}(\vec{q})$, $\vec{L}(\vec{q})$, $\vec{\varepsilon}_S$, $\vec{\varepsilon}_L$ 는 각각 스핀 및 오비탈 자기모멘트의 푸리에 성분과 각 성분과 관련된 편광결합벡터를 나타내고, $\tau = \frac{\hbar\omega}{mc^2}$ 는 상대론적 보정의 결과로 항상 붙는 인자로 앞에서 설명한 바와 같이 이 인자와 자성에 기인하는 전자의 개수가 자성산란에 결과적으로 기여하는 정도를 결정하는데, 이러한 이유로 인해 자성산란이 일반 Thomson 전하산란에 비해 매우 작은 값을 가지게 된다. 구체적인 실험은 주로 $\sigma\sigma$ 와 $\sigma\pi$ 성분에 해당되는 M(11)와 M(21) 성분을 독립적으로 측정하는 방식으로 진행된다. 자성을 연구하는 전통적인 실험방법인 중성자산란의 경우와 비교해서 주목할 만한 사실은 중성자 자성산란의 경우, 산란인자가 오비탈과 스핀의 기여도를 구분할 수 없게 함께 묶인 형태($f_n \propto \mu_n \{\vec{q} \times [\vec{L}(\vec{q}) + 2\vec{S}(\vec{q})] \times \vec{q}\}$)로 산란단면적이 결정되는 반면에, 자성 X-선 산란의 경우에는 위에서 보인 것과 같이 스핀 부분의 편광결합벡터와 오비탈 부분의 편광결합벡터가 각각 구분되어 있어 편광상태분석을 통해서 스핀 기여도와 오비탈 기여도를 분리해서 살펴볼 수 있다는 커다란 장점이 있다. 이를 활용한 대표적인 연구결과로서 NiO의 오비탈 모멘트를 자기구역(Magnetic Domains)을 고려해서 측정한 예를 그림 4에 나타내었다.^[15] 실제 실험에서 항상 접하게 되는 자기구역은 결과해석의 복잡성을 야기시킨다. NiO의 경우 <111> 방향으로의 8개의 T-domain은 차지하고라도, 주어진 하나의 [111] T-domain 내에서도 3개의 S-domain이 나타나고, 시료의 이전 상태에 따라서 바뀌는 이들의 상대적인 비율은 시료를 산란벡터를 기준으로 회전시키는 azimuthal angle scan을 측정해서

Fig. 4. Spin form factor and orbital form factor in NiO.^[15]

앞에서 언급한 비공명 자성 X-선 산란해석을 통해 별도로 결정해야 한다. 그리고 스핀과 오비탈 모멘트의 운동량 의존성의 경우에도 자성 X-선 산란의 특성상 허용되는 특정 회절 픽을 선택해야 하기 때문에 이에 따른 운동량 전이량이 띄엄띄엄 있을 수밖에 없다.

공명 자성 X-선 산란

X-선 실험과학 및 이를 이용하는 활용분야에서 항상 회피해 왔던 복잡한 상황은 X-선이 물질을 구성하는 특정원자에 의해 비정상적인 흡수가 이루어지는 특정 에너지 근방이었다. 이 경우에는 산란단면적이 특정 원자 주위의 국소환경에 따라서 매우 복잡하고 또한 큰 폭으로 변화되기 때문에 기존에 표로만 들어 놓은 분산보정 혹은 이의 내삽법 정도의 수준으로는 현상을 설명하기 어렵기 때문이다. 이러한 이유로 초기에는 흡수 단 근방의 산란을 비정상적인 산란현상(Anomalous Scattering)이란 이름으로 부르기도 했다. 하지만 더 이상 이런 용어는 사용되지 않고 있다. 비정상적인 현상이어서 설명할 수 없는 현상이 아니기 때문이다. 지금은 대부분의 복잡한 관련현상을 특정 원자의 전기 다중극자 전이로 설명하고 있다. 복잡성을 야기시켰던 국소환경에 관한 민감도가 물질의 기하학적인 구조뿐만 아니라 전자에너지 구조를 동시에 살펴볼 수 있게 해서 오히려 매우 유용하게 이용되고 있는 실정이다. 공명과정에서 Core Level과 Valence Electron State 간의 전이가 이루어지고, 이 과정에서 자연스럽게 Valence Electron State의 정

REFERENCES

- [15] V. Fernandez *et al.*, Phys. Rev. B 57, 7870 (1998).

Fig. 5. Thomson charge X-ray scattering (Left) and resonant X-ray scattering without an explicit spin dependence (Right). (J. Als-Nielsen & D. McMorrow, Elements of modern X-ray physics, 2001)

보가 산란단면적에 반영되기 때문에, 이전에는 연구자들을 곤혹스럽게 만들었던 복잡성이 이제는 회절-분광학 연구를 위한 강력한 도구가 되어버렸다.

공명 X-선 자성산란 실험은 1985년 Kazumichi Namikawa 박사가 일본 KEK Photon Factory에서 강자성 Ni 단결정에 자기장을 인가해서 스핀의 방향을 180° 전환시키면서 (220) Bragg 픽의 세기의 비대칭 비율($R_u = \frac{I^\uparrow - I^\downarrow}{I^\uparrow + I^\downarrow}$)을 Ni K-흡수 단 근방에서 측정함으로써 시작되었는데, 이는 전하와 스핀 산란 기여도 사이의 간섭에 기인하는 것으로 밝혀졌다.^[16] 이후 1988년 Brookhaven National Laboratory의 Doon Gibbs가 NSLS와 CHESS에서 행한 실험을 통해서 Ho L-III 흡수단에서 자성에 기인하는 픽의 세기가 50배가량 증폭되는 결과를 보여주면서 본격적으로 공명 자성 X-선 산란연구가 활력을 띠게 되는 계기를 마련해 주었다.^[17] 곧 바로 기존 핵물리학의 γ -선 공명 다중극자 산란이론으로 무장한 이론가들에 의해 Ho에서 발견된 공명 증폭현상이 전자의 전기 다중극자 전이에 기인하는 것임이 밝혀졌다.^[18] 공명 X-선 산란의 자성에 대한 민감도는 전이과정에서 나타나는 교환상호작용 때문인데, 이는 공명 X-선 산란을 공명 X-선 교환 산란(Resonant X-ray Exchange Scattering)으로 부르는 이유이기도 하다. 원자물리에서 Slater-Condon Coulomb Exchange와 같은 맥락으로 볼 수 있겠다.

앞에서 다룬 비공명 상태에서 나타나는 자성산란과는 달리 공명 상태에서 나타나는 산란단면적은 일반적으로 X-선의 흡수와 직결되는 것이므로 복잡해진다. 그림 5의 오른쪽에 개략적으로 나타낸 공명 X-선 산란 그림에서 볼 수 있듯이 X-선 흡수뿐만 아니라 X-선 방출 과정을 동시에 포함하고 있기 때문에 Virtual Absorption으로 불리기도 한다. 경 X-선 영역의 짧은 파장에서는 광학 내지는 연 X-선 흡수에서 적용해왔던 전기 쌍극자 전이(E1) 근사가 더 이상 적용되지 않는 경우도 흔히 발생하게 되어 복잡성을 한층 증가시키기도 한다. 사중극자 전이(E2)까지도 포함시켜야 되므로 복잡한 고차 텐서 상호작용에 의한 보정이 상황에 따라서 매우 중요해지게 된다.^[19] 여하튼 앞에서 언급한 공명 X-선 자성산란 혹은 공명 X-선 교

환산란을 설명하기 위해서 일반적으로 고려하는 파이만 다이어그램은 그림 2의 (c)인데, 명시적으로 스핀에 의존하는 부분은 무시하고 오직 전자의 운동량에 의존하는 부분만을 고려한 항(그림 5 오른쪽)이 지금까지 알려진 대부분의 산란실험 해석을 위해 도입된 항의 전부이다.

$$f^{RES} = \frac{1}{m} \sum_n \frac{\langle f | e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \vec{\varepsilon}_{k'} \cdot \vec{p} | n \rangle \langle n | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\varepsilon}_k \cdot \vec{p} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega + i\frac{\Gamma_n}{2}}. \quad (3)$$

역시 여기에서도 산란인자는 전자의 고전반경($r_e = \frac{e^2}{mc^2}$)의 단위로 표현되었고, $|i\rangle, |f\rangle, |n\rangle$ 은 대개 기저상태인 초기상태, 말기상태, 그리고 중간과정의 전자상태에 해당되고, Γ_n 은 중간 전이상태에 해당하는 상태 n 의 전체 에너지 폭이고, $\vec{\varepsilon}$ 과 $\vec{p}$ 는 각각 빛의 편광벡터와 전자의 운동량을 나타낸다. 분모로 들어가는 에너지 성분이 공명상태, 즉 $E_i - E_n + \hbar\omega \approx 0$ 가 되는 조건에서 증폭 현상이 나타난다는 이유에서 공명 X-선 산란 항으로 부르는 것이다. 결국 $\langle f | \vec{p} | n \rangle = im\omega_{fn} \langle f | \vec{r} | n \rangle$ 을 이용하고 가장 낮은 근사항인 전극 쌍극자 E1 기여도만을 포함시켜 정리하면 비교적 간단해 보이는 다음의 수식이 얻어지는데, 이것은 공명 X-선 산란 해석의 가장 단순한 형태로 문제해결을 위한 기본적인 출발점에 해당된다. 여기에서는 산란인자가 스칼라 양이 아닌 2nd Rank Tensor 형식으로 표현되어 있다는 사실을 명확히 알 수 있게 된다.

$$f^{RES} \sim \sum_n \frac{\langle f | \vec{\varepsilon}_{k'} \cdot \vec{r} | n \rangle \langle n | \vec{\varepsilon}_k \cdot \vec{r} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega + i\frac{\Gamma_n}{2}}. \quad (4)$$

문제는 일반적으로 이것을 계산해서 실험결과해석에 적용하는 것이 결코 단순하지가 않다는 것이다. 응집물질 연구분야의 당면 관심사가 되고 있는 새롭게 발견된 물질의 경우, 결코 Valence Electron State에 관한 구체적 정보를 가지고 실험을 시작할 수는 없는 상황이다. 대개의 경우 매우 단순화된 모형을 활용한 개념적 접근만이 가능할 뿐이다. 특정 원자 하나에 기인하는 원자산란인자에서 출발한 우리의 논의가 결국 주위의

REFERENCES

- [16] K. Namikawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jap. **54**, 4099 (1985).
- [17] D. Gibbs *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 1241 (1988).
- [18] J. P. Hannon *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
- [19] K. D. Finkelstein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1612 (1992); D. H. Templeton and L. K. Templeton, Phys. Rev. B **49**, 14850 (1994).

영향 즉 고체상태의 영향을 받을 수밖에 없는 중간전이상태의 복잡한 전자구조에 의해 공명 X-선 산란단면적이 결정되는 상황에 도달하게 된다. 경우에 따라서는 Anderson Impurity Model과 같은 맥락의 유효모델에 따른 기술법의 도입이 요구되는 상황이라 할 수 있다. 여하튼 최근에는 Real space wave function method로 Cluster Calculation을 해서 공명 X-선 산란단면적을 산출하는 프로그램도 활용할 수 있게 되었다. 하지만 매우 단순한 모델을 가정하는 경우, 예를 들어서 Mn 산화물에서 발견되는 정적인 오비탈 배열을 Jahn-Teller 혹은 쿨롱 상호작용 모델로 기술하는 경우나 혹은 강한 스핀-오비탈 상호작용에 기인하는 Mott 절연체인 Ir 산화물과 같이 최종 전자상태가 매우 단순해서 앞에 붙는 공통인자를 제외한 나머지 부분의 해석적 표현까지 가능한 경우에는 직접 위의 원자산란인자를 계산하는 것도 가능해진다. 이해를 돕기 위해 일반적으로 진행되는 간단한 계산의 경우를 예를 들어 설명하면, 공명 부분의 파이만 다이어그램의 Propagator 부분에서 소위 말하는 Fast Collision Approximation이 적용될 수 있다고 가정하면, 이 경우엔 분모의 에너지 항이 바깥으로 나올 수 있게 되고, 이때 남게 되는 것이라고는 단순히 Excitation과 De-Excitation에 해당하는 전이진폭의 곱을 모든 가능한 중간상태에 관해서 계산하고 전부 더해서 얻게 되는 전체 산란 전이진폭이 된다. 각 전이진폭의 계산과정에서는, Core Level은 강한 스핀-오비탈 상호작용을 가지고 있고, Valence Level은 일반적으로 결정장에 따른 오비탈 상태로 쉽게 표현되므로, 우리는 직교 기저벡터 사용에 따른 계산의 편의를 위해서 기저 벡터를 통일하게 되고, 이 과정에서 Clebsch-Gordan Coefficient가 한번 나오게 된다. 그렇게 되면 같은 기저 벡터로 표현된 상태에 대한 1st Rank Spherical Tensor (E1 전이의 경우)의 전이진폭 즉 행렬성분을 계산하는 것만이 남게 되고, 이는 양자역학의 가장 중요한 정리 가운데 하나로 알려진 Wigner-Eckart Theorem을 이용해서, 또 다시 Clebsch-Gordan Coefficient (혹은 3-j Symbol)과 방향의존성을 가지지 않는 Reduced Matrix Element로 표현된다. 결론적으로 말하면 계산의 핵심이 되는 Excitation 혹은 De-Excitation 과정을 기술하는 전이진폭이 두 개의 Clebsch-Gordan Coefficient와 하나의 Reduced Matrix Element(RME)의 곱으로 귀착된다는 것이다. 따라서 고려해야 하는 각 단계에서의 모든 가능한 양자상태의 개수가 많지 않은 경우에는, 이 같은 방식으로 RME를 매개변수로 가지는 산란단면적의 해석적 표현까지 산출해 내는 것이 가능하다.

위에서 제시한 산란인자에 관한 식 (3)을 원자의 일반적 조건에 부합되게 X-선의 편광벡터와 평면파성분을 Vector Spherical Harmonics를 이용한 다중극자 포텐셜로 풀어서 정

Fig. 6. Measured resonant magnetic X-ray scattering results for the L-III edge of Ho (Left: Ref. [17]) and calculations of the resonant exchange scattering intensity based on the electric multipole transitions (Right: Ref. [18]).

리하면, 아래와 같이 비교적 단순한 형태의 확장된 산란인자 표현법을 얻을 수 있다.

$$f^{RES}(\omega) = 2\lambda \sum_{M=-L}^L [\vec{e}'^* \cdot \vec{Y}_{LM}(\vec{k}') \vec{Y}_{LM}^*(\vec{k}) \cdot \vec{e}] F_{LM}(\omega). \quad (5)$$

여기서 $\vec{Y}_{LM}$ 는 벡터 Spherical Harmonics를 나타내고, $F_{LM}(\omega)$ 에 공명형태의 에너지 의존성이 들어가 있다. 등방성 파괴는 자기모멘트의 방향을 나타내는 $\vec{z}$ 로 드러나는데, 편광 의존성과의 관계뿐만 아니라 자기모멘트의 방향 의존성이 부각되게 전기 쌍극자 전이과정만을 고려한 원자산란인자는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} f^{RES}(\omega) &= (\vec{e}' \cdot \vec{e}) F^{(0)} - i(\vec{e}' \times \vec{e}) \cdot \vec{z} F^{(1)} + (\vec{e}' \cdot \vec{z})(\vec{e} \cdot \vec{z}) F^{(2)}, \\ F^{(0)} &= \frac{3\lambda}{8\pi} (F_{11} + F_{1-1}), \\ F^{(1)} &= \frac{3\lambda}{8\pi} (F_{11} - F_{1-1}), \\ F^{(2)} &= \frac{3\lambda}{8\pi} (2F_{10} - F_{11} - F_{1-1}). \end{aligned} \quad (6)$$

비공명 자성 X-선 산란에서처럼 선편광 상태를 기술하기 위해 도입한 좌표계를 이용하면 공명 X-선 실험 해석을 위해서 실제로 현장에서 활용하게 되는 다음의 최종 산란인자표현법을 얻을 수 있다.

$$f^{RES}(\omega) = F^{(0)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} - iF^{(1)} \begin{pmatrix} 0 & z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta \\ -z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta & -z_2 \sin 2\theta \end{pmatrix} + F^{(2)} \begin{pmatrix} z_2^2 & -z_2(z_1 \sin \theta - z_3 \cos \theta) \\ z_2(z_1 \sin \theta + z_3 \cos \theta) & -\cos^2 \theta (z_1^2 \tan^2 \theta + z_3^2) \end{pmatrix} \quad (7)$$

위에서 정리한 내용을 기반으로 Ho L-III 흡수단 근방의 공명 자성 X-선 산란 실험결과와 최초의 이론적 설명을 보여주는 결과를 그림 6에 보여주었다. 그리고 최근에는 Modulation이 매우 길어서 연 X-선 영역의 파장에서도 Bragg 픽을 관찰할 수 있는 경우에는, 특히 3d 전이금속의 경우 산란단면적이 매우 큰 2p-3d (E1) 전이를 통해서 살펴보는 공명 연 X-선 연구 역시 매우 일반화되어 있는 상황이다.^[20]

지금까지 논의한 (1) Thomson 전하산란부분, (2) 비공명 상태에서의 자성산란부분, (3) 공명상태의 교환산란부분을 결합하고, 여기에서는 구체적으로 다루지는 않았지만 전기 쌍극자 전이에 국한시키는 경우엔 2nd Rank Tensor의 형태를 띠는 산란인자의 대칭성분에 기여하는 ATS를 포함시키면 대부분의 X-선 산란현상을 준탄성산란 범위에서 해석할 수 있다. 하지만 앞에서 언급하지는 않았지만 매우 중요한 의미를 가지는 것으로 RIXS로 알려져 있는 공명 비탄성 X-선 산란(Resonant Inelastic X-ray Scattering)이 있는데, 이는 응집물질 내에서 야기되는 다양한 여기 상태, 예를 들어 plasmon, charge-transfer gap, charge-density wave, magnon 혹은 orbiton과 같은 흥미진진한 현상을 직접 살펴볼 수 있어 X-선 산란 연구분야의 르네상스 시대를 여는 실험기법으로 언급되기도 한다.^[21] 이 연구영역은 본 주제의 범위를 넘어서는 것이므로 여기서 다루지는 못하지만 간접적으로나마 다양하게 확장된 공명 X-선 산란 기법이 가지고 있는 잠재력을 가늠하기에는 충분하리라 생각된다. 그림 7에 개략적으로 나타낸 것처럼 빛의 흡수와 방출 채널 모두를 산란 과정 속에 포함하고 있는 공명 X-선 산란은 물질의 결정구조 및 자성구조 더 나아가서 이제는 기존의 다른 Core-Level Spectroscopy 기법들과 함께 전자구조연구에도 적극 활용될 수 있는 실험 기법으로 자리잡았다고 하겠다.

Fig. 7. Various types of core-level spectroscopy techniques in the research of condensed matter system.

전 망

Compton이 1923년에 처음으로 비탄성 X-선 산란을 발견한 다음 불과 6년 뒤인 1929년에 DuMond이 Be에 이를 적용해서 살펴본 것이, 다름 아닌 당시에 치열한 논쟁을 통해서 정립 되려 하고 있는 양자역학의 결과로 나타나는 Fermi-Dirac 통계에 따른 전자거동이라는 사실을 상기해 보면, 뭔가 새로운 것이 추가될 때마다 뒤따르는 일들의 큰 의미를 가늠해 볼 수 있게 해준다. 기존의 공명 X-선 산란연구의 폭넓은 적용과 아울러 비탄성 공명 X-선 산란에로의 확장, 그리고 최근에 이슈가 되고 있는 새로운 차세대 광원인 XFEL을 활용한 X-선과 물질의 상호작용에 관한 연구는 이전에는 여러 가지 이유로 인해서 우리가 다룰 수 있는 영역 밖으로 잠시 미루어 놓았던 미지의 세계에 대한 탐구여로의 흥분되는 첫걸음이 될 것으로 확신한다.

REFERENCES

- [20] S. B. Wilkins *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 187201 (2003); T. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 236403 (2015).
- [21] L. J. P. Ament *et al.*, Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011); A. Kotani and S. Shin, Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).