



Univerza v Mariboru

Fakulteta za naravoslovje
in matematiko

Teoretični izračuni rentgenskih absorpcijskih spektrov

Diplomski seminar na študijskem programu 1. stopnje Fizika

Margerita Felicijan

Mentor: doc. dr. Robert Hauko

Maribor, 2021

FELICIJAN, M.: Teoretični izračuni rentgenskih absorpcijskih spektrov
Diplomski seminar, Univerza v Mariboru, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Oddelek za fiziko, 2020.

POVZETEK

V seminarju opišemo osnovne značilnosti rentgenske absorpcijske spektroskopije. Računamo absorpcijske spektre preprostih molekul in v kemijsko okolico nevezanih atomov v energijskem območju vezavnih energij notranjih elektronov. Osredotočimo se na spektre hidridov skupine $5p$ (SnH_4 , SbH_3 , TeH_2 in HI) na absorpcijskih robovih L_1 in L_3 . V okviru analize meritev in določitve parametrov posameznih absorpcijskih struktur si pomagamo z različnimi teoretičnimi izračuni. Nedavno je bil za izračun absorpcijskih spektrov razvit prosto dostopen program FDMNES, katerega teoretično ozadje temelji na teoriji gostotnega funkcionala. V seminarju predstavimo izračunane absorpcijske spektre hidridov skupine $5p$ na absorpcijskih robovih L_1 in L_3 s pomočjo programa FDMNES in jih primerjamo z izmerjenimi spektri. Primerjava izračunanih spektrov z izmerjenimi predstavlja test dosega programa in bo v pomoč pri analizi meritev. Ugotovimo, da se izračunani spektri molekul s krogelno simetrijo (večje število H atomov, absorpcijski rob L_1), dokaj dobro približajo izmerjenim.

Ključne besede: rentgenska absorpcija, absorpcijski robovi, elektronske korelacije, teorija gostotnega funkcionala (DFT), FDMNES.

ABSTRACT

In this seminar we describe the basic characteristics of the X-ray absorption spectroscopy. We are interested in absorption spectra of simple molecules and chemically non-bonding atoms in the energy range of ionisation energies of core electrons. We focus on spectras of the $5p$ (SnH_4 , SbH_3 , TeH_2 and HI) and $3p$ hydride molecules at absorption edges L_1 and L_3 . For analysis and extraction of parameters of individual absorption structures we use different theoretical calculations. Recently a freely available program FDMNES was developed to calculate absorption spectra. The program is based on the density functional theory. In the seminar, we present calculated L -edge absorption spectra of $5p$ hydrides and compare them with the measured ones. The comparison of the calculated and measured spectra is a test of the program's capabilities and will be helpful in the measurement analysis. We find that calculated spectras of molecules with spherical symmetry (with the larger numbers of H atoms, absorption edge L_1) are approximately similar to the measured spectras.

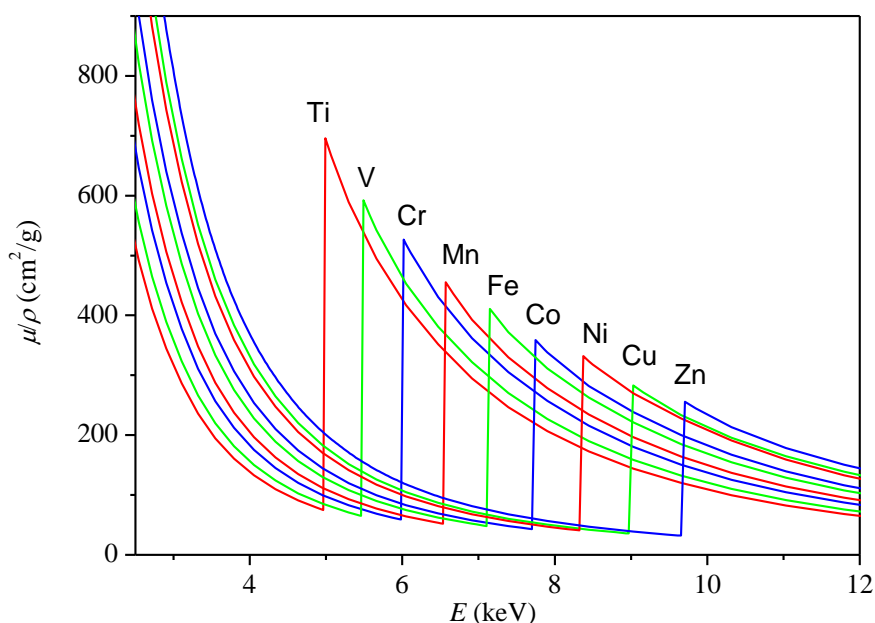
Key words: X-ray absorption, absorption edges, electron correlations, density functional theory (DFT), FDMNES.

Kazalo vsebine

1	Uvod	1
2	Atomi in molekule.....	3
2.1	Elektronska stanja v atomu	3
2.2	Molekulske orbitale	4
3	Absorpcija svetlobe	6
3.1	Absorpcija v atomih in molekulah.....	6
3.2	Rentgenski absorpcijski spektri	7
3.3	Spektralne strukture.....	9
4	Kemijsko računstvo	11
4.1	FDMNES	12
5	Rezultati in analiza	13
6	Zaključek	18

1 Uvod

Rentgenski absorpcijski spektri so vir osnovnih podatkov o atomu in so hkrati test različnih teoretičnih modelov, na katerih slonijo kemijski izračuni. V splošnem velja, da je absorpcija svetlobe v snovi na širokih energijskih intervalih monotono padajoča funkcija energije vpadnih fotonov. Izjema so skokoviti porasti absorpcije pri energijah, ki ustrezajo vezavnim energijam elektronov iz posameznih podlupin v atomih snovi. Skokovite poraste absorpcije imenujemo absorpcijski robovi. Absorpcijski robovi so povezani z elektronskimi korelacijami, ki opisujejo interakcijo med elektroni v elektronski strukturi kvantnega sistema. Energije absorpcijskih robov, ki so tipične značilnosti elementa, se pri jedrnih elektronih nahajajo v območju rentgenske svetlobe (slika 1). S fotoefektom na notranjih lupinah in analizo poteka absorpcije v okolici absorpcijskih robov preučujemo relaksacijske procese v atomu ob nastanku globokih vrzeli, sklopitve konfiguracij in usklajeno gibanje elektronov znotraj atoma.



Slika 1. Poenostavljeni prikaz absorpcijskih spektrov (masni absorpcijski koeficient μ/ρ v odvisnosti od energije E vpadnih fotonov) v okolici absorpcijskih robov zaporednih elementov. Prikazani so robovi K , ki ustrezajo fotoefektu najmočnejše vezanih notranjih elektronov v atomih [6].

Za preučevanje atomskih lastnosti so najbolj prikladne meritve na atomih, ki niso vezani v kemijsko okolico. Slednja spremeni obliko absorpcijskega roba, zaradi sipanja izhajajočega fotoelektrona na sosednjih atomih pa se s spreminjanjem energije vpadnih fotonov dodatno spreminja verjetnost za absorpcijo. V izmerjenih spektrih vezanih atomov opazimo nihanje absorpcije pri energijah nad absorpcijskim robom, kar imenujemo strukturni signal EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Intenzivnost nihanja je odvisna od povprečnega števila in vrste sosednjih atomov izbranega tarčnega elementa v merilnem vzorcu. V splošnem to nihanje preglasi majhne spremembe absorpcije, ki so posledica atomskih lastnosti preučevanega elementa in s tem onemogoča njegovo raziskovanje [1].

Priprave vzorcev za meritve rentgenskih absorpcijskih spektrov čistih atomov so zelo zahtevne. Poleg žlahtnih plinov (He, Ne, Ar, Kr, Xe), ki so naravno inertni in so v splošnem najbolj raziskani, so bili do sedaj izmerjeni atomarni spektri samo pri peščici elementov, večina od njih so bile hlapljive kovine. Eksperimenti so potekali pri visokih temperaturah, za vsak posamezni preučevani element pa je bilo potrebno posebej razviti (prirediti) absorpcijsko celico, znotraj katere se je nahajal plinasti merilni vzorec [1].

Podobne informacije kot pri meritvah na atomarnih vzorcih, lahko dobimo tudi iz absorpcijskih spektrov plinastih vzorcev iz preprostih molekul. Najbolj uporabne so molekule hidridov, pri katerih je centralni atom povezan vsaj z enim vodikovim atomom. Preprosta kemijska vez med centralnim in vodikovim atomom ne spremeni bistveno potenciala preučevanega atoma, izhajajoči fotoelektronski val pa se na lahkih vodikovih atomih samo šibko siplje. Ker ima strukturni signal EXAFS preprosto obliko in hitro zamre, se ga s precejšnjo zanesljivostjo lahko modelira in po potrebi pri analizi odstrani iz izmerjenih spektrov. Meritve rentgenskih absorpcijskih spektrov na vzorcih hidridov potekajo pri sobni temperaturi, priprava absorpcijskih celic in izvedba meritev pa sta kljub dodatnim varnostnim zahtevam zaradi strupenosti plinov lažje izvedljiva kot pri atomarnih vzorcih [12].

Zanesljivost izmerjenih parametrov in učinkovitost analize povečamo s primerjavo večjega števila izmerjenih spektrov sorodnih elementov. Z analizo spektrov zaporednih elementov iz periodnega sistema elementov, ki se razlikujejo zgolj za en zunanji elektron in en naboj v jedru, lahko bolje razumemo sklopitev elektronskih konfiguracij v začetnih in končnih stanjih posameznega atoma ali molekule. Sočasna analiza in medsebojna primerjava takšnih spektrov skupaj s primerjavo s spektrom pripadajočega žlahtnega plina olajša identifikacijo posameznih spektralnih struktur in omogoča preučevanje njihovega razvoja. Z analizo spektrov homolognih elementov iz periodnega sistema preučujemo vplive dodatno zapolnjene podlupine na mešanje elektronskih konfiguracij, preseke in relativne energije pragov sorodnih prehodov.

Izmerjene parametre prehodov primerjamo z različnimi teoretičnimi vrednostmi. Eksperiment in izračuni se vzajemno dopolnjujejo: že najbolj preprosti izračuni relativnih energij in intenzitet posameznih struktur v spektrih olajšajo njihovo identifikacijo, hkrati pa izmerjeni parametri dopolnjujejo in nadgrajujejo teoretične modele in pripomorejo k razumevanju procesov v atomu. Področje kemijskega računstva se ob skokovitem naraščanju računalniških kapacitet in ustreznih prosto dostopnih programov nenehno povečuje in je vedno bolj zanesljivo ter lahko vsaj delno nadomesti eksperiment.

Pred kratkim so bili prvič izmerjeni rentgenski absorpcijski spektri hidridov elementov skupine 5*p* kositra, antimona, telurja in joda: SnH₄, SbH₃, TeH₂ in HI [12]. Z meritvami se nadaljuje preučevanje hidridov že prej izmerjenih absorpcijskih spektrov hidridov elementov iz skupine 3*p* (PH₃, H₂S, HCl) in skupine 4*p* (GeH₄, AsH₃, SeH₂, HBr) [7, 13, 14]. Eksperimentalni rezultati iz skupin 3*p* in 4*p* so bili dopolnjeni z molekulskimi izračuni s programskim paketom ORCA [8] ter izračuni za prosti atom s programom HF86 [9].

Cilj diplomskega seminarja je predstaviti osnovne značilnosti rentgenske absorpcijske spektroskopije in z novim, prosto dostopnim programskim paketom FDMNES [10] izračunati absorpcijske spektre hidridov elementov skupine 5*p* v okolici absorpcijskih robov, povezanih s fotoefektom na notranjih lupinah, in jih primerjati z izmerjenimi spektri. Primerjava izmerjenih in teoretičnih spektrov bo test dosega programa, teoretični spektri pa bodo lahko v pomoč pri zahtevni analizi in luščenju absorpcijskih parametrov iz izmerjenih spektrov.

V diplomskem seminarju najprej v splošnem predstavim zgradbo atomov in molekul (poglavje 2), nato podrobneje opišem pojav absorpcije in ga povežem s spektralnimi strukturami (poglavje 3), kratkemu opisu delovanja programa FDMNES (poglavje 4) sledi predstavitev izračunanih spektrov in primerjava z izmerjenimi spektri (poglavje 5).

2 Atomi in molekule

Atom je najmanjši del snovi, ki ga kemijsko ne moremo razstaviti. Sestavljeni so iz jedra, v katerem se nahajajo protoni in nevtroni, in elektronske ovojnice z elektroni. Večji del mase atoma predstavlja atomsko jedro. Elektrone veže na jedro privlačna električna Coulombova sila, hkrati čutijo elektroni zaradi nje medsebojni odboj. Atomi so v povprečju nevtralni, iz njih lahko izbijemo negativne elektrone, tako dobimo atome z vrzeljo. Molekule so sestavljene iz atomov, ki jih povezujejo kemijske vezi. V tem poglavju opišemo elektronska stanja v atomih in molekulah.

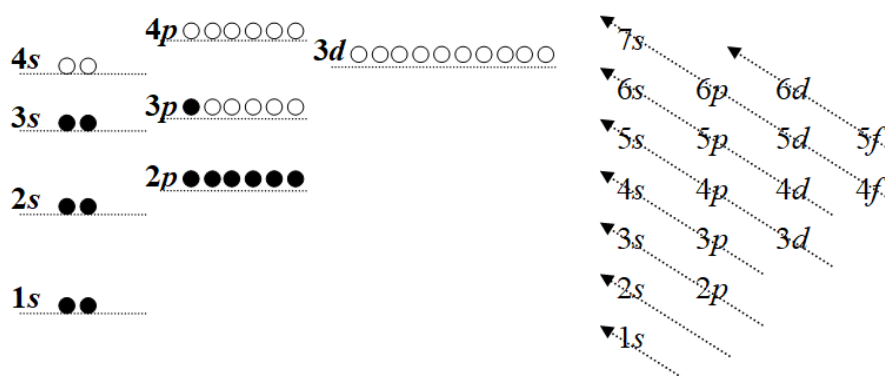
2.1 Elektronska stanja v atomu

Stanje posameznega elektrona v atomu opišemo s četverico kvantnih števil (n, l, m_l, m_s). Glavno kvantno število n je povezano z vezavno energijo elektrona in določa lupino, na kateri se nahaja elektron. Obhodno (tirno) kvantno število l je povezano z velikostjo obhodne (tirne) vrtilne količine elektrona in skupaj z glavnim številom določa elektronsko podlupino. Magnetno kvantno število m_l je povezano s komponento obhodne vrtilne količine v izbrani smeri, spinsko kvantno število m_s pa določa smer lastne (spinske) vrtilne količine elektrona. Veljajo relacije: $n = 1, 2, 3 \dots$; $l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$, $m_l = -l, (-l+1) \dots (l-1)$, $l; m_s = \pm \frac{1}{2}$. Alternativa je opis elektronskega stanja s četverico kvantnih števil (n, l, j, m_j), kjer je j kvantno število polne vrtilne količine (vsota obhodne in spinske vrtilne količine) in m_j magnetno kvantno število polne vrtilne količine. Za njih veljajo relacije: $j = (l \pm \frac{1}{2})$ za $l \neq 0$ in $j = \frac{1}{2}$ za $l = 0$; $m_j = -j, (-j+1) \dots (j-1), j$.

Dva elektrona znotraj atoma se morata razlikovati v vsaj enem od kvantnih števil (Paulijevo izključitveno načelo). Znotraj iste lupine je tako lahko največ $2n^2$ elektronov, znotraj iste podlupine pa največ $2(2l+1)$ elektronov. Prostor, kjer z veliko verjetnostjo najdemo posamezni elektron znotraj atoma, imenujemo atomska orbitala. Glede na obliko (simetrijo) ločimo *s*, *p*, *d* in *f* orbitale, ki ustrezajo obhodnim kvantnim številom $l = 0, 1, 2, 3$.

V primeru $l \neq 0$ pripišemo posameznim podlupinam še vrednost kvantnega števila polne vrtilne količine j . Tako si sledijo po vrsti stanja $1s, 2s, 2p^{1/2}, 2p^{3/2}, 3s, 3p^{1/2}, 3p^{3/2}, 3d^{3/2}, 3d^{5/2}...$ V rentgenski spektroskopiji označimo te elektronske podlupine in ustrezne absorpcijske robove s $K, L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 \dots$ Elektroni iz podlupine $1s$ so v atomu najmočneje vezani, pripadajoči absorpcijski rob K pa leži pri največji energiji.

Atomi posameznih elementov se med seboj razlikujejo po številu elektronov oz. protonov. Elektronska konfiguracija predstavlja razporeditev elektronov v atomu po podlupinah. V osnovnem stanju atoma zasedejo elektroni energijsko najnižja razpoložljiva stanja (orbitale) (slika 2).



Slika 2. Primer zasedenosti elektronskih podlupin ($1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, \dots$) pri aluminiju s 13 elektroni v osnovnem stanju in vrstni red polnjenja podlupin [6].

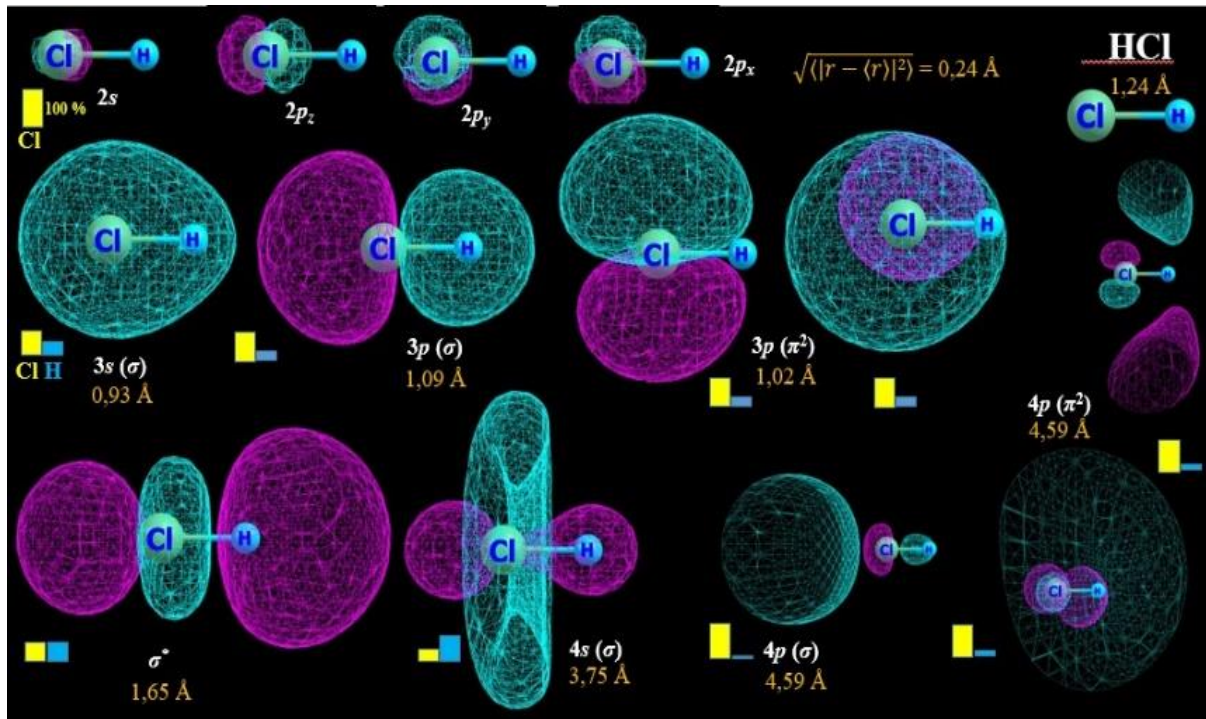
Elektroni iz iste (pod)lupine so v povprečju približno enako oddaljeni od jedra in imajo podobne vezavne energije. Z valenčnimi elektroni iz zunanje podlupine, ki so najmanj vezani na atomsko jedro, tvorijo atomi kemijske vezi. Ločimo atome z odprtimi valenčnimi podlupinami, in atome, katerih valenčna podlupina je popolnoma zapolnjena z elektroni. Slednje predstavljajo žlahtni plini, ki zato ne tvorijo kemijskih vezi in so naravno inertni.

V periodnem sistemu elementov so kemijski elementi razporejeni po vrstnem (atomske) številu Z , po zasedenosti posameznih lupin in podlupin in posledičnih kemijskih lastnostih. Elementi iz iste vrstice (perioda) imajo enako število lupin, elementi iz istega stolpca (skupina) pa enako število elektronov v valenčni podlupini.

2.2 Molekulske orbitale

Molekula je kvantno-mehanski sistem, sestavljen iz dveh ali več atomov. V grobem delimo kemijske vezi med atomi na kovalentne in ionske. Sposobnost za privlak valenčnih elektronov na atome opišemo z elektronegativnostjo atoma χ , kar posebej pride do izraza pri kovalentni vezi. Kovalentna vez, pri kateri si oba atoma delita elektronski par enakovredno, največkrat nastopa med istovrstnimi atomi ali med atomi, ki imajo približno enako močno vezane elektrone. Do nastanka ionske vezi pride s spajanjem dveh atomov z različno vezanimi

elektroni. Atom z manjšo elektronegativnostjo odda elektron in ima presežek pozitivnega naboja, atom, ki elektron prejme, pa ima presežek negativnega naboja. Težišči pozitivnega in negativnega naboja v molekuli z ionsko vezjo ne sovpadata, v molekuli nastane električni dipol.



Slika 3. Primeri izračunanih molekulskih orbital pri molekuli HCl s pripadajočimi razdaljami med atomi, izraženi v angstromih (Å) [1].

Sodobnejši teoretični pristop nadomesti opis kemijskih vezi z oddajanjem (prejemanjem) elektronov s tvorbo molekulskih orbital. Slednje opiše kot linearno kombinacijo starševskih atomskih orbital, pri čemer sodelujejo pri tvorbi molekulskih orbital pretežno valenčne atomske orbitale s podobnimi vezavnimi energijami. V splošnem velja, da dobimo iz dveh atomskih orbital dve molekulske orbitali, na vsaki od njih sta lahko dva elektrona (z različnim spinom). V osnovnem stanju molekule je zasedena nižje ležeča molekulska orbitala (vezna orbitala), višje ležeča (antivezna) molekulska orbitala pa ostaja nezasedena. V molekuli se rahlo spremenijo tudi tiste starševske valenčne atomske orbitale, ki neposredno ne tvorijo kemijskih vezi. Pod vplivom molekulskega potenciala orbitale iz iste podlupine spremenijo obliko v skladu s simetrijskimi pravili, ki izhajajo iz geometrije molekule. Spremenijo se tudi njihove vezavne energije [3] (slika 3).

Opisani pristop tvorbe kemijskih vezi je osnova kemijskega računstva. Problem iskanja stacionarnih stanj molekule (orbital z minimumom energije) se prevede v iskanje koeficientov v linearni kombinaciji vnaprej pripravljenih baznih funkcij, ki so že prilagojene posameznim atomom (elementom), ki tvorijo molekulo [3].

3 Absorpcija svetlobe

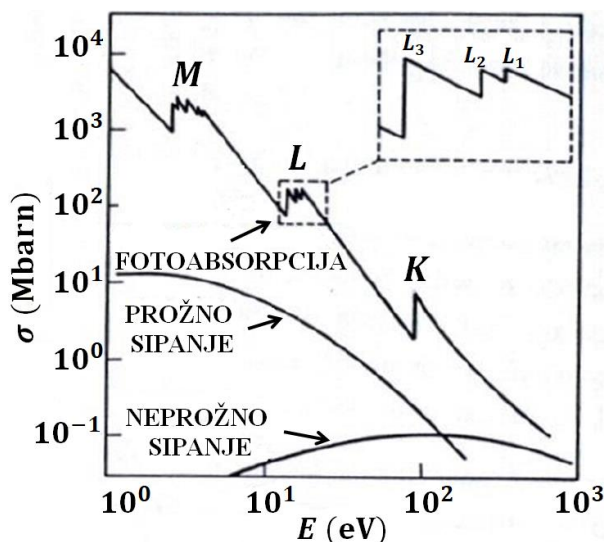
Za vsak atom je značilna karakteristična ionizacijska energija dane lupine. Energija v spektru narašča z vrstnim številom atomov. V splošnem se svetloba v težjih atomih bolje absorbira kot v lahkih, zaradi večjega števila elektronov. Oblika absorpcijskega roba pa je odvisna od izbranega elementa njegove kemijske okolice. V sledečih poglavjih bomo obravnavali kako se svetloba absorbira v atomih in molekulah, rentgenske absorpcijske spektre in spektralne strukture.

3.1 Absorpcija v atomih in molekulah

Svetloba se lahko obnaša kot valovanje ali kot tok delcev. Nekatere pojave v naravi lahko opišemo zgolj z valovno sliko (uklon, lom, interferenca), medtem ko lahko druge opišemo zgolj z delčno sliko (fotoefekt, emisija svetlobe). V delčni sliki svetlobo opišemo z delci (kvanti), ki jih imenujemo fotoni. Fotoni se gibljejo v praznem prostoru s svetlobno hitrostjo $c = 3,0 \cdot 10^8$ m/s. Njihovo energijo (E) opišemo z valovno dolžino (λ) ali frekvenco elektromagnetnega valovanja (ν) in Planckovo konstanto (h):

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}. \quad (1)$$

Svetloba interagira s snovjo preko fotonov. Snov lahko absorbira ali izseva en foton, ne more pa absorbirati ali izsevati polovico fotona. Svetloba lahko sodeluje s snovjo na več načinov (elastično sipanje, neelastično sipanje, tvorba parov). V območju energij fotonov, ki ustrezajo vezavnim energijam notranjih elektronov (rentgenska svetloba), je fotoefekt prevladujoči proces (slika 4).



Slika 4. Sipalni presek (σ) posameznih interakcij svetlobe s snovjo v odvisnosti od energije vpadnih fotonov (E). Prikazani so posamezni absorpcijski robovi M , L (L_3 , L_2 , L_1) in K . Povzeto po [5].

Fotoefekt je proces med fotonom in elektronom v snovi, pri katerem se vsa energija fotona prenese na izhajajoči elektron (fotoelektron). Največja kinetična energija izbitih elektronov je enaka razliki med energijo vpadnega fotona in vezavno energijo elektrona.

Za fotoefekt na notranjih lupinah v atomih je potrebna rentgenska svetloba. V atomu nastane globoka vrzel. Čim globlja je vrzel, tem krajši je življenjski čas vzbujenega stanja. Atom se relaksira s prerazporeditvijo elektronov, tako da vrzel zasedejo elektroni iz višjih lupin. Ob tem atom oddaja elektron in svetlobo.

Pri absorpciji svetlobe preide atom iz osnovnega v vzbujeno stanje. Končno stanje elektrona je lahko vezano (višje ležeča prosta orbitala) ali nevezano (prehod v kontinuum). Absorpcija svetlobe v atomu se zgodi samo pri energijah fotonov, ki ustrezajo razliki energij končnega in začetnega stanja. V skladu z načelom nedoločenosti, zaradi končnega življenjskega časa vzbujenega atoma, ta energija ni ostro določena. Govorimo o naravni širini črt (prehodov). Največje naravne širine ustrezajo vzbujanju elektronov iz podlupine $1s$, zato imajo absorpcijski robovi K najbolj široke spektralne strukture. Na življenjski čas vzbujenega stanja atoma poleg lege vrzeli vpliva še naboj v jedru; atomi z večjim vrstnim številom imajo večje naravne širine in obratno.

Pri absorpciji svetlobe v atomih prevladujejo električni dipolni prehodi. Zaradi ohranitve vrtilne količine so v prostem atomu dovoljeni prehodi, za katere velja $\Delta l = l - l' = \pm 1$, pri čemer sta l in l' obhodni kvantni števili začetnega in končnega stanja elektrona. Tako se elektron iz začetne orbitale s lahko vzbuja na orbitale p , ne more pa preiti na orbitale s ali d , iz začetnih orbital p pa lahko prehaja na orbitale s ali d . Kadar je atom vezan v (izolirano) molekulo, so izbirna pravila odvisna od simetrije molekule. Tako v atomih, kakor v molekulah pa velja, da je verjetnost za absorpcijo tem večja, čim bolj se prekrivata začetna in končna orbitala elektrona.

3.2 Rentgenski absorpcijski spektri

Svetloba z gostoto toka (intenziteto) j_0 vpadne na vzorec snovi. Pri prehodu skozi snov se del vpadne svetlobe absorbira. Izmerimo prepuščeno gostoto svetlobnega toka (j). Delež prepuščene svetlobe j/j_0 je odvisen od debeline plasti (d) in absorpcijskega koeficienta (μ), ki je odvisen od vrste snovi. Pri homogenem vzorcu gostota svetlobnega toka eksponentno pojema z globino kot

$$j = j_0 e^{-\mu d} . \quad (2)$$

Produkt μd imenujemo absorpcijska debelina. Slednja predstavlja vsoto verjetnosti, da atomi posameznega elementa v snovi, ki jih svetloba prestreže na poti skozi vzorec, absorbirajo foton

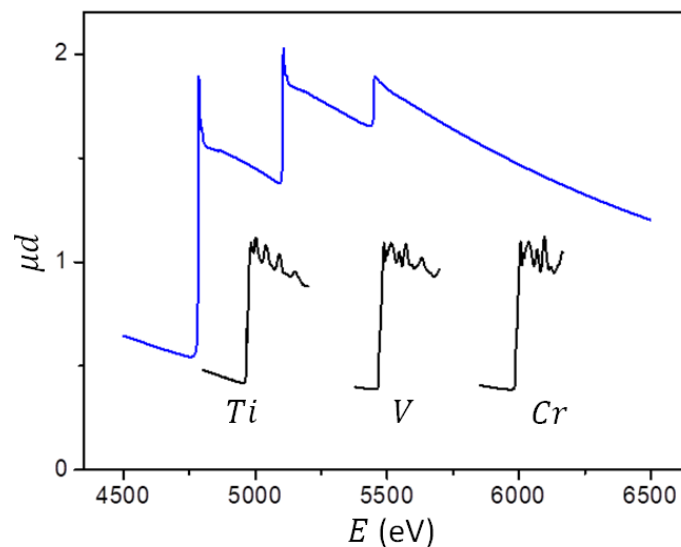
$$\mu d = \sum_i \frac{N_i \sigma_i}{S} , \quad (3)$$

pri čemer je σ_i absorpcijski presek za posamezno vrsto atomov, N_i število atomov na poti curka svetlobe, S pa presek svetlobnega curka. V primeru, ko je snov sestavljena samo iz ene vrste atomov, se v rentgenski spektroskopiji pogosto uporablja masni absorpcijski koeficient (μ/ρ), ki je neodvisen od števila atomov v vzorcu (slika 1).

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A \sigma}{A}, \quad (4)$$

pri čemer je N_A Avogadrova konstanta in A atomska masa elementa.

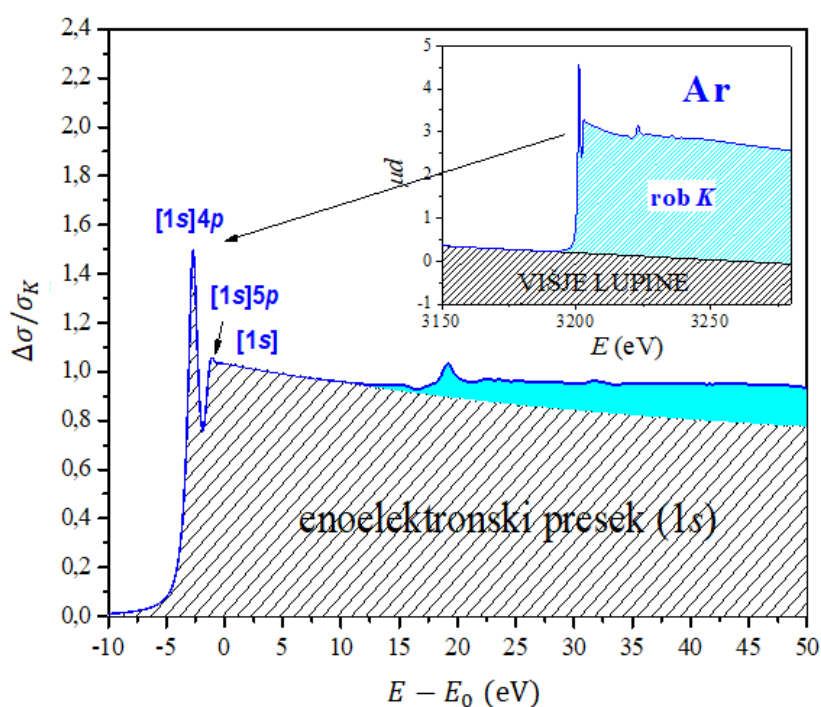
Meritve rentgenskih absorpcijskih spektrov potekajo na merilnih linijah sinhrotronov. Curek monokromatske rentgenske sinhrotronske svetlobe je dovolj močan in kolimiran, gostota fotonov je okrog 10^{10}s^{-1} , kar omogoča (teoretično) zaznavo relativne spremembe absorpcije do 10^{-5} . Za enako kvalitetne spektre bi v laboratoriju z uporabo rentgenske cevi potrebovali neprimerljivo več časa. Ob dovolj veliki koncentraciji tarčnega elementa v merilnem vzorcu se uporablja transmisijski način. Idealna absorpcijska debelina vzorca znaša $\mu d \approx 2$. Pri meritvi v transmisiji se s plinskima ionizacijskima celicama izmeri intenziteta curka pred in po prehodu skozi vzorec. Tretja ionizacijska celica lahko služi za energijsko kalibracijo vpadnega žarka (monokromatorski kristal), z njo se izmeri intenziteta žarka pri prehodu skozi referenčni vzorec z dobro definirano energijo absorpcijskega roba znotraj merilnega energijskega območja (slika 5).



Slika 5. Primer izmerjenega absorpcijskega spektra ksenona na absorpcijskih robovih L (L_3 , L_2 , L_1) skupaj z referenčni spektri kovinskega titana, vanadija in kroma na robu K . Spektri so prikazani kot odvisnost absorpcijske debeline (μd) od energije vpadnih fotonov (E). Pri referenčnih spektrih lahko opazimo strukturni signal EXAFS (nihanje) zaradi njihove kemijske okolice. Povzeto po [17].

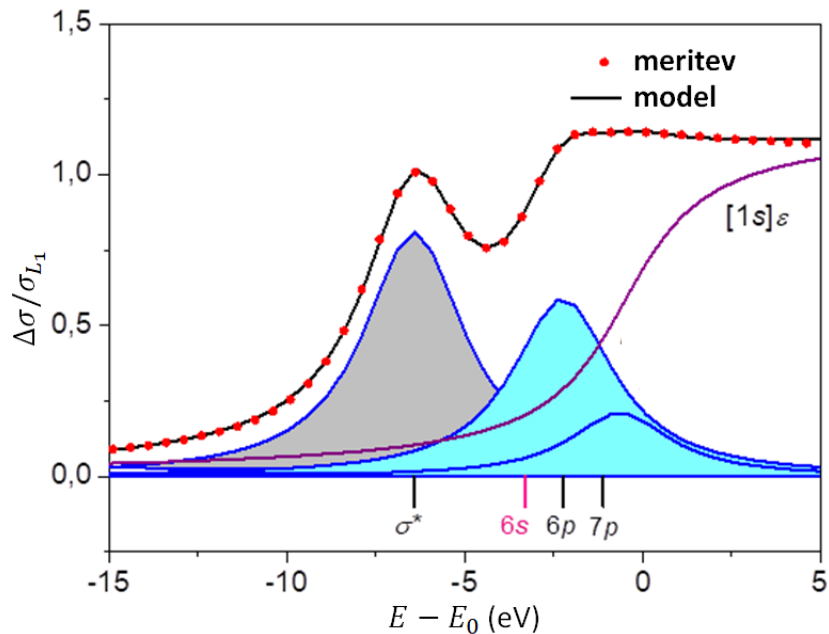
3.1 Spektralne strukture

V analizi izmerjenih absorpcijskih spektrov poskušamo spektre razklopiti na posamezne komponente, ki jih lahko povežemo s prehodi elektronov v atomih izbranega elementa. Običajno nas zanimajo samo relativne spremembe absorpcije zaradi vzbujanja elektronov iz izbrane elektronske podlupine. Prispevke iz višjih lupin v spektrih odstranimo tako, da odštejemo približni potek absorpcije, določen pri energijah pred absorpcijskim robom, nakar spektre raztegnemo ali skrčimo tako, da pri energiji absorpcijskega roba velja $\Delta(\mu d) = \Delta\mu/\mu_{rob} = \Delta\sigma/\sigma_{rob} \approx 1$ (slika 6).

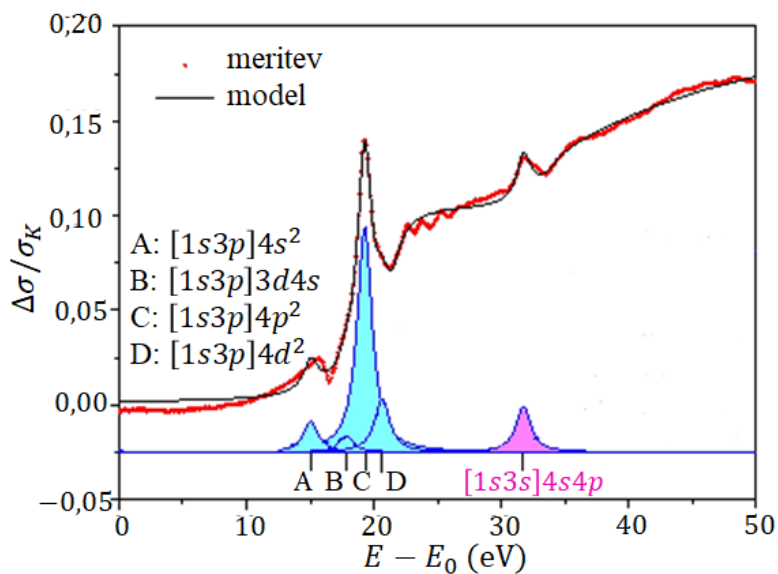


Slika 6. Normiran spekter argona, izmerjenega na absorpcijskem robu K (vstavek), ter prikaz pod-robnih in nad-robnih struktur. Graf prikazuje odvisnost absorpcijskega preseka argona ($\Delta\sigma$) normiranega glede na velikost absorpcijskega preseka na robu K (σ_K) v odvisnosti od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Spremembe absorpcije, povezane z valenčnimi sovzbuditvami, so označene modro. Povzeto po [1].

Spektralne strukture tik pod absorpcijskim robom, na območju nižjih energij, so povezane z eno-elektronskimi prehodi iz podlupine $1s$ na proste molekulske orbitale in na višje ležeče starševske atomske orbitale centralnega atoma, katerim sledijo prehodi v kontinuum (slika 6). Resonančne prehode v vezana stanja modeliramo z Lorentzovo funkcijo, prehod v kontinuum pa s funkcijo arcus tangens (slika 7).



Slika 7. Odvisnost absorpcijskega preseka vodikovega jodida HI ($\Delta\sigma$), normiranega glede na velikost absorpcijskega preseka na robu (σ_{L_1}), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Modeliranje struktur v okolici absorpcijskega roba L_1 , povezanih s prehodi v kontinuum (škrlatna črta), v kvaziatomska stanja (modra) in na molekulske orbitale (siva). Povzeto po [18].



Slika 8. Odvisnost absorpcijskega preseka ($\Delta\sigma$), normiranega glede na velikost absorpcijskega preseka na robu K (σ_K), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Razklopitev valenčnih sovzbuditev gruče $[1s3p]$ za konfiguracije A, B, C in D (modri del spektra iz slike 6) nad absorpcijskim robom K v spektru argona na posamezne MEPE strukture - resonance, skoke in zlome (modro). Prikaz komponente modela za gručo $[1s3s]$ (magenta). Povzeto po [1].

Nad absorpcijskim robom so na gladki eksponentno padajoči eno-elektronski potek absorpcije naložene manjše spremembe absorpcije, povezane s sovzbuditvami dodatnega valenčnega

elektrona, ki jih imenujemo večelektronske vzbuditve MEPE (Multielectron Photoexcitations). Tudi dodatni elektroni lahko prehajajo na vezane orbitale ali v kontinuum. Še dlje od absorpcijskega roba opazimo v spektrih sledi sovzbuditev globljih elektronov. Čim globlje leži dodatni elektron, ter manjša je verjetnost za sovzbuditev in tem manjše so spremembe v absorpcijskem spektru pri energijah prehodov.

Večkratne vzbuditve so posledica medsebojnih interakcij med elektroni, saj se atom na zunanjo motnjo (foton) odzove kot celota. Tako lahko z njihovo analizo neposredno opazujemo učinke elektronskih korelacij. Pri luščenju valenčnih sovzbuditev tik nad absorpcijskim robom je potrebno določiti potek enoelektronskega ozadja, na katerega so naložene MEPE strukture (sliki 6 in 8), medtem ko opazimo pri globljih sovzbuditvah samo manjše spremembe v poteku absorpcije (spremembe naklona). Pri njihovi identifikaciji si v grobem pomagamo z izračunanimi energijami pragov posameznih sovzbuditvenih gruč.

4 Kemijsko računstvo

Ključni korak računanja različnih vrst spektrov je določitev geometrije molekule v osnovnem stanju in tvorba molekulske strukture (orbital). Uporabljene bazne funkcije, ki so računski nadomestek za »prave orbitale« (natančne valovne funkcije), slonijo na osnovnih stanjih atomov in molekul, zato lahko opišejo vzbujena stanja samo v omejenem obsegu.

Večina programskih paketov uporablja za izračun molekulske strukture teorijo gostotnega funkcionala DFT (Density Functional Theory) [3]. Metoda se namesto na valovne funkcije in orbitale osredotoča na elektronsko gostoto ρ . Beseda funkcional se nanaša na dejstvo, da je energija molekule E funkcija elektronske gostote $E[\rho]$, medtem ko je elektronska gostota $\rho[\vec{r}]$ funkcija lege v prostoru \vec{r} (3 koordinate).

Osnovna ideja DFT metode je, da lahko energijo elektronskega sistema izrazimo kot funkcijo elektronske gostote:

$$E[\rho] = E_K + E_{P;e,N} + E_{P;e,e} + E_{XC}[\rho] , \quad (5)$$

kjer E_K predstavlja skupno kinetično energijo elektronov, $E_{P;e,N}$ potencialno energijo med elektronom in jedrom, $E_{P;e,e}$ potencialno energijo med elektronom in $E_{XC}[\rho]$ izmenjalno-korelacijsko energijo, ki vključuje spinske interakcije med elektroni. Glavni vir napak pri DFT izračunih je približek za E_{XC} . Pri lokalnem gostotnem približku LDA (local density approximation) je izmenjalno-korelacijska energija definirana kot:

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} , \quad (6)$$

kjer je $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ izmenjalno-korelacijski potencial na mestu elektrona. Enačba predstavlja zgolj približek, saj pozitivni in negativni naboj nista enakomerno razporejena v molekulah. V

splošnem so izmenjalno-korelacijski potenciali razviti neodvisno od posameznih programskih paketov in, podobno kot izhodiščne bazne funkcije atomskih orbital, prirejeni posameznim elementom. Gostoto osnovnega stanja $\rho(\vec{r})$ izračunamo iz vsote baznih funkcij $\psi_i(\vec{r})$ vseh zasedenih orbital:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 . \quad (7)$$

Gostoto poznamo torej šele takrat, ko imamo podane bazne funkcije vseh zasedenih orbital. Za sistem z N elektroni predstavlja $\rho(\vec{r})$ skupno elektronsko gostoto (gostoto naboja) v določeni točki \vec{r} v prostoru. Za vsako funkcijo $\rho(\vec{r})$ lahko najdemo zgolj eno pripadajočo energijo, z variacijo elektronske gostote v molekuli in njeni okolici pa pridemo do minimuma energije oz. stacionarnega stanja molekule.

Razlog za učinkovitost te metode je relativno preprosto vključevanje elektronskih korelacij. Uporabljamo jo lahko tudi za izračune molekul z več kot sto atomi, metoda omogoča izračune v relativno kratkem času, v splošnem se rezultati precej dobro ujemajo z eksperimentalnimi podatki.

4.1 FDMNES

Programi za izračun molekulskih struktur in z njimi povezanih rentgenskih absorpcijskih spektrov uporabljajo v splošnem različne pristope. Uporabljajo lahko metodo standardnih nastavkov (»basis set method«), ki so lahko lokalizirani (ORCA, Strobe) ali periodični (Quantum Espresso, WIEN2K ...), metodo diskretizacije prostora s temeljem na teoriji gostotnega potenciala (FDMNES) ali pa metodo Greenovih funkcij (FEFF, SPRKKR).

Matematično ozadje programa FDMNES temelji na »ab initio« metodi gostotnega funkcionala in teoriji večkratnega sipanja MST (Multiple Scattering Theory). »Ab initio« metode ne vključujejo eksperimentalnih informacij o molekularnem sistemu, ampak potekajo izračuni neodvisno (od začetka) na osnovi znane geometrije molekule. Teorija večkratnega sipanja uporablja krogelno simetrični potencial (Muffin Tin Approximation) znotraj atomov in konstanten potencial v prostoru med atomi. S krogelno simetričnim potencialom se lahko učinkovito in računsko nezahtevno opiše dovolj velika in urejena atomska struktura.

Kljub temu, da je program FDMNES relativno nov in še nima razvitega uporabniškega vmesnega okolja, ga je moč uporabiti za izračune absorpcijskih spektrov že v osnovni, tj. privzeti obliki. Vključevanje dodatnih parametrov poteka postopoma in je precej nezahtevno. V primeru preprostih molekul hidridov so razdalje med atomi in koti, ki jih tvorijo njihove veznice, dobro definirani. Uporabimo jih za izračun atomskih koordinat, ki predstavljajo vhodne parametre programa [11]. Poleg osnovnih podatkov o vrsti spektra (Molecule) in energijskem razponu (Range) sta pomembna vhodna podatka še polmer potenciala (Radius) in energijski parameter konvolucije (Convolution). S slednjim se izognemo nerealnim spektralnim strukturam, ki so posledica vzbujanj elektronov na zasedene molekulske orbitale. Program ponuja še razpon ostalih možnosti vhodnih podatkov, ki jih pri naših izračunih nismo

potrebovali. Privzeta vrednost energije je v vhodni datoteki izražena v elektronvoltih (eV), polmer in ostale vrednosti dolžine (a , b , c) v Angstromih (Å), vrednosti kotov (alpha, beta, gamma) pa v stopinjah. Na sliki 9 je predstavljen primer vhodne datoteke za molekulo vodikovega jodida (HI) za absorpcijski rob K . Vrednost energijskega razpona smo nastavili na -15 do 100 eV, polmer pa na 4.0 Å.

```
! Main indata file for fdmnes
! Calculation on HI-K using the multiple scattering approach.

Filout
  Sim/Test_stand/HI-K           ! Mesto shrambe in ime datoteke|

Range
-15.  0.1  5.  0.5  20.  1.  40.  2.  60.  4.  100. ! Energijski razpon fotoelektrona (eV),
                                                    začetna energija, korak izračunov

Radius
  4.0                             ! Velikost radija

Green                               ! Uporaba teorije večkratnega sipanja

! Keyword to get an output file (_sd0) with the projection
! of the density of state in the absorbing atom :

Density

Quadrupole                          ! Input distribucija kvadropola

Molecule                            ! Zapis molekulske strukture
  1.61  1.61  1.61  90.  90.  90.    = a, b, c, alpha, beta, gamma
53  0.0  0.0  0.0                    = Z, x, y, z
  1  1.0  0.0  0.0

! Ukaz za izvedbo konvolucije
Convolution

Estart                               ! Začetna energija v spektru
-20.

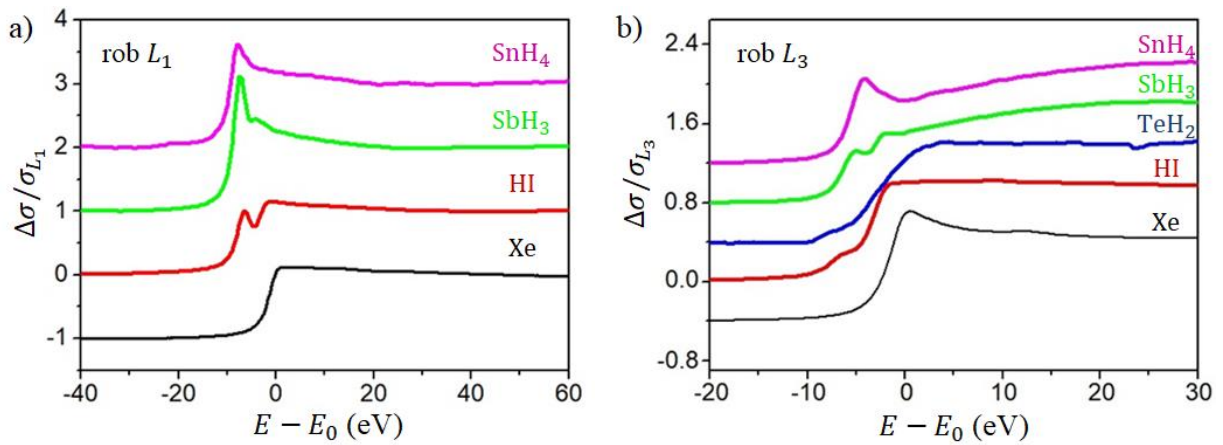
End
```

Slika 9. Vhodna datoteka za izračun absorpcijskega spektra s programom FDMNES. Vstavljeni so podatki za vodikov jodid (HI) na absorpcijskem robu K . Najprej vstavimo podatke o mestu in imenu shrambe datoteke (Filout). Sledijo podatki o energijskem razponu (Range), polmeru (Radius), uporabljeni metodi za izračun (Green), ukaz za izračun gostote stanja (Density), ukaz za izračun pogostosti kvadropolnih tranzicij (Quadrupole), podatki o vrsti spektra (Molecule), ukaz za konvolucijo spektra (Convolution), vrednost začetne energije izračuna (Estart) in ukaz za zaprtje datoteke (End).

5 Rezultati in analiza

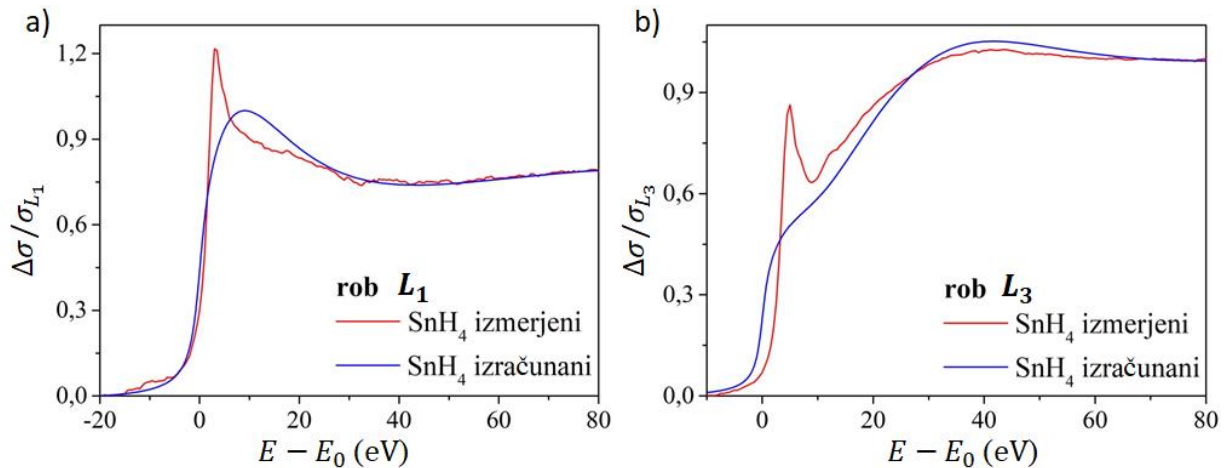
Na sliki 10 sta prikazani izmerjeni zaporedji absorpcijskih spektrov molekul hidridov elementov skupine $5p$ v okolici absorpcijskih robov L_1 in L_3 , dodana sta še spektra

pripadajočega žlahtnega plina Xe [12]. Zaradi različnih simetrij globokih vrzeli (povezanih z orbitalo s in p) nudita obe zaporedji komplementarne informacije o razpoložljivih orbitah in o procesih znotraj atoma, ki spremljajo fotoefekt.

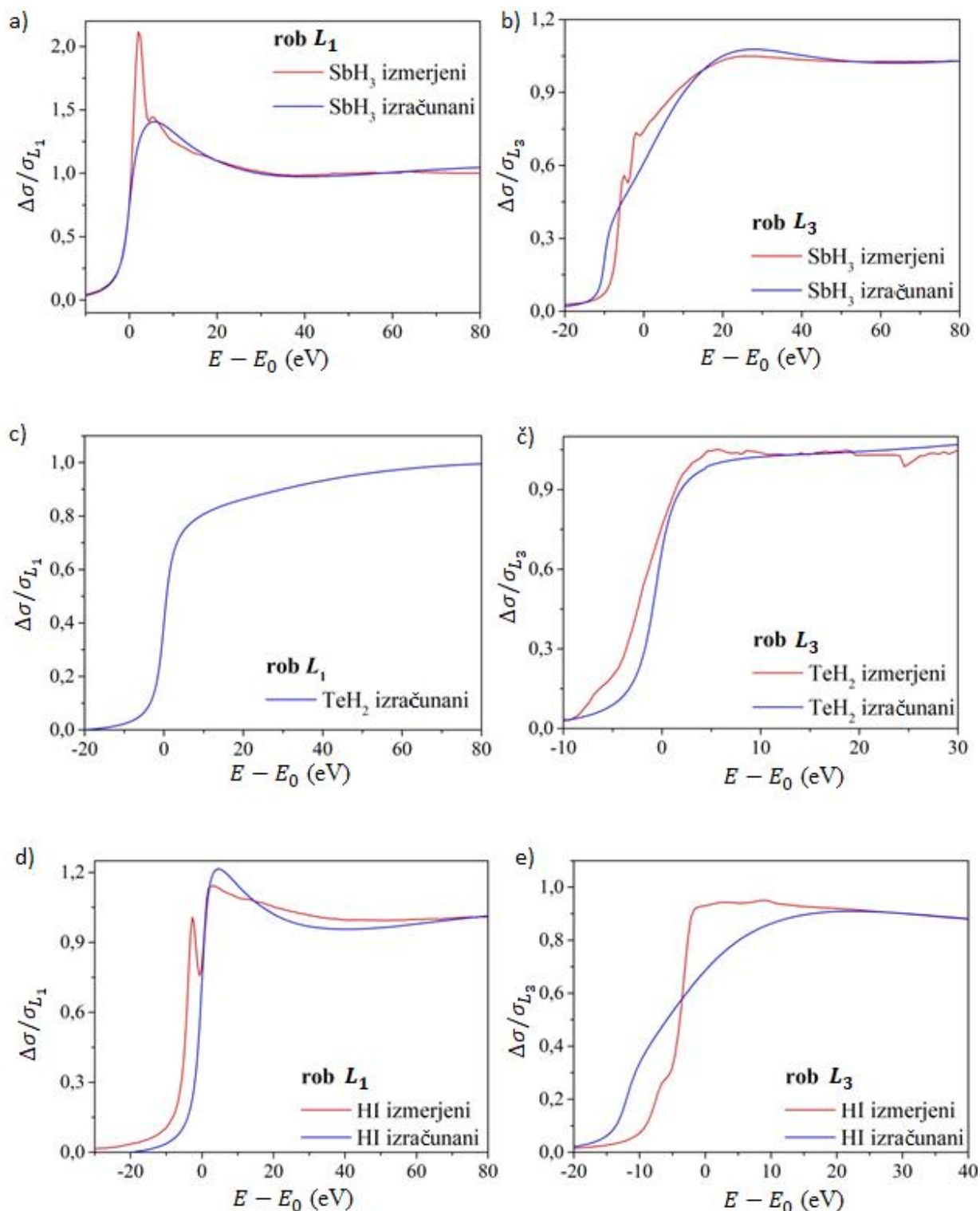


Slika 10. Odvisnost absorpcijskega preseka ($\Delta\sigma$), normiranega glede na vrednost absorpcijskega preseka na danem robu (σ_{L_1} in σ_{L_3}), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Grafa prikazujeta zaporedje spektrov hidridov elementov skupine $5p$ na absorpcijskem robu a) L_1 in b) L_3 skupaj z izmerjenima spektroma Xe. Zaradi preglednosti so spektri medsebojno premaknjeni v navpični smeri. Povzeto po [12].

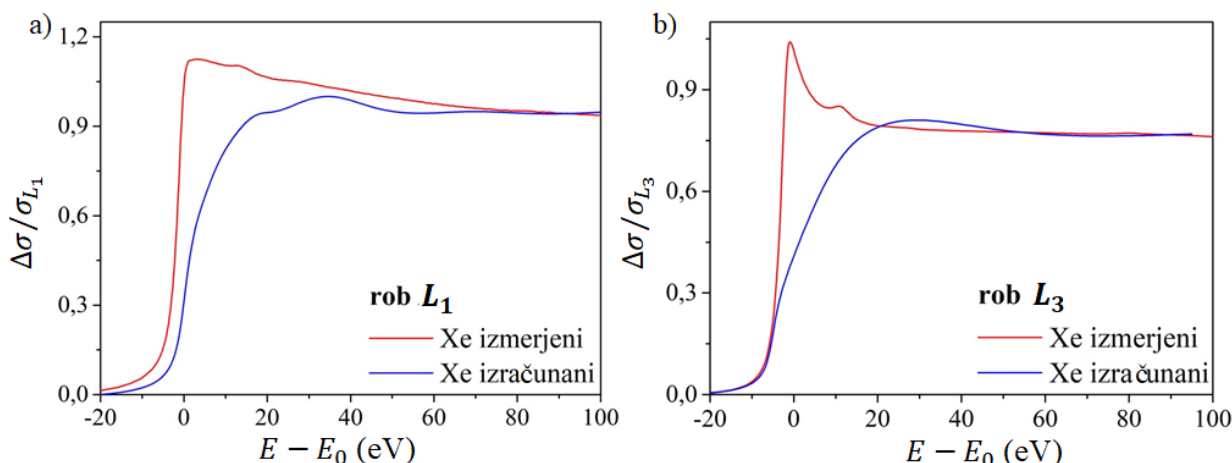
Z uporabo programa FDMNES izračunamo obe zaporedji absorpcijskih spektrov, izračunane in izmerjene spektre paroma primerjamo med seboj (sliki 11 in 12).



Slika 11. Odvisnost absorpcijskega preseka ($\Delta\sigma$), normiranega glede na vrednost absorpcijskega preseka na danem robu (σ_{L_1} in σ_{L_3}), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Primerjava izračunanega in izmerjenega absorpcijskega spektra SnH_4 na absorpcijskem robu a) L_1 in b) L_3 .



Slika 12. Odvisnost absorpcijskega preseka ($\Delta\sigma$), normiranega glede na vrednost absorpcijskega preseka na danem robu (σ_{L_1} in σ_{L_3}), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Primerjava izračunanega in izmerjenega absorpcijskega spektra SbH₃ na absorpcijskem robu a) L_1 in b) L_3 . Izračunani absorpcijski spekter TeH₂ na absorpcijskem robu c) L_1 in primerjava med izračunanim in izmerjenim spektrom na robu č) L_3 . Spekter TeH₂ na robu L_1 še ni bil izmerjen. Primerjava izračunanega in izmerjenega absorpcijskega spektra HI na absorpcijskem robu d) L_1 in e) L_3 .



Slika 13. Odvisnost absorpcijskega preseka ($\Delta\sigma$), normiranega glede na vrednost absorpcijskega preseka na danem robu (σ_{L_1} in σ_{L_3}), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Primerjava izračunanega in izmerjenega [17] absorpcijskega spektra Xe na absorpcijskem robu a) L_1 b) in L_3 .

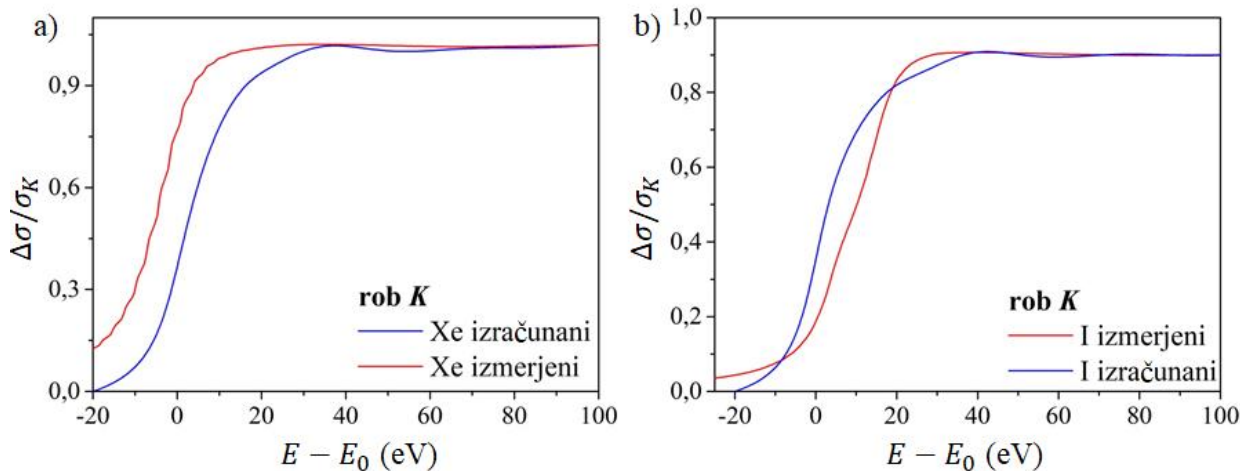
V obeh zaporedjih lahko opazimo podobne strukture in trende. Pričakovano je spektru žlahtnega plina najbolj podoben spekter HI, katerega centralni jodov atom se le za en naboj v jedru in za en elektron razlikuje od atoma Xe. Zaporedje spektrov na robu L_1 je podobno zaporedju spektrov hidridov skupine $3p$ na absorpcijskem robu K (orbitala s) [13], medtem ko je zaporedje spektrov na robu L_3 zaradi drugačne simetrije globoke vrzeli (orbitala p) pričakovano precej drugačna.

Izračunani spektri ne napovejo izmerjenih pod-robni resonanc, medtem ko je potek absorpcije nad robom v večini primerov precej podoben izmerjenim. V splošnem je medsebojno ujemanje izračunanih in izmerjenih spektrov boljše na robovih L_1 in v primeru molekul z večjim številom vodikovih atomov. Tako lahko opazimo na absorpcijskih robovih L_1 pri spektrih SbH_3 in SnH_4 s skoraj krogelno simetrijo molekule in zelo dobro ujemanje vse do energije 80 eV nad absorpcijskim robom.

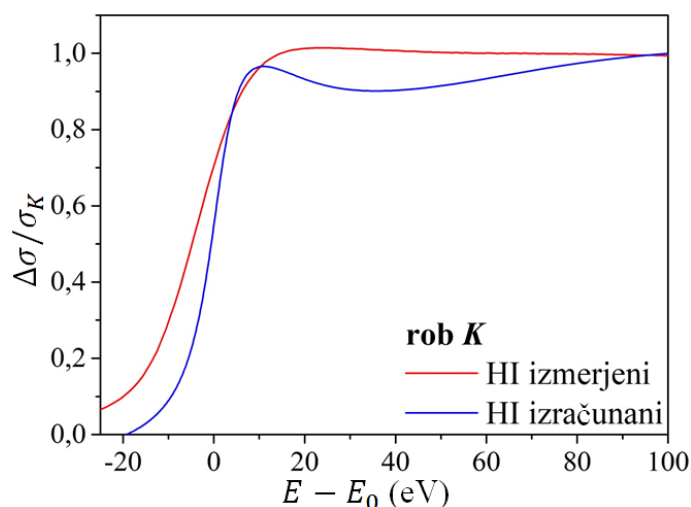
Verjetnost za eno-elektronske prehode na prosto vezane orbitale, ki se v spektrih kažejo kot pod-robne resonance, je določena s simetrijo molekule. Teh resonanc ni bilo mogoče opaziti v izračunanih spektrih, ne glede na uporabljeno vrednost energijskega parametra konvolucije v izračunih. Predpostavljamo, da izračuni s programom FDMNES simetrije molekule ne vključujejo dovolj oz. da se ta zaradi uporabe periodičnega potenciala (vsaj delno) izgubi.

Potek absorpcije nad absorpcijskim robom, kjer prevladujejo prehodi elektrona v kontinuum, je precej neodvisen od simetrije molekule, zato je ujemanje izračunanih in izmerjenih spektrov je boljše. Boljše ujemanje izračunanih spektrov z izmerjenimi na robu L_1 lahko pripišemo krogelni simetriji globoke vrzeli v končnem (vzbujenem) stanju molekule, ki jo je program zmožen boljše aproksimirati. Presenetljivo dobro ujemanje nekaterih izračunanih spektrov z izmerjenimi v širokem področju energij nad absorpcijskim robom kaže na to, da je

program FDMNES zmožen vključiti v izračune tudi sovzбудitvene strukture MEPE ter strukturni signal EXAFS.



Slika 14. Odvisnost absorpcijskega preseka ($\Delta\sigma$), normiranega glede na vrednost absorpcijskega preseka na robu K (σ_K), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Primerjava izračunanega in izmerjenega atomarnega absorpcijskega spektra a) Xe [15] in b) I [16] na absorpcijskem robu K .



Slika 15. Odvisnost absorpcijskega preseka vodikovega jodida HI ($\Delta\sigma$), normiranega glede na vrednost absorpcijskega preseka na robu K (σ_K), od energije vpadnih fotonov (E), podane relativno glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Primerjava izračunanega in izmerjenega [12] absorpcijskega spektra HI na absorpcijskem robu K .

S programom FDMNES smo poskušali izračunati tudi približke za spektre Xe in atomarnega joda. Slednji je že bil izmerjen na absorpcijskem robu K [15]. Ker program omogoča zgolj izračun molekulskih spektrov, smo tvorili dvo-atomne molekule in povečevali razdaljo med (enakima) atomoma, dokler se izračunani spektri niso več občutno spreminjali. Na slikah 13 in 14 primerjamo izračunane spektre z izmerjenimi. Pričakovano so razhajanja med izmerjenimi in izračunanimi atomarnimi spektri večja kot v primeru molekulskih spektrov.

Izračunani spektri vsebujejo v področju nad absorpcijskim robom umetno ustvarjen strukturni signal EXAFS (nihanje absorpcije).

V splošnem velja, da so izmerjeni absorpcijski spektri na robovih L_3 in L_2 pri istem merilnem vzorcu enaki. Spektri na robovi L_1 in K pa so si med seboj podobni, saj opisujejo prehode iz orbital z enako simetrijo. Zaradi občutnih razlik v naravnih širinah spektralnih struktur lahko v izmerjenih spektrih L_1 razločimo nekatere podrobnosti, ki ostajajo pri meritvah na robu K razmazane (zakrite). Za vse molekule iz zaporedja hidridov skupine $5p$ smo izračunali tudi absorpcijske spektre na robovih L_2 in K . Pričakovano ni bilo opaziti (občutnih) razlik s spektri na robovih L_3 in L_1 . Na sliki 15 je prikazana še primerjava med izmerjenim in izračunanim spektrom HI na absorpcijskem robu K . Oba spektra se precej razhajata, kar dokazuje slabšo natančnost programa pri molekulah z manjšim številom vodikovih atomov.

6 Zaključek

V diplomskem seminarju smo obravnavali rentgensko absorpcijsko spektroskopijo. Osredotočili smo se na spektre hidridov skupine $5p$ (SnH_4 , SbH_3 , TeH_2 in HI) in $3p$ na absorpcijskih robovih L_1 in L_3 . S pomočjo programskega paketa FDMNES smo izvedli teoretične izračune spektrov in jih kasneje primerjali z izmerjenimi spektri.

Opazimo, da se spektri dobro ujemajo predvsem na območju nad-robnih struktur in razhajajo na področju pod-robnih struktur. Izračunani spektri ne napovejo izmerjenih pod-robnih resonanc. V splošem opazimo boljše ujemanje izmerjenih in izračunanih spektrov na robovih L_1 in v primeru molekul z večjim številom vodikovih atomov (SbH_3 in SnH_4). Primere si lahko ogledamo na slikah 11 in 12. Analizirali smo tudi približke za spektre Xe in atomarnega joda (sliki 13 in 14). Razhajanja so bistveno večja kot pri molekulskih spektrih, saj smo pri izračunanih spektrih uporabili zgolj približke. Pregledali smo tudi primerjavo izmerjenega in izračunanega absorpcijskega spektra molekule HI na robu K (slika 15), kjer opazimo precejšnja razhajanja.

Ob zahtevnosti eksperimentov in omejenih merilnih časih na raziskovalnih laboratorijih predstavljajo v splošnem kemijski izračuni pomemben segment raziskovalnega dela. Teoretični izračuni se z uporabo sodobnih modelov in povečevanjem računalniških kapacitet hitro izboljšujejo, vendar še zmeraj ne zajamejo vseh procesov. Zato se v nekaterih podrobnostih razhajajo z eksperimentalnimi podatki.

S programom FDMNES, ki uporablja periodičen simetrični potencial in ki je v osnovi namenjen izračunom absorpcijskih spektrov kompleksnejših molekulskih sistemov, smo se s posameznimi izračunanimi spektri molekul hidridov elementov skupine $5p$ precej dobro približali izmerjenim spektrom. Pričakujemo, da bodo izračunani spektri, skupaj s izračuni še v nekaterih drugih programih (ORCA, Feff), v pomoč pri analizi izmerjenih spektrov, predvsem pri luščenju parametrov valenčnih sovzbuditev.

Literatura in viri

- [1] R. Hauko, *Absorpcija rentgenske svetlobe v hidridih elementov skupin 3p in 4 : doktorska disertacija* (FNM UM, Maribor, 2017).
- [2] J. Strnad, *Fizika, 3. del, Posebna teorija relativnosti. Kvantna fizika. Atomi* (DMFA, Ljubljana, 2018).
- [3] P. W. Atkins in R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2011).
- [4] J. Padežnik Gomilšek in R. Hauko, *Zbrana gradiva Fizika, 2. del* (FS UM, Maribor, 2017).
- [5] B. K. Teo, *EXAFS spectroscopy: Basic principles and data analysis* (Springer, New York, 1986).
- [6] J. Padežnik Gomilšek, *Uvod v kvantno mehaniko - prosojnice s predavanj* (FNM UM, Maribor, 2011).
- [7] R. Prešern, A. Kodre, I. Arčon in M. Morowski, *Atomic background and EXAFS of hydrides of Ge, As, Se and Br*, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 279 (2001).
- [8] F. Neese, *The ORCA program system*, *Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [9] C. Froese-Fischer, *General Hartree-Fock program*, *Comput. Phys. Commun.* **43**, 355 (1987).
- [10] Y. Joly, *X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation*, *Phy. Rev. B* **63**, 125120 (2001).
- [11] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th Ed.*, (CRC Press, London, 1998).
- [12] R. Hauko, J. Padežnik Gomilšek, A. Kodre in I. Arčon, *X-ray absorption spectroscopy set-up for unstable gases: A study of 5p hydrides*, *Radiat. Phys. Chem.* **171**, 108743 (2020).
- [13] R. Hauko, J. Padežnik Gomilšek, A. Kodre, I. Arčon in G. Aquilanti, *Edge profiles in K shell photoabsorption spectra of gaseous hydrides of 3p elements and homologues*, *Radiat. Phys. Chem.* **139**, 66 (2017).
- [14] R. Hauko, J. Padežnik Gomilšek, A. Kodre, I. Arčon in G. Aquilanti, *Effects of the molecular potential on coexcitations of valence electrons in the K-shell photoeffect of 3p and 4p elements*, *Phys. Rev. A* **99**, 062501 (2019).
- [15] J. Padežnik Gomilšek, I. Arčon, S. de Pafilis in A. Kodre, *X-ray absorption in atomic iodine in the K-edge region*, *Phys. Rev. A* **79**, 032514 (2009).
- [16] J. Padežnik Gomilšek, A. Kodre, I. Arčon in M. Hribar, *K-edge x-ray absorption spectra of Cs and Xe*, *Phys. Rev. A* **68**, 042505 (2003).

[17] A. Kodre, J. Padežnik Gomilšek, I. Arčon in G. Aquilanti, *X-ray atomic absorption of cesium and xenon in the L-edge region*, Phys. Rev. A **82**, 022513 (2010).

[18] R. Hauko, J. Padežnik Gomilšek, A. Kodre in I. Arčon, *X-ray absorption spectroscopy of (3,4,5)p element hydrides*, prispevek na konferenci XAFS 2021 Virtual.