

RENTGENSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA IN TEORETIČNI IZRAČUNI SPEKTROV

ROBERT HAUKO¹ IN MARGERITA FELICIJAN²

¹Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru

²Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Univerza v Mariboru

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

V članku opisemo osnovne značilnosti rentgenske absorpcijske spektroskopije. Zanimajo nas absorpcijski spektri preprostih molekul in v kemijsko okolico nevezanih atomov v energijskem območju vezavnih energij notranjih elektronov. Takšni spektri so vir osnovnih podatkov o atomih in ponujajo test teoretičnih modelov atoma, predvsem elektronskih korelacij. V članku prikažemo doseg programa FDMNES, ki je eden od novejših programov za izračun absorpcijskih spektrov, utemeljen na teoriji gostotnega funkcionala (DFT). Eksperimentalni podatki, ki jih uporabimo za primerjavo, so izmerjeni spektri hidridov elementov skupine 5p (SnH_4 , SbH_3 , TeH_2 in HI) na absorpcijskih robovih L . Te spektre je na sinhrotronih Elettra (Trst) in DESY (Hamburg) nedavno izmerila raziskovalna skupina, katere član je tudi soavtor članka.

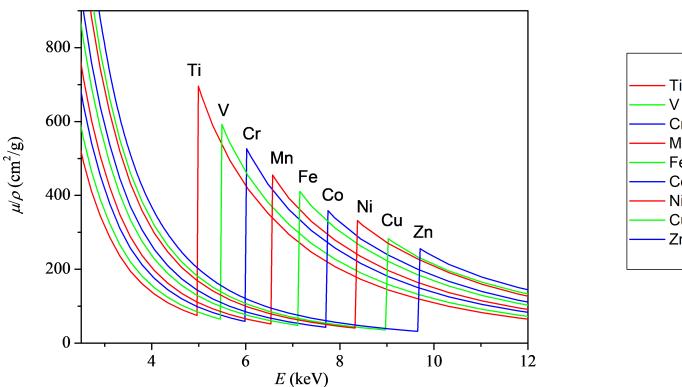
X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY AND THEORETICAL CALCULATIONS

In this article we describe the basic characteristics of X-ray absorption spectroscopy. We are interested in absorption spectra of simple molecules and free atoms in the energy range of ionisation energies of core electrons. Free atom spectra are a source of basic atomic data and a stringent test of theoretical models of atom, especially electron correlations. In this article we test the capabilities of FDMNES, one of the modern programmes for calculation of absorption spectra, based on density functional theory (DFT). The experimental data for comparison are L -edge spectra of hydrides of 5p elements (SnH_4 , SbH_3 , TeH_2 and HI). These spectra were recently measured at the Elettra (Trieste) and DESY (Hamburg) synchrotrons by a research group that includes the co-author of this article.

Uvod

Rentgenski absorpcijski spektri so vir osnovnih podatkov o atomu, hkrati ponujajo test različnih teoretičnih modelov, na katerih slonijo kemijski izračuni. Prevladujoči proces interakcije fotona s snovjo v tem področju je fotoefekt. Na splošno velja, da je absorpcija rentgenske svetlobe v snovi monotono padajoča funkcija energije vpadnih fotonov na širokih energijskih intervalih. Izjema so skokoviti porasti absorpcije pri energijah, ki ustrezajo vezavnim energijam elektronov iz posameznih podlupin v atomih snovi – govorimo o absorpcijskih robovih. Najvišje energije absorpcijskih robov so značilnost posameznega elementa, pri večini elementov se nahajajo v območju rentgenske svetlobe in ustrezajo vezavnim energijam elektronov v

notranjih lupinah atoma (slika 1). Podrobnosti v poteku absorpcije v okoli absorpcijskih robov nudijo vpogled v relaksacijske procese v atomu ob nastanku globokih vrzeli, sklopitev elektronskih konfiguracij in usklajeno gibanje elektronov znotraj atoma – elektronske korelacije.



Slika 1. Poenostavljeni prikaz absorpcijskih spektrov (masni absorpcijski koeficient μ/ρ v odvisnosti od energije E vpadnih fotonov) v okoli absorpcijskih robov zaporednih elementov. Prikazani so robovi K , ki ustrezajo fotoefektu na najmočneje vezanih elektronih v atomih. Povzeto po [13].

Kemijska oklica, v katero so vezani atomi, vpliva na obliko absorpcijskega roba zaradi sisanja izhajajočega fotoelektrona na sosednjih atomih, z energijo vpadnih fotonov se verjetnost za absorpcijo še dodatno spreminja. V izmerjenih spektrih vezanih atomov opazimo nad absorpcijskim robom oscilacije absorpcije: govorimo o struktturnem signalu EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Moč signala je odvisna od povprečnega števila in vrste sosednjih atomov izbranega tarčnega elementa v merjenem vzorcu, kar lahko izkoristimo za določevanje kemijske strukture vzorca [16]. Na splošno te oscilacije preglasijo male učinke elektronskih korelacij. Slednje lahko opazujemo le na vzorcu čistih atomov [10].

Priprave atomarnih vzorcev za sinhrotronske meritve rentgenskih absorpcijskih spektrov so zelo zahtevne. Poleg žlahtnih plinov (He, Ne, Ar, Kr, Xe), ki so naravno enoatomni in so najbolj raziskani, so bili do sedaj izmerjeni atomarni spektri samo še pri peščici hlapljivih kovin (Rb, K, Zn, Cs, Cd). Eksperimenti so potekali pri visokih temperaturah, za vsak posamezni proučevani element je bilo treba posebej razviti absorpcijsko celico, v kateri se nahaja vzorec merjene kovinske pare z dovolj veliko gostoto [10]. Pri tem je bilo nujno zagotoviti obe osnovni funkciji meritne celice: tesnjenje in prepustnost okenc za žarek rentgenske svetlobe.

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 središčni atom povezan z nekaj vodikovimi atomi, odvisno od valence. Preprosta kemijska vez med središčnim in vodikovim atomom ne spremeni bistveno potenciala proučevanega atoma, izhajajoči fotoelektronski val pa se na luhkih vodikovih atomih samo šibko siplje. Strukturni signal EXAFS ima preprosto obliko in ne sega daleč čez rob, s precejšnjo zanesljivostjo ga lahko modeliramo in pri analizi odstranimo iz izmerjenih spektrov. Meritve na vzorcih hidridov potekajo pri sobni temperaturi, priprava absorpcijskih celic in izvedba meritov pa sta kljub dodatnim varnostnim zahtevam zaradi strupenosti plinov in njihove nestabilnosti, lažje izvedljiva kot pri atomarnih vzorcih [4].

Elektronske korelacije razberemo iz podrobnosti v odvisnosti verjetnosti absorpcije od energije vpadnih fotonov, predvsem blizu pragov za izbitje dveh ali več elektronov iz atoma z enim fotonom. Zanesljivost analize teh majhnih sprememb lahko izboljšamo s primerjavo izmerjenih spektrov sorodnih elementov. Z analizo spektrov zaporednih elementov iz periodnega sistema, ki se razlikujejo zgolj za en zunanjji elektron in en naboј 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. Z analizo spektrov homolognih elementov iz periodnega sistema proučujemo učinke 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 dopoljujejo: že najbolj preprosti izračuni relativnih energij in intenzitet posameznih struktur v spektrih olajšajo njihovo identifikacijo, hkrati pa izmerjeni parametri dopoljujejo in nadgrajujejo teoretične modele in pripomorejo k razumevanju procesov v atomu. Področje kemijskega računstva se ob skokovitem naraščanju računalniških kapacetet in ustreznih prosto dostopnih programov nenehno povečuje in je vedno bolj zanesljivo ter lahko že zelo dobro razloži eksperiment.

Pred kratkim so bili na sinhrotonih Elettra (Trst, Italija) in Desy (Hamburg, Nemčija) prvič izmerjeni rentgenski absorpcijski spektri hidridov elementov skupine $5p$ kositra, antimona, telurja in joda: SnH_4 , SbH_3 , TeH_2 in HI [4] na absorpcijskih robovih K in L . Z meritvami se nadgrajujejo podatki prej izmerjenih absorpcijskih spektrov hidridov elementov iz skupine $3p$ (PH_3 , H_2S , HCl) in $4p$ (GeH_4 , AsH_3 , SeH_2 , HBr) [14, 5, 6] na absorpcijskem robu K . Član raziskovalne skupine, ki se ukvarja z meritvami in analizami naštetih spektrov, je tudi soavtor tega članka.

Namen članka je predstaviti osnovne značilnosti rentgenske absorpcijske spektroskopije in doseg različnih teoretičnih izračunov absorpcijskih spektrov. Pri hidridih skupine $3p$ in $4p$ smo za analizo struktur v neposredni okolini absorpcijskega roba K uporabili teoretične izračune, narejene s programskim paketom ORCA [12]. Izkazalo se je, da lahko z izračunanimi parametri precej dobro ponazorimo oblike izmerjenih spektrov v ozkem energijskem območju absorpcijskega roba. Izračunov poteka absorpcije v območju energij nad robom ta program ni omogočil. Tudi drugi uporabljeni programi so v tem energijskem območju relativno slabo sledili izmerjenim spektrom [15].

Z novim, prosto dostopnim programskim paketom FDMNES [9], razščemo ujemanje izračunanih absorpcijskih spektrov hidridov skupine $5p$ z izmerjenimi spektri v območju energij nad absorpcijskimi robovi L . Poleg testa programa bodo lahko izračuni v pomoč pri zahtevnem določanju absorpcijskih energij in presekov iz izmerjenih spektrov. Predstavljeno raziskavo je opravila soavtorica tega članka v okviru diplomskega seminarja ob zaključku prve stopnje študija fizike [2].

V teoretičnem kvantno-mehanskem uvodu članka opišemo elektronska stanja v atomu in molekuli ter interakcijo fotonov s snovjo. Sledi opis rentgenske absorpcijske spektroskopije s poudarkom na analizi spektrov. Skupaj z osnovami kemijskega računstva prikažemo v nadaljevanju izračunane modelske (ORCA) in teoretične spektre (FDMNES) in jih primerjamo z izmerjenimi.

Atomi in molekule

Elektronska stanja v atomu

Najpreprostejši atom je vodik. Elektronska stanja obravnavamo tako, da rešimo Schrödingerjevo enačbo za stacionarno stanje v treh dimenzijah:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (1)$$

pri čemer je $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \sim 0,995 m_e$ reducirana masa atoma, $V = V(r)$ potencialna energija elektrona v polju jedra in E polna (lastna) energija elektrona. Rešitev enačbe, stacionarno valovno funkcijo ψ , dobimo z nastavkom $\psi = R_{nl}Y_{lm_l}$, ki je produkt radialnega dela R_{nl} in krogelne funkcije Y_{lm_l} . Zaradi lastne vrtilne količine (spina) elektrona razširimo stacionarno valovno funkcijo še s spinskim delom χ_{ms} , ki ni odvisen od koordinat, dobimo $\psi = R_{nl}Y_{lm_l}\chi_{ms}$.

Valovna funkcija elektrona v vodikovem atomu je določena s kvantnimi števili. Glavno kvantno število n je povezano z vezavno energijo elektrona

in določa lupino, na kateri se nahaja elektron, zavzame lahko vrednosti $n = 1, 2, 3, \dots$. Velja $E = -13,6 \text{ eV}/n^2$. Obhodno kvantno število l je povezano z velikostjo obhodne vrtilne količine in skupaj z glavnim kvantnim številom določa elektronsko podlupino, zavzame lahko vrednosti $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Obhodno magnetno kvantno število m_l je povezano s komponento obhodne vrtilne količine v izbrani smeri, zavzame lahko vrednosti $m_l = -l, (-l+1), \dots, (l-1), l$. Velikost spina elektrona določa spinsko kvantno število $s = 1/2$, komponento spina v izbrani smeri pa spinsko magnetno kvantno število $m_s = \pm 1/2$. S seštevanjem (sklopitvijo) obhodne in spinske vrtilne količine dobimo polno vrtilno količino. Za kvantno število polne vrtilne količine j velja $j = l \pm 1/2$, ko $l \neq 0$ in $j = 1/2$ za $l = 0$. Ustrezno magnetno kvantno število polne vrtilne količine m_j lahko zavzame vrednosti $m_j = -j, (-j+1), \dots, (j-1), j$. Kvantno stanje elektrona v atomu je natanko določeno z vrednostjo štirih kvantnih števil (n, l, m_l, m_s) ali z (n, l, j, m_j) .

Atom z Z elektroni je za $Z > 1$ problem več delcev, ki ga ne moremo rešiti analitično, zato uporabljamo približke. V približku golega jedra zanemarimo potencialno energijo elektronov v polju drugih elektronov. Valovna funkcija atoma je produkt Z enoelektronskih valovnih funkcij:

$$\psi_{\alpha\beta\dots\zeta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_z) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\dots\psi_\zeta(Z),$$

pri čemer so enoelektronske valovne funkcije enake oblike kot pri vodikovem atomu in z $\alpha, \beta, \dots, \zeta$ označimo nabore štirih kvantnih števil za posamezna enoelektronska stanja. Lastna energija atoma je vsota energij posameznih elektronov:

$$E_{\alpha\beta\dots\zeta} = E_\alpha + E_\beta + \dots + E_\zeta,$$

pri čemer so enoelektronske lastne energije enake $E = Z^2 \cdot (-13,6 \text{ eV})/n^2$. Z naraščanjem naboja v jedru preidejo vezavne energije notranjih elektronov v področje rentgenske svetlobe.

Elektron v atomu lahko zasede enoelektronsko stanje, ki se vsaj po enem izmed štirih kvantnih števil razlikuje od drugih zasedenih enoelektronskih stanj. Paulijevi izključitveni načelo skupaj z nerazločljivostjo elektronov narekuje uporabo valovne funkcije, ki je antisimetrična na zamenjavo delcev. Sestavimo jo iz produktov enoelektronskih funkcij v obliki Slaterjeve determinante kot

$$[\psi_{\alpha\beta\dots\zeta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_z)]_{antisim} = Z!^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \dots & \psi_\alpha(Z) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\beta(Z) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_\zeta(1) & \psi_\zeta(2) & \dots & \psi_\zeta(Z) \end{vmatrix}.$$

V približku krogelno simetričnega povprečnega polja upoštevamo pri polni energiji atoma še skupno potencialno energijo elektronov v električnem polju drugih elektronov, s tem postanejo enoelektronske lastne energije odvisne tudi od obhodnega kvantnega števila l .

Iz približka povprečnega polja elektrona izhaja Hartree-Fockov (HF) iterativni računski postopek, ki da rezultate, primerljive z eksperimentalnimi podatki [3]. Iz začetne determinante enoelektronskih funkcij z zaporednimi izračuni povprečnega električnega polja in reševanjem Schrödingerjevih enačb z dodano potencialno energijo elektrona v tem polju pridemo do rešitve, ki se z nadaljnji koraki več ne spreminja, govorimo o samouskljenem polju (SCF – self consistent field).

Enoelektronsko stanje v atomu običajno zaznamujemo z glavnim kvantnim številom n , spektroskopskim simbolom za obhodno kvantno število $s(l=0)$, $p(l=1)$, $d(l=2)$ ali $f(l=3)$ itd. in s kvantnim številom polne vrtilne količine j , ko $l \neq 0$. Tako si sledijo po vrsti stanja $1s$, $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3s$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ itd., torej nlj . V rentgenski spektroskopiji označimo ustrezne elektronske podlupine s K , L_1 , L_2 , L_3 , M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 itd. Elektroni iz podlupine $1s$ so v atomu najmočneje vezani, pripadajoči absorpcijski rob K pa leži pri največji energiji fotonov.

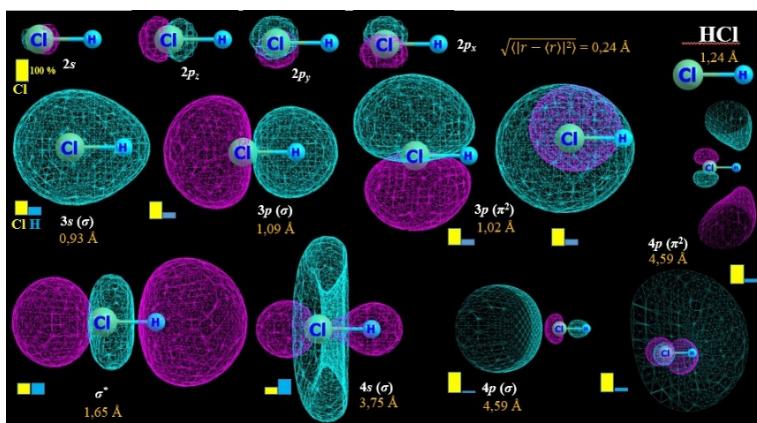
Elektronska konfiguracija predstavlja razporeditev elektronov v atomu po podlupinah, v osnovnem stanju atoma zasedejo elektroni energijsko najnižja razpoložljiva stanja. Elektroni iz iste podlupine imajo podobne vezavne energije. Z valenčnimi elektroni iz zunanje podlupine, ki so najmanj vezani na atomske jedre, tvorijo atomi kemijske vezi in se povezujejo v molekule.

Molekulske orbitale

V primerjavi z atomom je stacionarna Schrödingerjeva enačba molekule precej bolj kompleksna. Operator polne energije, ki predstavlja levo stran enačbe (1), je v tem primeru sestavljen iz kinetične energije vseh jeder in elektronov ter iz potencialne energije elektronov v polju jeder, potencialne energije elektronov v polju drugih elektronov in potencialne energije jeder v polju drugih jeder. Skupna molekulska valovna funkcija $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ je funkcija koordinat vseh jeder \mathbf{R} in koordinat vseh elektronov \mathbf{r} . Izkaže se, da se lahko zapiše kot linearna kombinacija elektronskih valovnih funkcij $\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, pri čemer imajo jedrne (nihajne) valovne funkcije vlogo ekspanzijskih koeficientov. V Born-Oppenheimerjevem približku zapišemo ločeni Schrödingerjevi enačbi za elektrone in za jedro [1]. Rešitev elektronskega dela so elektronske valovne funkcije, $\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ s pripadajočimi elektronskimi energijami $E_i(\mathbf{R})$, ki so funkcije leg atomskih jeder. Te energije imajo vlogo potenciala v Schrödingerjevi enačbi za atomska jedra, iz katere izračunamo

polne energije molekulskega kvantnega sistema.

Sodobnejši teoretični pristop tako nadomesti opis nastanka kemijskih vezi z oddajanjem in prejemanjem elektronov s tvorbo molekulskih orbital. Slednje opiše kot linearno kombinacijo starševskih enoelektronskih valovnih funkcij (atomske orbital), pri čemer sestavljajo molekulsko orbitalo pretežno valovne funkcije valenčnih elektronov s podobnimi vezavnimi energijami. Na splošno velja, da dobimo iz dveh atomskih orbital dve molekulski orbitali, na vsaki od njih sta lahko dva elektrona (z različnim spinom). V osnovnem stanju molekule je zasedena nižje ležeča molekulská orbitala (vezna orbitala), višje ležeča (antivezna) molekulská orbitala pa ostaja nezasedena. V molekuli se rahlo spremenijo tudi valenčne atomske orbitale, katerih elektroni 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, tudi njihove vezavne energije niso več popolnoma enake [1] (slika 2).



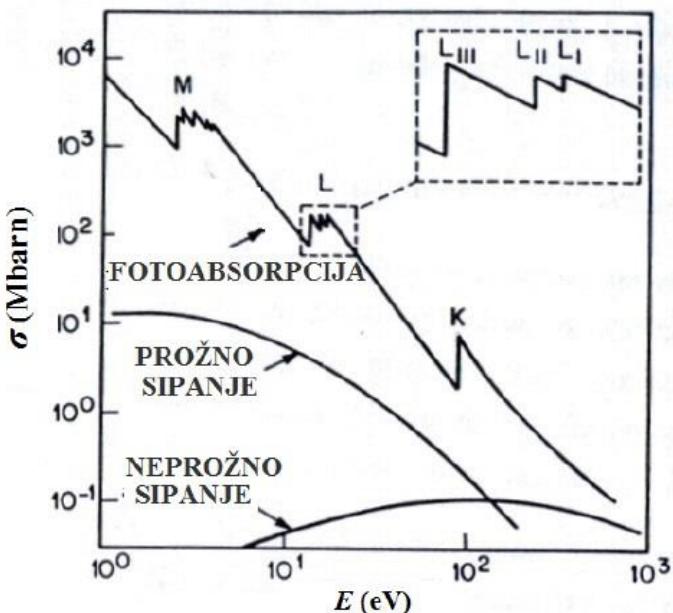
Slika 2. Primeri (izračunanih) molekulskih orbital pri molekuli HCl. Povzeto po [7].

Absorpcija svetlobe

Absorpcija v atomih in molekulah

V območju energij fotonov, ki ustrezajo vezavnim energijam notranjih elektronov (rentgenska svetloba), je fotoefekt prevladujoči proces med svetobo in atomom (slika 3).

Pri fotoefektu na notranjih lupinah v atomih nastane globoka vrzel. Čim bolj je bil vzbujeni ali izbiti elektron vezan, tem krajši je življenjski čas vzbujenega stanja atoma. Atom se relaksira s prerazporeditvijo elektronov,



Slika 3. Intenzivnost posameznih procesov med svetlobo in snovjo v odvisnosti od energije vpadnih fotonov. Povzeto po [16].

vrzel tako zasedejo elektroni iz višjih lupin, ob tem atom oddaja elektrone in svetlobo.

Pri absorpciji svetlobe preide atom iz osnovnega v vzbujeno stanje. Vzbujeni elektron je lahko vezan (višje ležeča prosta orbitala) ali nevezan (prehod v kontinuum). Razlika energij končnega in začetnega stanja atoma, vključno s kinetično energijo izhajajočega elektrona, ustreza energiji absorbiranega fotona. Zaradi končnega življenskega časa vzbujenega atoma ta energija ni ostro določena, ampak je v skladu z načelom nedoločenosti rahlo razmazana. Govorimo o naravni širini črt (prehodov). Največje naravne širine ustrezajo vzbujanju elektronov iz podlupine $1s$, absorpcijski robovi K imajo zato najbolj široke spektralne strukture.

Pri absorpciji svetlobe v atomih prevladujejo električni dipolni prehodi. V dipolnem približku so zaradi ohranitve vrtilne količine 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 (izolirani) molekuli, so izbirna pravila odvisna od simetrije molekule. Tako v atomih kot v molekulah pa velja, da je verjetnost za absorpcijo tem večja, čim bolj se prekrivata začetna in končna orbitala elektrona.

Rentgenski absorpcijski spektri

Svetloba z gostoto toka (intenziteto) j_0 vpade na vzorec snovi. Pri prehodu skozi snov se del vpadne svetlobe absorbira. Izmerimo prepuščeno gostoto svetlobnega toka j . Delež prepuščene svetlobe 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

$$j = j_0 e^{-\mu d}.$$

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

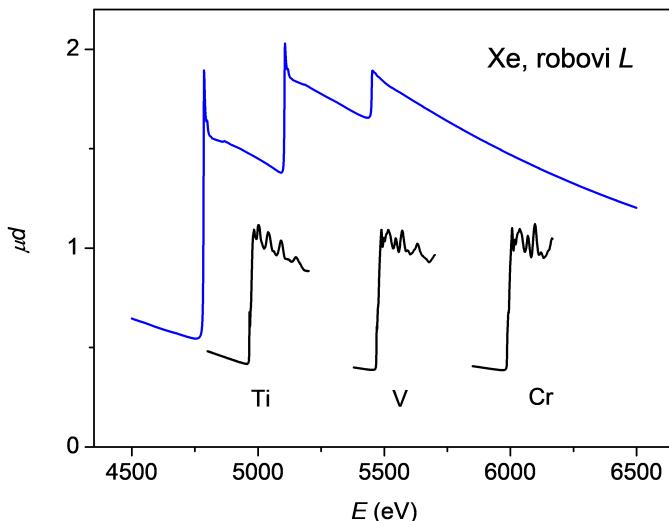
$$\mu d = \sum_i \frac{N_i \sigma_i}{S},$$

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).

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A \sigma}{A},$$

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

Meritve rentgenskih absorpcijskih spektrov potekajo na merilnih linijah sinhrotronov in z rentgenskimi aparati (slika na naslovnicu). Žarek monokromatske rentgenske sinhrotronske svetlobe je dovolj močan in kolimiran, gostota fotonov je okrog $10^{10}/\text{s}$, kar teoretično omogoča zaznavo relativne spremembe absorpcije do 10^{-5} . Ob dovolj veliki koncentraciji tarčnega elementa v merilnem vzorcu se uporablja transmisjski način, idealna absorpcijska debelina vzorca znaša $\mu d \approx 2$. Pri meritvi v transmisiji se s plinskima ionizacijskima celicama izmeri intenziteta žarka pred prehodom skozi vzorec in po njem; tretja ionizacijska celica lahko služi za energijsko kalibracijo vpadnega žarka, z njo se izmeri intenziteta žarka pri prehodu skozi referenčni vzorec (kovinska folija) z dobro definirano energijo absorpcijskega roba znotraj merilnega energijskega območja (slika 4).



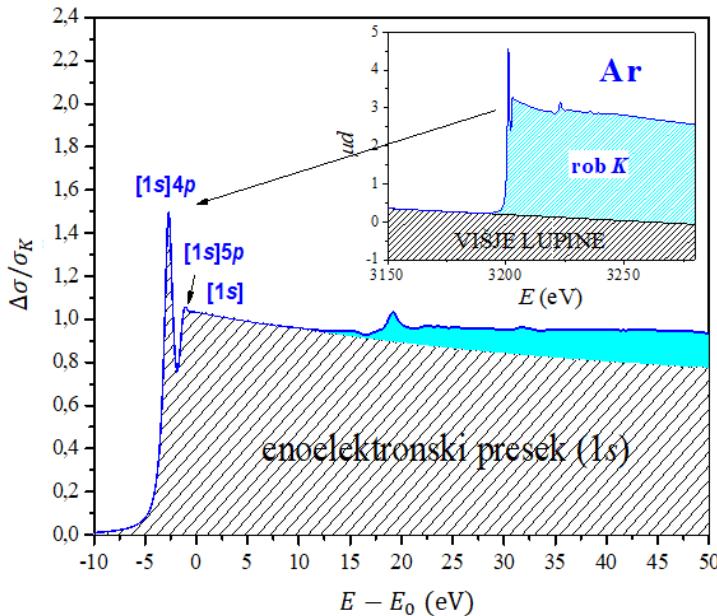
Slika 4. Primer izmerjenega absorpcijskega spektra ksenona na absorpcijskih robovih L (L_3 , L_2 , L_1) skupaj z referenčni spektri kovinskega titana, vanadija in kroma na robu K . Slednji so poljubno premaknjeni v navpični smeri, v njih lahko opazimo strukturni signal EXAFS (nihanje) zaradi kemijske okolice. Povzeto po [11].

Spektralne strukture

V analizi izmerjenih absorpcijskih spektrrov poskušamo spektre razklopiti na posamezne komponente, ki jih lahko povežemo s prehodi elektronov v atomih izbranega elementa (interakcijski kanali). 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 (skrčimo) tako, da na skoku velja $\Delta(\mu d) \approx 1$ (slika 5).

Spektralne strukture tik pod absorpcijskim robom (nižje energije) so povezane z enoelektronskimi prehodi iz podlupine $1s$ na proste (atomske ali molekulske) orbitale in s prehodi v kontinuum (slika 5). Prehodi v vezana stanja (resonance) potekajo samo v ozkem energijskem območju, prehodi v kontinuum pa pri vseh energijah nad pragom za ionizacijo. Resonančne prehode v vezana stanja tako modeliramo z Lorentzovo funkcijo, prehode v kontinuum pa s funkcijo \arctan (slika 6).

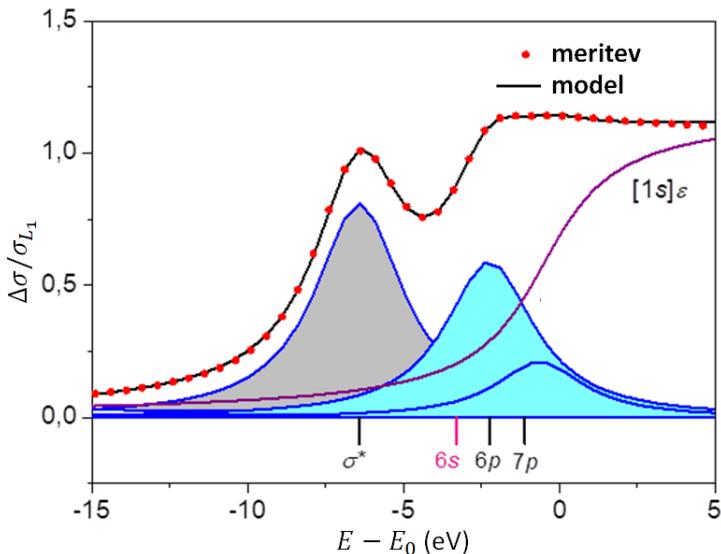
Nad absorpcijskim robom so na gladki padajoči »enoelektronski« potek absorpcije naložene manjše spremembe absorpcije, povezane s sovzbu-



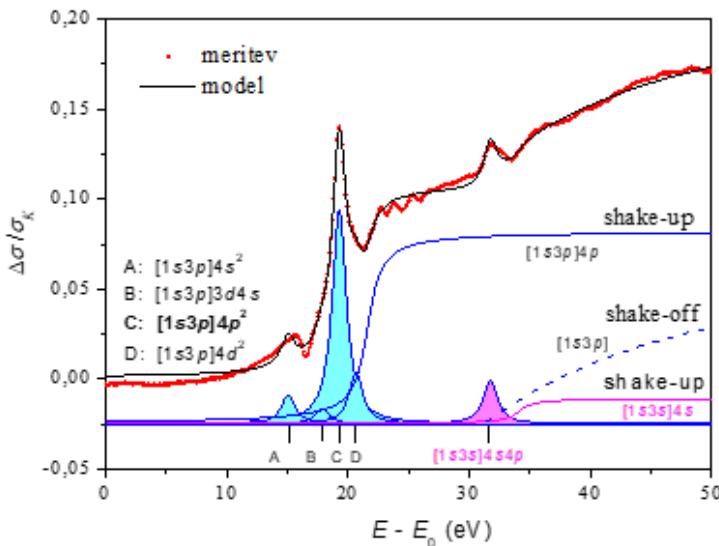
Slika 5. Normirane spektra argona, izmerjenega na absorpcijskem robu K (vstavek), ter prikaz pod-robnih in nad-robnih struktur. Spremembe absorpcije, povezane z valenčnimi sovzbuditvami, so označene modro. Povzeto po [7].

ditvami dodatnega valenčnega elektrona – 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, tem 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 zunanjemu motnju (foton) odzove kot celota. Tako lahko z njihovo analizo neposredno opazujemo učinke elektronskih korelacij. Pri luşčenju valenčnih sovzbuditev tik nad absorpcijskim robom je treba določiti potek enoenolektronskega ozadja, na katerega so naložene strukture MEPE (slika 5, 7), 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 [3].



Slika 6. Modeliranje struktur v okolici absorpcijskega roba L_1 v spektru vodikovega jodida (HI). Povzeto po [8].



Slika 7. Razklopitev valenčnih sovzbuditev gruče $[1s3p]$ (modri del spektra iz slike 5) nad absorpcijskim robom K v spektru argona na posamezne MEPE strukture – rezonance, skoke in zlome. Povzeto po [7].

Kemijsko računstvo

Ključni korak računanja različnih vrst spektrov je določitev geometrije molekule v osnovnem stanju in tvorba molekulske strukture (orbital). Večina programskih paketov uporablja za to teorijo gostotnega funkcionala DFT (Density Functional Theory) [1]. Metoda se namesto na valovne funkcije in orbitale osredotoča na elektronsko gostoto. Energija molekule je funkcija elektronske gostote $E[\rho]$, medtem ko je elektronska gostota funkcija lege v prostoru $\rho[r]$.

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

$$E[\rho] = E_K + E_{P;e,N} + E_{P;e,e} + EXC[\rho]$$

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

$$EXC = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} [\rho(r)] dr,$$

kjer je $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ izmenjalno-korelacijski potencial na mestu elektrona. Enačba predstavlja zgolj približek, saj pozitivni in negativni naboji nista uniformno razporejena v molekulah. Izmenjalno-korelacijski potenciali so prizadeleni posameznim elementom in niso vezani na uporabo v določenem programskem paketu. Gostoto osnovnega stanja $\rho(r)$ izračunamo iz vsote vseh zasedenih orbital $\Psi_i(r)$,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2.$$

Za sistem z N elektroni predstavlja $\rho(r)$ skupno elektronsko gostoto v določeni točki r v prostoru. Vsaki funkciji $\rho(r)$ ustreza zgolj en nabor eksponentnih koeficientov v valovni funkciji celotne molekule in s tem ena pripadajoča energija. Z variacijo elektronske gostote v molekuli in njeni okolici pridemo do minimuma energije oz. stacionarnega stanja molekule.

Razlog za učinkovitost te metode je relativno preprosto vključevanje elektronskih korelacijskih, samo računanje pa je manj zahtevno. Uporabljamo jo lahko tudi za izračune molekul z več kot sto atomi, metoda omogoča izračune

v relativno kratkem času, na splošno se rezultati precej dobro ujemajo z eksperimentalnimi podatki.

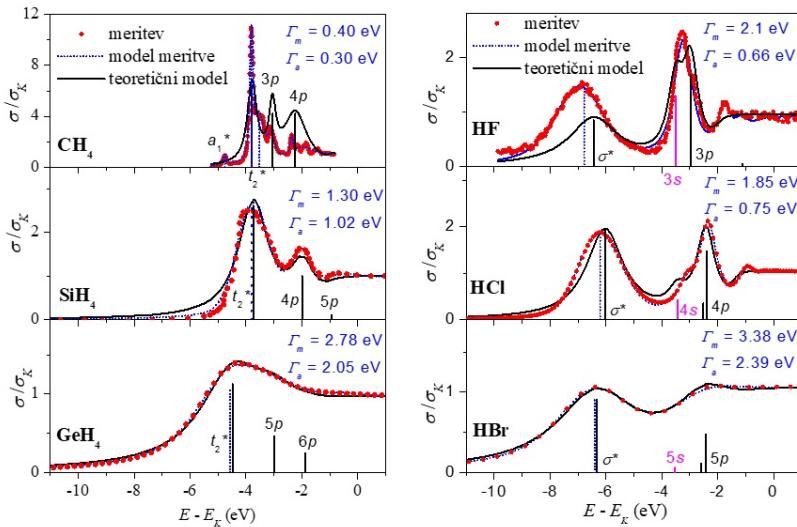
V programih za izračun molekulskih struktur prevladuje uporaba standardnih nastavkov (»basis set method«), kjer z vnaprej pripravljenimi baznimi funkcijami, ki so že razvite za posamezne atome, nadomestimo eksaktne valovne funkcije. Reševanje Schrödingerjeve enačbe in iskanje eksaktne valovne funkcije se tako prenese na iskanje ustreznih koeficientov baznih funkcij. Te so lahko lokalizirane (ORCA, Strobe) ali periodične (Quantum Espresso, WIEN2K). Drugačen pristop predstavlja uporaba teorije večkratnega sisanja MST (Multiple Scattering Theory), kjer istočasno na samo-usklajeni način računamo elektronsko strukturo in absorpcijske spektre (FEFF9/10, FDMNES). Izračunane elektronske strukture temeljijo več ali manj na osnovnem stanju molekule, čim boljši opis in vključitev vzbujenih stanj pa je skupen izziv vseh teoretičnih pristopov k računanju spektrov.

V nadaljevanju pokažemo rezultate »ab initio« programov ORCA in FDMNES za računanje absorpcijskih spektrov. Te metode ne vključujejo eksperimentalnih informacij o molekularnem sistemu, ampak potekajo izračuni neodvisno (od začetka) na osnovi znane geometrije molekule.

ORCA

Na sliki 8 so prikazani modelski spektri hidridov elementov skupine $2p$ - $4p$ v območju pod absorpcijskim robom K za dve skupini homolognih spektrov z enako simetrijo molekule: sferično (CH_4 , SiH_4 , GeH_4) in linearno (HF , HCl , HBr) [5]. Spektri temeljijo na izračunanih relativnih verjetnostih in relativnih energijah za prehode elektrona iz notranje lupine $1s$ na nezasedene orbitale s programskega paketoma ORCA [12], v teoretični model je vgrajen še prehod v kontinuum. Modelske spektri so bili prilagojeni izmerjenim takoj, da so bile izračunane ostre strukture razmazane, prilagoditev pa je vključevala tudi enotni premik struktur za posamezni spekter po energijski skali. Opazimo lahko dobro ujemanje med modelskimi in izmerjenimi spektri pri vseh hidridih, enako velja tudi za preostali dve simetriji molekul z dvema (H_2O , H_2S , SeH_2) oz. tremi (NH_3 , PH_3 , AsH_3) vodikovimi atomi.

Kot smo že omenili, pa je treba za luščenje valenčnih sovzbuditev iz izmerjenih absorpcijskih spektrov določiti potek »enoenolektronskega« ozadja, na katerega so naložene strukture MEPE (slika 5, 7). Tega neposredno iz izračunanih parametrov s programskega paketoma ORCA ni bilo mogoče narediti, zato je bila določitev eksponentnega padanja absorpcije v območju energij tik nad robovi v primeru analize izmerjenih spektrov hidridov skupin $3p$ - $4p$ več ali manj arbitarna. Pri tem smo se oprli na dobro analizirane spektre pripadajočih žlahtnih plinov (Ar in Kr) ter nekatere objavljene teo-



Slika 8. Izmerjeni absorpcijski robovi (rdeče) skupaj z najboljšo modelirano prilagoditveno funkcijo (modro) in teoretičnim modelskim spektrom, dobljenim iz izračunov s programskim paketom ORCA (črno) za dve skupini homolognih spektrov z enako simetrijo molekul: krogelno (levo) in linearno (desno). Teoretične verjetnosti prehodov, uporabljeni v modelskem spektru, so prikazane z navpičnimi črtami pri energijah pragov. Povzeto po [5].

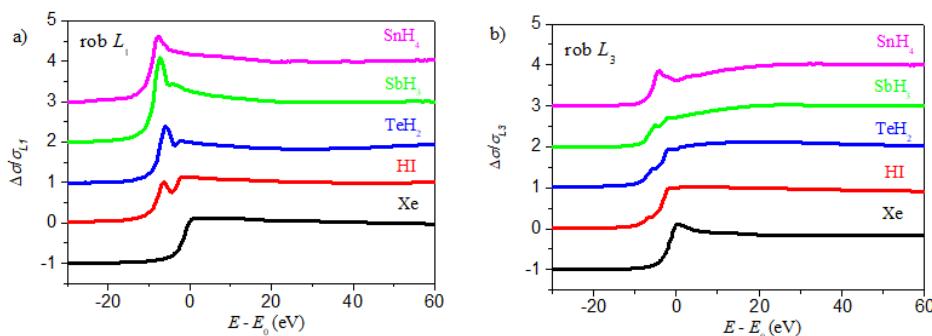
retične izračune in na izračune s programom FEFF9 [6]. Za analizo MEPE so tako koristne kakršnekoli dodatne informacije o absorpciji v energijskem območju nad robom oz. dodatni teoretični izračuni spektrov v tem območju.

FDMNES

Matematično ozadje programa FDMNES (Finite Difference Method Near Edge Structure) temelji na diskretizaciji prostora in metodi gostotnega funkcionala z lokalnim izmenjalno-korelacijskim potencialom, ki vključuje tudi relativistične interakcije spin-obhod. Program uporablja dve različni samousklajeni računski tehniki. Z metodo končnih razlik, po kateri je dobil ime, računamo vrednosti valovnih funkcij v mrežnih točkah in nismo vezani na uporabo in obliko vnaprej definiranega potenciala. Pri tem odvode iz Schrödingerjeve enačbe nadomestimo z razlikami vrednosti na sosednjih točkah na mreži, diferencialne enačbe pa prevedemo v sisteme linearnih enačb. Druga tehnika uporablja teorijo večkratnega sipanja in sferno simetrični potencial (Muffin Tin Approximation) znotraj atomov ter konstanten potencial v prostoru med atomi. Druga tehnika je manj natančna od prve,

a relativno hitra in učinkovita ter primerna za izračune na osebnih računalnikih. Z njo lahko na računsko nezahteven način opišemo tudi veliko in urejeno atomsko strukturo [9].

Čeprav je program FDMNES relativno nov in še nima razvitega uporabniškega vmesnega okolja, pa ga je moč uporabiti za izračune absorpcijskih spektrov že v osnovni (tekstovni) 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, znani iz literature [17], uporabimo jih za izračun atomskih koordinat, ki predstavljajo vhodne parametre programa. Poleg osnovnih podatkov o vrsti spektra in energijskem razponu sta pomembna vhodna podatka še konvergenčni radij in energijski parameter konvolucije. Prvi predstavlja mejo izračunavanja elektronske strukture okrog centralnega atoma, z drugim pa se izognemo nerealnim spektralnim strukturam, ki so posledica vzbujanj elektronov na zasedene molekulske orbitale.

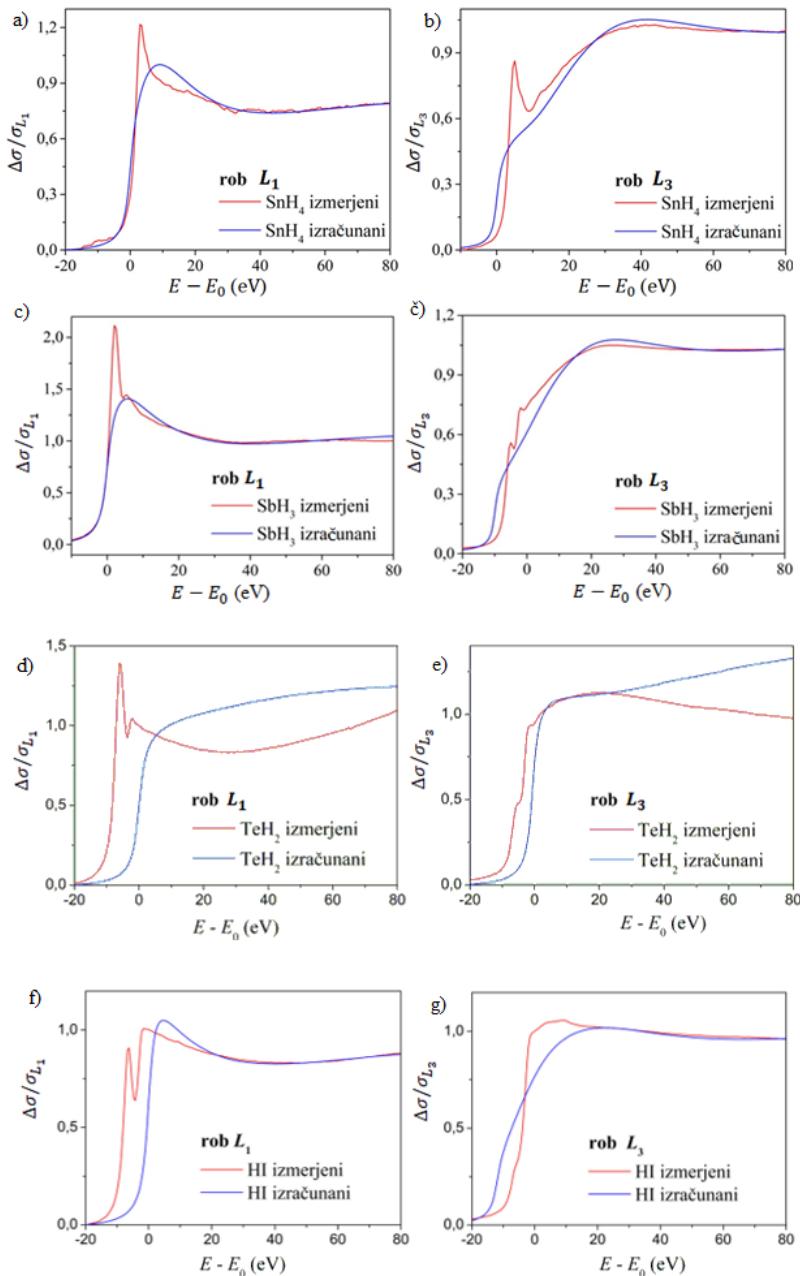


Slika 9. Izmerjeni zaporedji spektrov hidridov elementov skupine 5p na absorpcijskem robu L_1 (levo) in L_3 (desno) skupaj z izmerjenima spektromi Xe. Uporabljena je relativna energijska skala glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Zaradi preglednosti so spektri medsebojno premaknjeni v navpični smeri.

Na sliki 9 sta prikazani izmerjeni zaporedji absorpcijskih spektrov molekul hidridov elementov skupine 5p v okolini absorpcijskih robov L_1 in L_3 , dodana sta še atomarna spektra pripadajočega žlahtnega plina Xe [11]. Zaradi različnih simetrij globoke vrzeli (s, p) nudita obe zaporedji komplementarne informacije o razpoložljivih orbitah in o procesih znotraj atoma, ki spremljajo fotoefekt.

V obeh zaporedjih lahko opazimo razvoj sorodnih struktur in trendov. Z izjemo pod-robnih resonanc je v obeh zaporedjih 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

Rentgenska absorpcijska spektroskopija in teoretični izračuni spektrov



Slika 10. Primerjava izračunanih in izmerjenih absorpcijskih spektrov hidridov skupine 5p na absorpcijskih robovih L_1 (a,c,d,f) in L_3 (b,č,e,g).

robu K (orbitala s) [5], medtem ko je zaporedje spektrov na robu L_3 zaradi drugačne simetrije globoke vrzeli (orbitala p) pričakovano precej drugačno.

S programom FDMNES smo izračunali obe zaporedji absorpcijskih spektrov in jih paroma primerjali z izmerjenimi (slika 10). Izračunani spektri ne ponovijo izmerjenih pod-robnih resonanc, medtem ko je potek absorpcije v območju od 20 eV do 80 eV nad robom z izjemo TeH_2 precej podoben izmerjenim. Kriterij ujemanja izračunanih spektrov z izmerjenimi predstavlja tako potek absorpcije v območju nad absorpcijskim skokom, kjer bomo v nadaljnji analizi iz izmerjenih spektrov luščili parametre valenčnih sovzбудitev MEPE.

Verjetnost za enoelektronske prehode na prosto vezane orbitale, ki se v spektrih kažejo kot pod-robne resonance, narekuje simetrija molekule. Za razliko od modelskih spektrov, izračunanih s programom ORCA (slika 8), FDMNES teh resonanc ne izračuna pravilno. Ker program FDMNES v območju energij pod robom vključuje v spektrih tudi prehode na zasedene orbitale, smo v prvih izračunih opazili ostre in visoke resonance. Teh artefaktov smo se znebili z vključitvijo konvolucije znotraj programa, s tem pa smo izgubili (razmazali) tudi dejanske pod-robne resonance, ki ustrezajo prehodom na proste orbitale. Poleg tega 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, v katerem prevladujejo prehodi elektrona v kontinuum, je bolj kot od simetrije molekule odvisen od simetrije globoke vrzeli (s ali p). Dobro ujemanje izračunanih spektrov z izmerjenimi na obeh robovih (L_1 , L_3) kaže na to, da je program zmožen enako dobro aproksimirati obe simetriji globoke vrzeli v končnem (vzbujenem) stanju molekule. Majhna razhajanja v območju relativnih energij do približno 30 eV nad robom lahko pripisemo (tudi) signalu EXAFS, ki ni vključen v izračunih spektrov. Ta signal z večanjem relativnih energij zamre, njegova amplituda pa je odvisna od števila vodikovih atomov in se vzdolž zaporedja zmanjšuje. Presenetljivo dobro ujemanje izračunanih spektrov z izmerjenimi v intervalu relativnih energij [30 eV, 80 eV] nad absorpcijskim robom pa kaže na to, da je program FDMNES (vsaj delno) zmožen vključiti v izračune tudi sovzbuditvene strukture MEPE.

Izračunani spektri s programom FDMNES bodo med analizo in luščenjem parametrov MEPE v pomoč pri dodatnih korekcijah naklona izmerjenih spektrov TeH_2 . Zaradi majhnega kemijskega pridelka in močno nestabilnega vzorca je bilo treba za meritve absorpcijskih spektrov TeH_2 razviti daljšo, modulno zgrajeno absorpcijsko celico, ter prilagoditi sintezo in način vnosa vzorca v celico. Kljub vsem naporom se je med meritvami koncentracija vzorca (zvezno) spremenjala, kar je vplivalo na naklon izmerjenih spektrov.

Izračunanih absorpcijskih spektrov na robovih L_2 in K nismo prikazali, saj pričakovano ni bilo opaziti občutnih razlik s spektri na robovih L_3 in L_1 . Na splošno velja, da so izmerjeni absorpcijski spektri na robovih L_3 in L_2 pri istem merilnem vzorcu enaki, spektri na robovih 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 spektri na robovih L razločimo nekatere podrobnosti, ki ostajajo pri meritvah na robu K razmazane (zakrite).

Zaključek

Teoretični izračuni se z uporabo sodobnih modelov in povečevanjem računalniških kapacitet hitro izboljšujejo, vendar še zmeraj ne zajamejo vseh procesov, in se zato v nekaterih podrobnostih razhajajo z rezultati eksperimentov. 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 z izračuni še v nekaterih drugih programih (ORCA, FEFF), v pomoč pri analizi izmerjenih spektrov, predvsem pri luščenju parametrov valenčnih sovzbuditev.

LITERATURA

- [1] P. W. Atkins in R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, PWA, Oxford, 2011.
- [2] M. Felicijan, Teoretični izračuni rentgenskih absorpcijskih spektrov: diplomski seminar na študijskem programu 1. stopnje Fizika, FNM UM, Maribor, 2021.
- [3] C. Froese-Fischer, *Compu. Phys. Commun.* **43** (1987), 355.
- [4] R. Hauko et al, *Radiat. Phys. Chem.* **171** (2020), 108743.
- [5] R. Hauko et al, *Radiat. Phys. Chem.* **139** (2017), 66.
- [6] R. Hauko et al, *Phys. Rev. A* **99** (2019), 062501.
- [7] R. Hauko, *Absorpcija rentgenske svetlobe v hidridih elementov skupin 3p in 4p*, doktorska disertacija, FNM UM, Maribor, 2017.
- [8] R. Hauko et al, *X-ray absorption spectroscopy of (3,4,5)p element hydrides*, prispevek na konferenci XAFS 2021 Virtual.
- [9] Y. Joly, *Phy. Rev. B* **63** (2001), 125120.
- [10] A. Kodre, I. Arčon, J. Padežnik Gomilšek, *8.1 Photoexcitation processes in atoms & 3.23 Gases, International Tables for Crystallography, Vol. I.*, 2018.
- [11] A. Kodre et al, *Phys. Rev. A* **82** (2010), 022513.
- [12] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2** (2012), 73.
- [13] J. Padežnik Gomilšek, *TMF-prosojnice s predavanj*, Fakulteta za strojništvo Univerze v Mariboru, 2011.
- [14] R. Prešern, A. Kodre, I. Arčon in M. Morowski, *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001), 279.
- [15] J. J. Rehr et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010), 5503.
- [16] B. K. Teo, *EXAFS spectroscopy: Basic principles and data analysis*, Springer-Verlag, New York, 1986.
- [17] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Ed., CRC Press, London, 1998.